

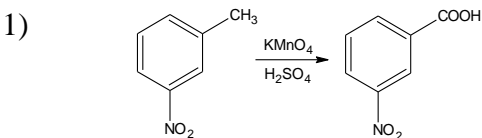
11 класс

Задача 1. В состав природного соединения X, напоминающего по своим свойствам вещество, получаемое взаимодействием м-нитротолуола с перманганатом калия в кислой среде, и содержащего кислород и азот, входит 58,54 % углерода, при этом соединение является довольно часто встречающимся витамином. Известен способ синтеза вещества X в одну стадию из вещества Y, получаемого из каменноугольной смолы. Интересной особенностью вещества X является возможность термического разложения с образованием вещества Z. Соединение Z легко образует комплекс с оксидом переходного элемента VI группы периодической системы Менделеева, используемый в органической химии как мягкий окислительный реагент для спиртов и альдегидов.

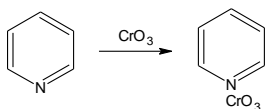
1. Определите соединения X, Y, Z и приведите уравнения всех реакций. Как можно получить X из Y?
2. Изобразите две возможные структуры, получающиеся при взаимодействии соединения X с йодметаном.
3. Какие названия носят X и Z?
4. Какой объём раствора с массовой долей гидроксида натрия 25 % ($\rho = 1,2739 \text{ г/см}^3$) понадобится для полной нейтрализации углекислого газа, выделяющегося при сгорании 1 г вещества X?

Решение:

1.

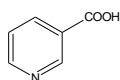
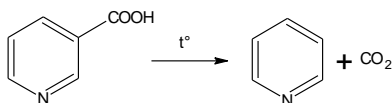


2)

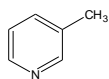
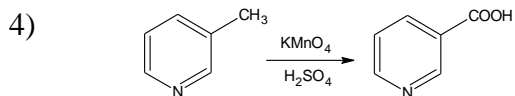


- соединение Z

3)

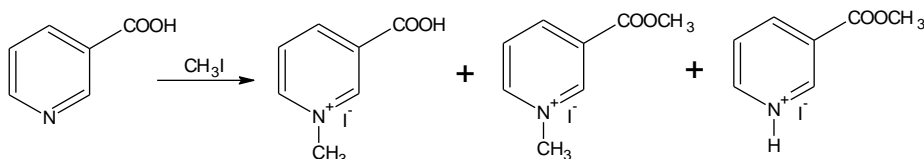


- соединение X



- соединение Y

2.



3. X – никотиновая кислота, Z – пиридин

4.

Дано:

Решение:

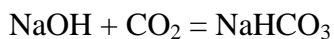
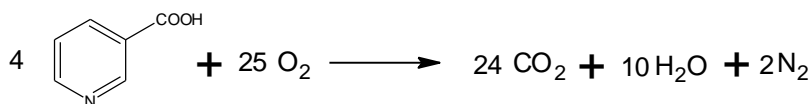
$$m_{\text{(никотиновой кислоты)}} = 1 \text{ г} \quad 1)$$

$$\omega_{\text{(NaOH)}} = 25 \%$$

$$\rho_{\text{(р-ра)}} = 1,2739 \text{ г/см}^3$$

Найти:

$$V_{\text{(р-ра)}} = ?$$



$$2) v_{\text{(никотиновой кислоты)}} = 1 \text{ г} / 123 \text{ г/моль} = 0,0081 \text{ моль}$$

$$3) v_{\text{(CO}_2\text{)}} = v_{\text{(никотиновой кислоты)}} * 24/4 = 0,0081 * 24/4 = 0,0488 \text{ моль}$$

$$4) v_{\text{(CO}_2\text{)}} = v_{\text{(NaOH)}} = 0,0488 \text{ моль}$$

$$5) m_{\text{(NaOH)}} = v_{\text{(NaOH)}} * M_{\text{г(NaOH)}} = 0,0488 \text{ моль} * 40 \text{ г/моль} = 1,95 \text{ г}$$

$$6) m_{(p-pa)} = m_{(NaOH)} / \omega_{(NaOH)} * 100\% = 1,95 \text{ г} / 0,25 = 7,8 \text{ г}$$

$$7) V_{(p-pa)} = m_{(p-pa)} / \rho_{(p-pa)} = 7,8 \text{ г} / 7,2739 \text{ г/см}^3 = 6,13 \text{ мл.}$$

