

### ЗАДАНИЯ теоретического тура 11 класс

**Задача 1.** В химии в качестве осушителей применяются такие вещества как оксиды кальция

и бария, едкое кали, металлический кальций, безводные сульфаты магния и натрия, фосфорный ангидрид, сульфат меди.

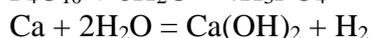
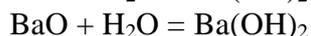
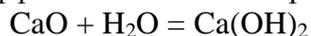
- А) Объясните, чем обусловлена способность каждого из этих веществ поглощать воду.  
Б) Приведите примеры использования этих осушителей в лабораторной практике.  
В) Сравните эффективность перечисленных осушителей и укажите границы их применения.

#### Решение.

Способность веществ поглощать воду может быть обусловлена:

А) Их способностью образовывать устойчивые кристаллогидраты. Из данного списка к таким веществам относятся сульфат меди ( $\text{CuSO}_4 - \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), сульфат магния ( $\text{MgSO}_4 - \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), сульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Их эффективность определяется размерами и зарядом катиона – чем меньше размер и больше заряд, тем осушитель эффективнее ( $\text{Mg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Na}^+$ ).

Б) Способностью вступать в реакции с водой. Такие осушители являются более эффективными. Их в представленном списке четыре:



В) сильной гигроскопичностью (KOH). Это наименее эффективные из указанных осушителей.

Границы применимости катализаторов определяются их химической активностью по отношению к осушаемым веществам.

Осушители-соли – не должны образовывать прочные комплексы с осушаемым веществом. Из данного списка в наибольшей степени данному требованию удовлетворяет сульфат натрия. Ион магния образует комплексы с порфиринами и аналогичными им макроциклами, ион меди – со многими кислород- и, особенно, азотсодержащими соединениями.

Осушители-кислотные оксиды. Непригодны для работы с основаниями и амфотерными веществами (амины, аминокислоты). Кроме того, могут дегидратировать карбоновые кислоты с образованием ангидридов и вызывать гидролиз сложных эфиров.

Осушители-основания и основные оксиды. Непригодны для работы с кислотами и амфотерными соединениями. Приводят к гидролизу сложных эфиров. Катализируют альдольную концентрацию альдегидов.

Осушитель-активный металл. Помимо реакций, характерных для основных оксидов и оснований, взаимодействует также со спиртами, простыми эфирами.

*Разбалловка:*

*Объяснение причин действия осушителей – 3 балла*

*Сравнение их эффективности – 2 балла*

*Анализ границ применимости – 5 баллов.*

**Задача 2.** Для определения содержания меди в сплавах часто используют фотометрические методы анализа, например, экстракционно-фотометрическое определение с диэтилдитиокарбаматом свинца. Для проведения эксперимента три навески латуни массой 1,3240; 1,5650 и 1,2870 г растворили по отдельности при нагревании в 5 мл концентрированной серной кислоты, добавили щелочь до pH 1.5 и довели объем раствора в мерной колбе до 100 мл. В отдельные делительные воронки поместили по 2 мл исследуемого раствора, добавили по 50 мл воды, 5 капель соляной кислоты 1:1 и 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Каждую из воронок энергично встряхнули в течение 2 минут, отделили органический слой и быстро фотометрировали его в кювете толщиной 5 мм при длине волны 440 нм. Для каждой из исходных навесок было проделано три параллельных опыта. Результаты приведены ниже:

Масса навески	1.3240 г	1.5650 г	1.2870 г
Оптическая плотность раствора	0.495; 0.496; 0.496	0.584; 0.585; 0.584	0.482; 0.482; 0.484

Для сравнения провели такой же эксперимент с образцом латуни, содержащей 50,00% меди. После аналогичной обработки навески в 1,4240 г оптическая плотность раствора составила 0,434; 0,433; 0,433 для трех параллельных экспериментов.

