

11 класс

1) Известно, что вещества X и Y имеют одинаковый качественный состав, который соответствует формуле $C_{10}H_{14}$. При действии перманганата калия в кислой среде на соединение X происходит образование кислоты A, при этом известно, что реакция протекает в очень жестких условиях. При обработке продукта A щелочью происходит образование соли B, в которой все атомы водорода неразличимы (эквивалентны). В тоже время, реакция окисления вещества Y перманганатом калия в кислой среде протекает в более мягких условиях с образованием кислоты C, в качестве единственного органического продукта. Натриевая соль D, полученная из C, также содержит только эквивалентные атомы водорода. Кроме того, известно, что кислота A – одноосновная, а кислота C – трехосновная.

Определите строение соединений X, Y, A, B, C и D; Запишите уравнения реакций окисления X и Y, правильно расставив коэффициенты.

(15 баллов)

Решение

1) Соотношение атомов углерода и водорода показывает, что в структурах имеется бензольное кольцо (C_nH_{2n-6}). А упомянутая в условии реакция окисления Y в C является ключевым химическим свойством – образование бензойных кислот при окислении углеводородных и всех прочих хвостов, начинающихся с углерода, бензольного кольца. Следующая реакция дает нам структуру этой кислоты C: если натриевая соль содержит неразличимые атомы водорода, то кислота C – трехосновная:

– 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота (C)

Соответственно вещество Y – это - 1,3-диметил-5-этилбензол.

2) Остается определить строение вещества X. Вариант 1,3,5-замещенных бензолов только один, и это Y. Вариант с монозамещенными и дизамещенными бензолами не подходит, так как бензоат натрия (соль одноосновной бензойной кислоты) содержит 3 типа атомов водорода (в орто-, мета- и пара- положениях).

Следовательно кислота A, образующаяся при жестком окислении X, не содержит в своем составе бензольного кольца. Рассмотрим простейшие карбоновые кислоты, соли которых содержат единственный тип атомов водорода – муравьиную, уксусную и триметилауксусную.

Например, если соединение A – триметилауксусная кислота, то A, C и D это:

Таким образом, формулы неизвестных соединений:

Шифр	Формула
X	
Y	
A	
B	
C	
D	

3) Коэффициенты в уравнениях подбираются методом электронно-ионного баланса:

Окисление соединения **X**:

Окисление соединения **Y**:

Критерии оценивания:

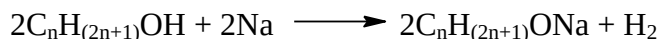
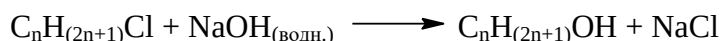
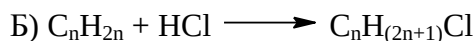
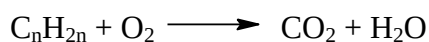
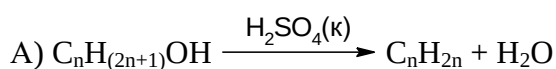
Установление строения кислоты C	2 балла
Установление строения соли D	1 балл
Установление строения вещества Y	1 балл
Установление строения кислоты A	2 балла
Установление строения соли B	1 балл
Установление строения вещества X	2 балла
Правильное написание реакции окисления соединения X перманганатом калия	1 балл
Уравнивание реакции окисления X	2 балла
Правильное написание реакции окисления соединения Y перманганатом калия	1 балл
Уравнивание реакции окисления Y	2 балла
	Всего 15 баллов

2) Для полного сгорания газообразного углеводорода Y, образовавшегося при действии на вещество X концентрированной серной кислоты, потребовалось 0,144 г кислорода. Если к тому же количеству Y прибавить HCl, а затем обработать полученное соединение Z водным раствором щелочи, то при взаимодействии продукта этой реакции с металлическим натрием выделится 89,6 мл водорода (н.у). Приведите структурные формулы соединений X, Y, Z, а также продукта взаимодействия Z с водным раствором щелочи. Укажите условия реакции превращения X в Y.

(10 баллов)

Решение

1) Из описанных цепочек превращений очевидно, что вещество X должно быть спиртом, а вещество Y – алкеном. Тогда в общем виде можно записать обе цепочки:



3 балла

2) Количество вещества кислорода, пошедшего на сжигание алкена:

$$\nu(O_2) = \frac{m}{M} = \frac{0,144 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 0,009 \text{ моль}$$

Количество вещества водорода, выделившегося при реакции со спиртом:

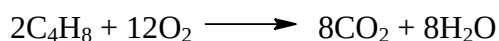
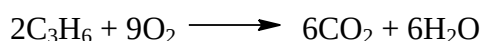
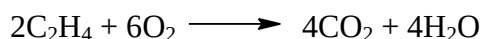
$$\nu(H_2) = \frac{V}{V_M} = \frac{89,6 \text{ мл}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,004 \text{ моль}$$