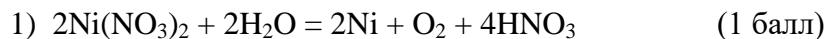
Ответ: 6,13 мл

Критерии оценивания:

| | |
|--|---|
| Определение X | 2 балла |
| Определение Y | 1 балл |
| Определение Z | 2 балла |
| Реакция превращения м-нитротолуола | 1 балл |
| Реакция образования комплексного соединения пиридина | 1 балл |
| Реакция Y→X | 1 балл |
| Реакция X→Z | 1 балл |
| Определение продуктов взаимодействия с метилиодидом | По 1 баллу за соединение (но не более 2) |
| Название соединений X и Z | По 1 баллу за соединение (но не более 2) |
| Решение задачи | 1 балл за правильное составление химического уравнения и 1 балл за правильное решение |
| Итого | 15 баллов |

Задача 2. При электролизе 366 г 25%-ного раствора нитрата никеля(II) масса катода увеличилась на 11,8 г. Рассчитайте массовые доли веществ в растворе после окончания электролиза. (10 баллов)

Решение:



2) Найти количество вещества известных веществ (1 балл):

$$v_{\text{исх.}}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = (366 \cdot 0,25) / 183 = 0,5 \text{ моль}$$

$$v(\text{Ni}) = 11,8 / 59 = 0,2 \text{ моль.}$$

3) Найти количество вещества и массы кислорода, и азотной кислоты, и оставшегося нитрата никеля(II) (3 балла):

$$v(\text{O}_2) = \frac{1}{2} v(\text{Ni}) = 0,1 \text{ моль}$$

$$m(\text{O}_2) = v(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = 0,1 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль} = 3,2 \text{ г.}$$

$$v(\text{HNO}_3) = 2 \cdot v(\text{Ni}) = 0,4 \text{ моль}$$

$$m(\text{HNO}_3) = v(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 0,4 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль} = 25,2 \text{ г.}$$

$$v_{\text{прореаг.}}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = v(\text{Ni}) = 0,2 \text{ моль}$$

$$v_{\text{остав.}}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = v_{\text{исх.}}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) - v_{\text{прореаг.}}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 0,5 \text{ моль} - 0,2 \text{ моль} = 0,3 \text{ моль}$$

$$m_{\text{остав.}}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = v_{\text{остав.}}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 0,3 \text{ моль} \cdot 183 \text{ г/моль} = 54,9 \text{ г.}$$

4) Найти массу образовавшегося раствора (2 балла):

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) - m(\text{O}_2) - m(\text{Ni}) = 366 - 3,2 - 11,8 = 351 \text{ г.}$$

5) Найти массовые доли веществ в полученном растворе (3 балла):

$$\omega_{\text{остав.}}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = m_{\text{остав.}}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) / m_{\text{р-ра}} = 54,9 / 351 = 0,1564 \text{ или } 15,64\%$$

$$\omega(\text{HNO}_3) = m(\text{HNO}_3) / m_{\text{р-ра}} = 25,2 / 351 = 0,0718 \text{ или } 7,18\%$$

Задача 3. Электролизом смеси натриевых солей карбоновых кислот была получена смесь углеводородов X, Y, Z. Известно, что изомер одной из кислот используется для получения лекарственных средств седативного действия.

Кроме того, хлорированием X можно получить два изомерных производных с плотностью по воздуху 3.19, а хлорирование Z дает три продукта с плотностью по воздуху 5.12.

1. Привести структурные формулы всех веществ
2. Привести уравнения реакций получения (включая механизм) и хлорирования УВ X, Y, Z
3. Определить основной продукт реакции хлорирования углеводорода Z и объяснить почему он образуется в большем количестве

Решение

1. Предполагаемые кислоты RCOOH и R'COOH, тогда X, Y, Z – R-R, R-R', R'-R'.