А) Определите содержание меди в образце латуни в массовых процентах. Какие еще компоненты могут входить в состав данного сплава?

Б) приведите уравнения описанных в задаче реакций;

В) предложите формулу соединения меди с диэтилдитиокарбаматом;

Г) Можно ли для растворения сплава использовать азотную кислоту? Соляную кислоту?

Ответ поясните.

Д) Почему перед экстракцией следует понизить кислотность раствора?

Е) как отделить органический слой в условиях опыта после экстракции? Почему фотометрирование следует проводить быстро?

### Решение.

1) Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность раствора  $A$  должна линейно зависеть от концентрации меди:

$A = \epsilon Cl + A_1$ , где  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции,  $C$  – молярная концентрация поглощающего компонента,  $l$  – толщина оптического слоя,  $A_1$  – поправка на поглощение других компонентов и другие мешающие факторы.

Для данного эксперимента приведенное выше соотношение можно переписать в виде:

$A = a \cdot m_{\text{нав}} + b$ , где  $m$  – масса навески, коэффициент  $a$  учитывает молярную экстинкцию вещества, разбавление, толщину оптического слоя.

После подстановки полученных данных получаем:  $A = 0,365 \cdot m_{\text{нав}} + 0,0125$

В контрольном опыте масса меди составляла  $1,4240 \cdot 0,5 = 0,7120$  г. Учитывая, что поглощение раствора определяется именно содержанием меди, можно записать:

$$A = a' \cdot m_{\text{Cu}} + b = a' \cdot m_{\text{Cu}} + 0,0125$$

Для контрольных значений получаем:

$$a' \cdot 0,7120 + 0,0125 = 0,4333$$

$$a' = 0,591$$

Тогда для анализируемых образцов справедливо:

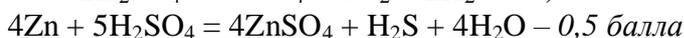
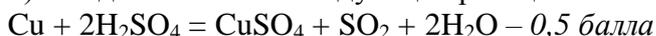
$$A = 0,591 \cdot m_{\text{Cu}} + 0,0125$$

$m_{\text{нав}}$	1.3240 г			1.5650 г			1.2870 г		
$A$	0.495	0.496	0.496	0.584	0.585	0.584	0.482	0.482	0.484
$m_{\text{Cu}}$	0.816	0.818	0.818	0.967	0.968	0.967	0.794	0.794	0.798
$w(\text{Cu}), \%$	61.7	61.8	61.8	61.8	61.9	61.8	61.7	61.7	62.0

Таким образом, содержание меди в образце составляет  $61.8 \pm 0.2\%$  – 4, 5 балла (без оценки погрешности – 3,5 балла)

В состав латуни также входит цинк, иногда – олово, никель, свинец, марганец, железо – 0,5 балла

2) В задаче описаны следующие реакции:



В этом соединении диэтилдитиокарбамат выступает в качестве бидентантного лиганда, а медь находится в тетраэдрическом окружении – 0,5 балла

3) Для растворения латуни азотную кислоту использовать можно (кислота-окислитель), но следует предварительно проверить, не будет ли в условиях эксперимента происходить окисление серосодержащего лиганда нитрат-ионом – по 0,5 балла

4) соляная кислота вводится для подавления процессов гидролиза – 0,5 балла

5) Органический слой является более тяжелым и скапливается в нижней части воронки. – 0,5 балла

Быстрота проведения эксперимента необходима для предотвращения испарения органического растворителя. – 0,5 балла

**Задача 3.** Соединение А, содержащее 41,3% (по массе) элемента X, 11,1% азота, 3,2% водорода и 44,4% кислорода, при нагревании бурно разлагается с образованием смеси двух газов и твердого вещества В. При прокаливании смеси вещества В с графитом в атмосфере хлора образуется соединение Y. Оно же может быть получено при реакции простого вещества X с хлором. Из водного раствора Y (последнее очень медленно растворяется в воде, процесс ускоряется введением небольшого количества дихлорида

олова) кристаллизуется вещество D, содержащее (по массе) 19,51% элемента X, 39,92% хлора, 36,06% кислорода и 4,51% водорода.