Согласно цепочке Б:

$$\nu(C_nH_{2n}) = \nu(C_nH_{(2n+1)}Cl) = \nu(C_nH_{(2n+1)}OH) = \frac{1}{2} \nu(H_2) = 0,002 \text{ моль}$$

1 балл

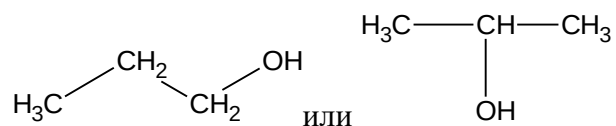
3) Поскольку в условиях задачи сказано, что вещество Y – газообразное, то алкен может быть только этиленом, пропиленом или бутиленом. Уравнения реакций их сгорания:



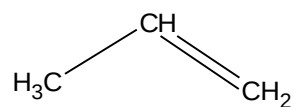
Мольному соотношению 0,002:0,009 удовлетворяет только второе уравнение, следовательно, вещество Y – пропилен.

1 балл

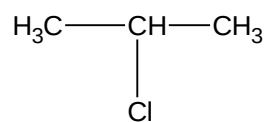
4) Вещество **X**:



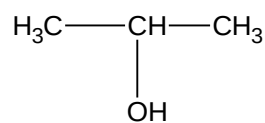
Вещество **Y**:



Вещество **Z**:



Продукт реакции вещества **Z** с водным раствором щелочи:



4 балла

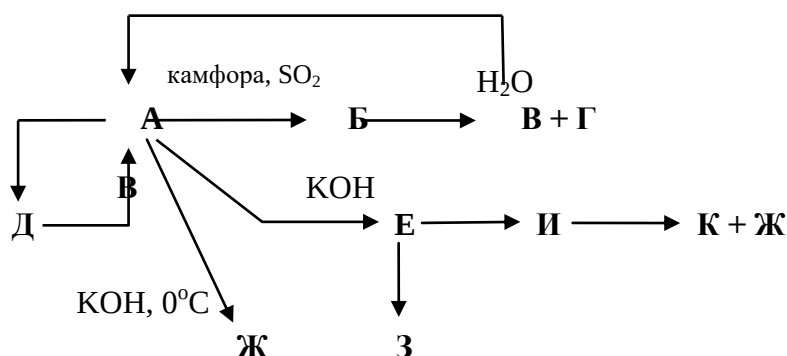
Примечание: 3 балла, если указан только 1 изомер X

5) Внутримолекулярная дегидратация спиртов в присутствии концентрированной серной кислоты протекает при $t^\circ > 140$ для первичных спиртов и при $90-100^\circ\text{C}$ для вторичных.

1 балл

3) Простое вещество **А** реагирует с диоксидом серы в присутствии каталитических количеств камфоры, образуя жидкость **Б**, которая при гидролизе дает смесь 2-х кислот **В** и **Г**. Кислота **В** с кислородом в присутствии хлорида меди (II) превращается в простое вещество **А**. Вещество **Д**, хорошо известное как белильная известь представляет собой смешанный хлорид-гипохлорит и при действии кислоты **В** дает простое вещество **А**. Сложные вещества **Е** и **Ж** получают, пропуская **А** через горячий и холодный раствор щелочи соответственно. При некаталитическом разложении **Е** образуется соль **З**. При пропускании через **Е** диоксида серы в кислой среде образуется оксид **И**, при диспропорционировании которого в щелочи образуется смесь 2-х солей **К** и **Ж**. Определите вещества, напишите уравнения всех реакций.

430 °С



(10 баллов)

Решение

А – Cl₂, **Б** – SO₂Cl₂, **В** – HCl, **Г** – H₂SO₄, **Д** – CaCl(OCl), **Е** – KClO₃, **Ж** – KClO, **З** – KClO₄, **И** – ClO₂, **К** – KClO₂. (0,5 балла за каждое правильное вещество)

Уравнения химических реакций (0,5 балла за каждое правильно составленное уравнение реакции):

- 1) $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$
- 2) $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
- 3) $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$
- 4) $\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{CaCl}(\text{OCl}) + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $2\text{KClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 2\text{ClO}_2$
- 9) $\text{ClO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$

4) Ученые в лаборатории неорганического синтеза изучали реакцию получения фосгена. Зная значения термодинамических функций при стандартных условиях, определите в какую сторону (продуктов или реагентов) смещено химическое равновесие реакции при температуре $T = 400 \text{ K}$. Рассчитайте константу равновесия реакции синтеза фосгена при данной температуре.

Табличные значения термодинамических функций при стандартных условиях:

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{298}^0, \text{Дж/моль} \cdot \text{K}$
оксид углерода (II)	-110,6	197,7
хлор	0	222,9
фосген	-220,3	283,9

Определите равновесные концентрации реагирующих веществ ($\Delta G = 0$), если исходные концентрации оксида углерода (II) и хлора были соответственно 0,6 и 0,8 моль/л, а равновесное давление составило 75 атм, объем газовой смеси равен 1 л.