ММ продуктов хлорирования:

X: $29 \cdot 3,19 = 92,5$ (минус 35,5-Cl, плюс 1-H) ММ (RH)=58, очевидно, что это C₄H₁₀

Z: $29 \cdot 5,12 = 148,5$ (минус 35,5-Cl, плюс 1-H) ММ (RH)=114, очевидно, что это C₈H₁₈

Y – C₆H₁₄

Исходные карбоновые кислоты – C₂H₅COOH и C₄H₇COOH (3 б)

2. Структурные формулы:

X и Z – симметричные молекулы

X образует 2 монохлорпроизводных, следовательно X – н-бутан

Z – октан, его симметричные изомеры: (CH₃)₃-C-C-(CH₃)₃ – одно монохлорпроизводное

CH₃-CH₂-CH(CH₃)-CH(CH₃)-CH₂-CH₃ – четыре монохлорпроизводных

Тогда, структура вещ-ва Z может быть такой: (CH₃)₂CH-CH₂-CH₂-CH(CH₃)₂

Вещество Y – (CH₃)₂CH-CH₂-CH₂-CH₃ (4 б)

3. Реакции хлорирования – 3б

Реакция Кольбе с механизмом – 2б

4. Факторы, влияющие на количества продуктов замещения – 3б

Задача 4. Твердый NaOH внесли в раствор 7,3 % соляной и 11,8 % янтарной кислоты, масса смеси 75 г. При этом тепловой эффект процесса составил 19,656 кДж. В результате образовался раствор имеющий кислую среду. Определить состав смеси по окончании реакции, если $H^+ + OH^- = H_2O + 55,6$ кДж/моль. Тепловой эффект растворения гидроксида натрия равен $Q(NaOH) = 42,68$ кДж/моль.

Решение:

1 Определим массу и вычислим количество вещества.

$$m(HCl) = \omega(HCl) * m / 100 = 7,3 * 75 / 100 = 5,48 \text{ г}$$

$$m(C_4H_6O_4) = \omega(C_4H_6O_4) * m / 100 = 11,8 * 75 / 100 = 8,85 \text{ г}$$

$$v(HCl) = m(HCl) / M(HCl) = 5,48 / 36,46 = 0,15 \text{ моль}$$

$$v(C_4H_6O_4) = m(C_4H_6O_4) / M(C_4H_6O_4) = 8,85 / 118,09 = 0,075 \text{ моль}$$

2 балла

2. Определим количество молей NaOH внесенное в раствор.

У нас здесь выделяется теплота в ходе растворения гидроксида натрия и в результате реакции нейтрализации, при этом конечный раствор имеет кислую среду, что свидетельствует о том, что вся щелочь прореагировала с кислотой, тогда:

$$v(NaOH) * Q(NaOH) + v(NaOH) * Q(\text{нейтрализации}) = Q$$

$$v(NaOH) = Q / (Q(NaOH) + Q(\text{нейтрализации})) = 19,656 / (42,68 + 55,6) = 0,21 \text{ моль}$$

3 балла

3 Определим массу растворенного гидроксида натрия.

$$m(NaOH) = v(NaOH) * M(NaOH) = 0,21 * 40 = 8,4 \text{ г}$$

1 балл

4 Рассчитаем массу раствора после добавления гидроксида натрия

$$m_p = m + m(NaOH) = 75 + 8,4 = 83,4 \text{ г}$$

1 балл

5 Рассчитаем состав смеси после окончания реакции

Запишем уравнение реакции:



Сильная щелочь будет реагировать сначала с сильной кислотой с образованием хлорида натрия, тогда:

$$v(\text{NaCl}) = v(\text{HCl}) = 0,15 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaCl}) = v(\text{NaCl}) * M(\text{NaCl}) = 0,15 * 58,44 = 8,77 \text{ г}$$

После израсходования соляной кислоты остаток гидроксида натрия будет реагировать по первой ступени с янтарной кислотой:

$$m(\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_4) = (v(\text{NaOH}) - v(\text{HCl})) * M(\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_4) = (0,21 - 0,15) * 140,09 = 8,41 \text{ г}$$

$$m_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) = v(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) - (v(\text{NaOH}) - v(\text{HCl})) * M(\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_4) = (0,075 - 0,06) * 140,09 = 2,1 \text{ г}$$

6 балл

6 Найдем массовые доли веществ:

$$\omega(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) * 100\% / m_p = 8,77 * 100\% / 83,4 = 10,5\%$$

$$\omega(\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_4) = m(\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_4) * 100\% / m_p = 8,41 * 100\% / 83,4 = 10,1\%$$

$$\omega(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) = m_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) * 100\% / m_p = 2,1 * 100\% / 83,4 = 2,5\%$$

2 балл

15 баллов