А) О каком элементе и о каких веществах идет речь? Напишите уравнения указанных реакций.

Б) Какова окраска раствора вещества А?

В) Каков «химизм» действия дихлорида олова на скорость растворения вещества Y в воде? Почему вещество Y растворяется в воде медленно, а D – быстро?

Г) Что произойдет при добавлении к раствору вещества Y избытка нашатырного спирта? При последующем добавлении бромной воды? При последующем подкислении раствора серной кислотой? Приведите уравнения реакций.

### Решение.

1. Определим формулу соединения. Пусть вещество содержит один атом азота. Тогда:

14 г N – 11,1%

x г O – 44,4%

x = 56 г кислорода. Таким образом, на один атом азота приходится 3,5 атома кислорода.

14 г N – 11,1%

x г H – 3,2%

x = 4 г H. На один атом азота – 4 атома водорода. Скорее всего, речь идет о соли аммония.

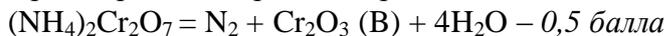
14 г N – 11,1%

x г X – 41,3%

x = 52 г. Очевидно, элемент X – хром, а соединение А – дихромат аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

*Определение вещества – 3,5 балла, если не подтверждено расчетами – 2 балла*

При нагревании протекает реакция:



Прокаливание с графитом в атмосфере хлора – широко используемый метод превращения оксидов в хлориды:

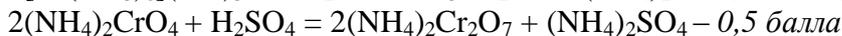


Из водного раствора хлорида хрома кристаллизуется его гексагидрат,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 1 \text{ балл}$

2. Водный раствор дихромата аммония имеет оранжевую окраску

3. Ион  $\text{Sn}^{2+}$  восстанавливает  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{2+}$ , хлорид которого растворяется быстрее. – 1 балл

В случае кристаллогидрата при растворении не происходит разрыва связей хром – хлорид-ион, замедляющего процесс. – 1 балл



**Задача 4.** Основным компонентом (80–90%) эфирного масла, получаемого из семян аниса, является бесцветная жидкость, обладающая сладковатым вкусом и сильным характерным запахом (А). С помощью элементного анализа установлено, что А содержит 81,04% углерода и 8,15% водорода. Гидрирование А при 25°C над палладиевым катализатором дает соединение В, причем поглощается 165 мл водорода на каждый грамм вещества А. Если вещество А прокипятить с подкисленным водным раствором перманганата калия, то в качестве основных продуктов образуются две кислоты С и D, причем на полную нейтрализацию 260 мг кислоты С пойдет 17,1 мл 0,1 М раствора NaOH. Кипячение В с концентрированной бромистоводородной кислотой приводит к выделению газообразного вещества Е с плотностью паров по водороду 47,5. Известно

также, что нитрование **B** приводит практически к единственному мононитропроизводному.

1. Определите строение основного компонента анисового эфирного масла. Напишите уравнения всех приведенных в задаче реакций.

2. Является ли ответ однозначным. Если нет, то с помощью каких экспериментов можно уточнить строение соединения **A**?

3. Что такое эфирные масла? Как их получают из растительного сырья?

4. Где может использоваться соединение **A**?

### Решение

1. Сумма массовых долей углерода и водорода в соединении **A** меньше 100 %. Летучее органическое соединение кроме углерода и водорода должно, вероятнее всего, содержать еще и кислород. Тогда простейшая молекулярная формула **A** определяется из соотношения

$$\frac{81,04}{12,01} : \frac{8,15}{1,01} : \frac{10,81}{16,00} = 6,748 : 8,069 : 0,676 = 10 : 12 : 1$$

Таким образом, простейшая брутто-формула вещества **A** – Любые кратные ей формулы  $(C_{10}H_{12}O)_x$  крайне маловероятны, так как такие вещества не должны быть летучими.