(15 баллов)

Решение:

1) Запишем уравнение химической реакции:



2) Термодинамической функцией, определяющей направление протекания химической реакции, является свободная энергия Гиббса, которую рассчитывают по изменению стандартных величин энтальпии и энтропии в ходе реакции:

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H_{\text{х.р.}}^0 - T \Delta S_{\text{х.р.}}^0$$

Значения $\Delta H_{\text{х.р.}}^0$ и $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$ вычисляют из следствия первого закона Гесса по уравнениям:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 (\text{прод.}) - \sum \Delta H_{298}^0 (\text{реаг.})$$

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum \Delta S_{298}^0 (\text{прод.}) - \sum \Delta S_{298}^0 (\text{реаг.})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р.}}^0 &= \Delta H_{298}^0 (\text{COCl}_2) - \Delta H_{298}^0 (\text{CO}) - \Delta H_{298}^0 (\text{Cl}_2) = -220,3 - (-110,6) - 0 \\ &= -109,7 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{х.р.}}^0 &= \Delta S_{298}^0 (\text{COCl}_2) - \Delta S_{298}^0 (\text{CO}) - \Delta S_{298}^0 (\text{Cl}_2) = 283,9 - 197,7 - 222,9 \\ &= -136,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = -109,7 \text{ кДж/моль} - 400 \text{ K} \cdot (-136,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}) / 1000 = -55,02 \text{ кДж/моль}$$

Химическое равновесие смещено в сторону продукта реакции, так как $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 < 0$.

(3 балла)

3) Константа химического равновесия связана со свободной энергией Гиббса уравнением:

1 вариант: $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = -RT \ln K_p$

$$K_p = \exp \frac{\Delta G_{\text{х.р.}}^0}{RT}$$

$$K_p = \exp \frac{(-55,02 \cdot 10^3)}{8,314 \cdot 400} = \exp^{16,54} = 1,52 \cdot 10^7$$

2 вариант: $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = -2,303RT \lg K_p$

$$K_p = 10^{-\frac{\Delta G_{\text{х.р.}}^0}{2,303RT}}$$

$$K_p = 10^{-\frac{(-55,02 \cdot 10^3)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 400}} = 10^{7,184} = 1,52 \cdot 10^7$$

(3 балла)

4) Определим количество моль газов в смеси в условии равновесия:

Из условия задачи известно, что объем газовой смеси 1 л и равновесное давление газов составляет 75 атм, следовательно, число молей газов смеси находят по уравнению Клапейрона-Менделеева:

$$PV = \nu RT$$

По условию $\Delta G = 0$. Температура, при которой наблюдается равновесие реакции:

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H_{\text{х.р.}}^0 - T \Delta S_{\text{х.р.}}^0 = 0$$

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H_{\text{х.р.}}^0}{\Delta S_{\text{х.р.}}^0} = \frac{-109,7 \cdot 10^3}{-136,7} = 802,5 \text{ K}$$

(2 балла)

$$\nu_{\text{равн.}} = \frac{P_{\text{равн.}} V}{RT_{\text{равн.}}} = \frac{75 \text{ (атм)} \cdot 1 \text{ (л)}}{0,082 \text{ (л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К)} \cdot 802,5 \text{ K}} = 1,14 \text{ моль}$$

(2 балла)

5) Предположим, что к моменту равновесия прореагировало x моль оксида углерода (II) и x моль хлора. Тогда их равновесные концентрации будут $C_{[\text{CO}]}(\text{равн.}) = 0,6 - x$ моль/л, $C_{[\text{Cl}_2]}(\text{равн.}) = 0,8 - x$ моль/л, а равновесная концентрация фосгена $C_{[\text{COCl}_2]}(\text{равн.}) = x$ моль/л. В состоянии равновесия число молей газов будет равно:

$$\nu_{\text{равн.}} = \nu_{[\text{CO}]}(\text{равн.}) + \nu_{[\text{Cl}_2]}(\text{равн.}) + \nu_{[\text{COCl}_2]}(\text{равн.})$$

При условии, что объем газовой смеси 1 л и $\nu = C \cdot V$ получим:

$$C_{\text{равн}} = C_{[CO](\text{равн.})} + C_{[Cl_2](\text{равн.})} + C_{[COCl_2](\text{равн.})}$$

$$C_{\text{равн.}} = (0,6 - x) + (0,8 - x) + x = 1,4 - x = 1,14$$

$$x = 1,4 - 1,14$$

$$x = 0,26 \text{ моль/л}$$

$$C_{[CO](\text{равн.})} = 0,6 - 0,26 = 0,34 \text{ моль/л}$$

$$C_{[Cl_2](\text{равн.})} = 0,8 - 0,26 = 0,54 \text{ моль/л}$$

$$C_{[COCl_2](\text{равн.})} = 0,26 \text{ моль/л.}$$

(4 балла)

15 баллов