(Если предположить, что 10,81% приходится на азот, то разумной формулы получить не удастся).

Молекулярную формулу **A** можно представить в виде  $C_nH_{2n-8}O$ . Очевидно, что это соединение должно быть ароматическим и содержать еще одну двойную связь или цикл. Наличие двойной связи подтверждается легким ее гидрированием при комнатной температуре. Это подтверждается сравнением числа молей **A** и поглощенного водорода:

$$v_A = m/M_A = 1/148,21 = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$v_{H_2} = V_{H_2}/V_m = 0,165/24,45 = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль. (Мольный объем водорода при } 25^\circ\text{C составляет } 24,45 \text{ л)}$$

Обработка **B** концентрированной  $HBr$  при нагревании приводит к выделению газа с молярной массой 95. Очевидно, что это –  $CH_3Br$ , а молекула **B** является простым эфиром, содержащим группу  $CH_3O$ -.

Окисление **A** перманганатом калия приводит к разрыву связи  $C=C$  в боковой цепи с образованием двух кислот. Молярная масса **C** определяется по результатам кислотно-основного титрования:

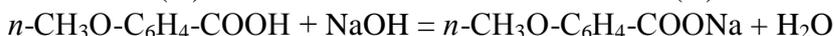
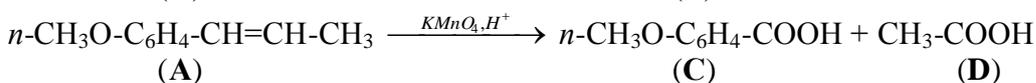
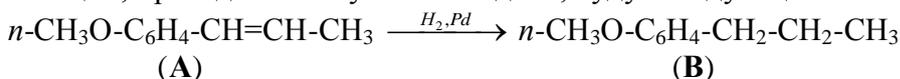
$$M_C = \frac{m_C}{v_C} = \frac{m_C}{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}} = \frac{0,260}{0,1 \cdot 0,0171} = 152 \text{ г/моль.}$$

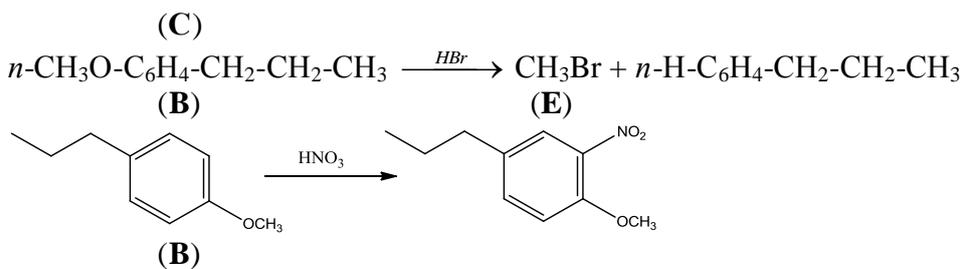
Эта молярная масса соответствует молярной массе метоксибензойной кислоты. Следовательно, строение **A** можно изобразить условной формулой  $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CH_3$ . Наличие среди продуктов окисления еще одной кислоты говорит о том, что двойная связь сопряжена с ароматическим кольцом. В противном случае вторым продуктом окисления была бы не уксусная кислота (**D**), а муравьиная, которая легко окисляется до  $CO_2$ , и обнаружить вторую карбоновую кислоту было бы невозможно.

Относительное расположение заместителей в бензольном кольце определяется по результатам нитрования. Практически единственный продукт нитрования говорит о *para*-расположении заместителей.

Таким образом, **A** имеет формулу  $n-CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CH_3$ .

Реакции, приведенные в условии задачи, будут следующими:





2. Строение **A** нельзя считать установленным окончательно, так как не определена стереохимия двойной связи. Проще всего сделать это можно сняв спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР и определив константу спин-спиновой взаимодействия винильных протонов.

Чтобы определить стереохимию двойной связи чисто химическим путем можно использовать следующую последовательность реакций:

а) Присоединить  $\text{Br}_2$  по двойной связи;  
 б) Отщепить  $\text{HBr}$  с помощью сильного основания типа  $t\text{-BuOK}$ ,  $\text{NaNH}_2$  и др., создав тройную связь;

в) Прогидрировать тройную связь до *цис*-двойной водородом над катализатором Линдлара;

г) Сравнить физические или спектральные свойства полученного продукта и **A**. В случае их совпадения **A** является *цис*-изомером, в противном случае – *транс*-изомером.

3. Эфирные масла – это летучие органические вещества (часто смеси), вырабатываемые растениями и обуславливающие их запах. Основным методом их получения является перегонка частей растений с водяным паром. Реже используется экстракция органическими растворителями.

4. Сильный запах **A** (анетол) определяет его использование в парфюмерной промышленности. Еще более широко в парфюмерии применяется, получаемый из анетола анисовый альдегид.

#### Разбалловка

За установление молекулярной формулы **A** – 1 балл

За реакции и их использование в установлении строения **A** –  $5 \times 1$  балл = 5 баллов

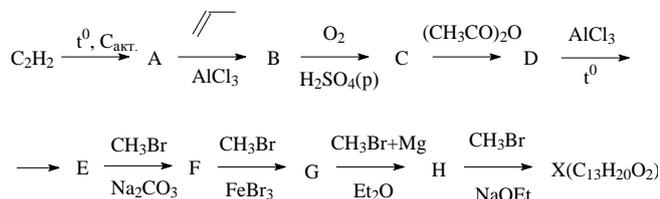
За определение структурной формулы **A** – 1 балл

За выяснение *цис-транс*-изомерии пропенильной группы – 1 балл

За определение понятие эфирных масел и методы их выделения – 1 балл

За применение анетола – 1 балл

**Задача 5.** Дана схема химических реакций:



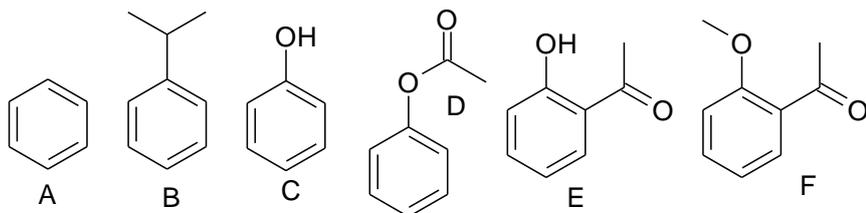
1) Нарисуйте формулы веществ **A-X**.

2) Реакция **B**→**C** осуществляется в крупных промышленных масштабах. Какое название она носит? Какой продукт образуется в ней, помимо **C**?

3) В реакции **D**→**E** образуется преимущественно орто-изомер (**E**). Какой основной побочный продукт данной реакции?

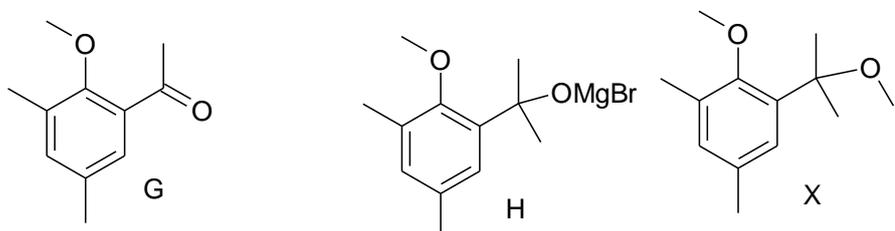
**Решение:**

1) Исходя из брутто-формулы X, можно предложить следующие структурные формулы веществ.



2) Кумольный синтез фенола, ацетон – второй продукт.

3) Соответствующий пара-изомер.

**Баллы:**

По 1 баллу за вещества А-Н (8 баллов)

0,5 балла за X

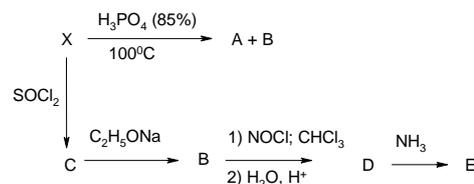
0,5 балла за название синтеза

0,5 балла за ацетон

0,5 балла за пара-изомер.

**Задача 6.** Дана схема превращений с участием предельного одноатомного спирта X:

Вещества A и B являются изомерами, причём A имеет в спектре ПМР один сигнал. Вещество B имеет 4 монобромпроизводных. Массовая доля водорода в E – 11,34%. При сжигании 1,00 г X в кислороде и пропускании продуктов сгорания в избыток известковой воды образуется 5,88 г осадка.



1. Установите простейшую формулу X. Напишите его структурную формулу.

2. Напишите структурные формулы A – E.

3. Предложите механизм превращения B в D, а также образования смеси A и B

**Решение:**

Рассчитаем простейшую формулу X.

$$v(\text{CaCO}_3) = 5,88 / 100 = 0,0588 \text{ моль}$$

$$M(X) = 1 / 0,0588 * n(\text{число атомов углерода}) = 17n \text{ г/моль}$$

n	Формула
1	ОН
2	СН <sub>5</sub> ОН
3	С <sub>2</sub> Н <sub>10</sub> ОН
4	С <sub>4</sub> Н <sub>3</sub> ОН
5	С <sub>5</sub> Н <sub>8</sub> ОН
6	С <sub>6</sub> Н <sub>13</sub> ОН

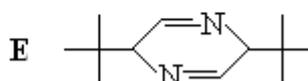
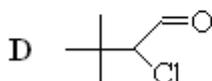
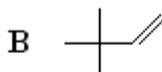
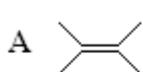
Варианты 1-5 невозможны.

Поскольку А имеет в спектре ПМР один сигнал, а превращение Х в А – реакция дегидратации, А –  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Получение 2,3-диметилбутена-2 путём дегидратации возможно только из двух спиртов: 2,3-диметилбутанола-2 (без перегруппировки) и 3,3-диметилбутанола-2 (с перегруппировкой). Проанализируем оба варианта:

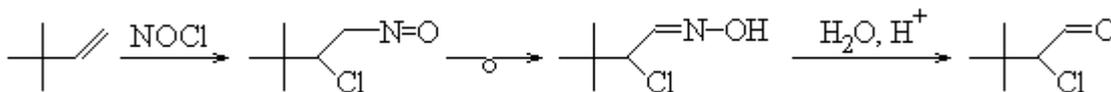
2,3-диметилбутанол-2	3,3-диметилбутанол-2
+ n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> Cl	
2-хлор-2,3-диметилбутан	2-хлор-3,3-диметилбутан
+ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa	
2,3-диметилбутен-1	3,3-диметилбутен-1
имеет 4 монобромпроизводных	имеет 3 монобромпроизводных

По условию В имеет 4 монобромпроизводных. Значит В – 3,3-диметилбутен-1; Х – 3,3-диметилбутанол-2.

Х:  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ .



1. Переход В в Д



2. Образование А и В реализуется в соответствии с E1-механизмом.

Доказательства E1-механизма:

- 1) проявление такой же зависимости от строения спирта, как и в случае S<sub>N</sub>1-механизма;
- 2) наличие перегруппировок при соответствующем строении.

**Система оценивания:**

1. Простейшая формула Х – 2 балла, структурная формула – 1 балл.
2. Структурные формулы А, В, С, Д, Е по 1 баллу
3. Механизм В-Д 1 балл, смесь А+В – 1 балл