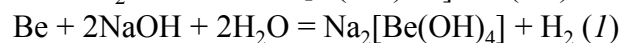


2.1.3. Задания 11 класса

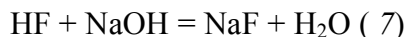
Задача 11-1

Молярная масса выделяющегося газа **Б** составляет: $0,0714 \cdot 28 = 2$ (г/моль), что соответствует водороду (H_2). Тогда вещество **А** может быть простым веществом (например, амфотерным металлом, который реагирует с раствором щелочи). В общем виде это взаимодействие можно представить следующим образом:

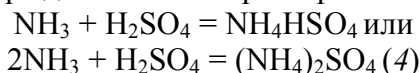


Определим газы **Е** и **Г**. Масса 22,4 л газовой смеси **Е** и **Г** при н.у. составит $28 \cdot 0,6786 = 19$ (г). Это значение находится в интервале между $M(NH_3) = 17$ г/моль и $M(HF) = 20$ г/моль.

Можно предположить, что газы **Е** и **Г** представляют собой аммиак и фтороводород. (Можно привести соответствующие расчеты). По условию задачи газ **Е** – HF, так как реагирует с гидроксидом натрия.



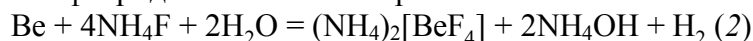
Тогда газ **Г** – NH₃. Это подтверждает свойство реагировать с серной кислотой.



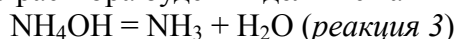
Таким образом соль **В** – фторид аммония NH₄F. При её нагревании выше 170 °С выделяется аммиак и образуется гидрофторид аммония NH₄HF₂ (вещество **Д**), который разлагается при более высокой температуре.



Бериллий реагирует с фторидом аммония с образованием комплексной соли.



При нагревании полученного раствора будет выделяться аммиак.



Разбалловка

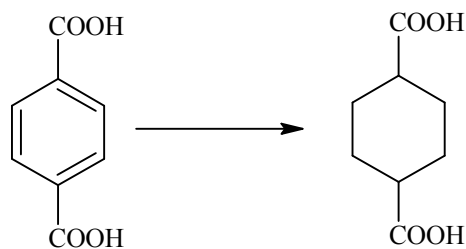
Определение веществ А, Д	2·1,5 б. = 3 б.
Определение веществ Б, В, Г, Е	4·0,5 б. = 2 б.
Уравнение реакции (1)	1 б.
Уравнение реакции (2)	1,5 б.
Уравнения реакций (3) – (7)	5·0,5 б. = 2,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача 11-2

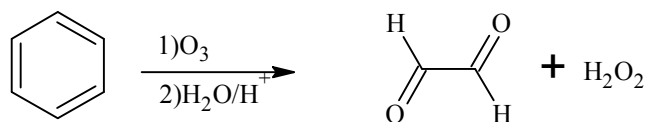
Соединение **А** – это очевидно бензол, открытый Фарадеем, к данному выводу можно прийти на основании использования в нижесказанных реакциях различных ароматических соединений.

Структурную формулу бензола предложил Кекуле.

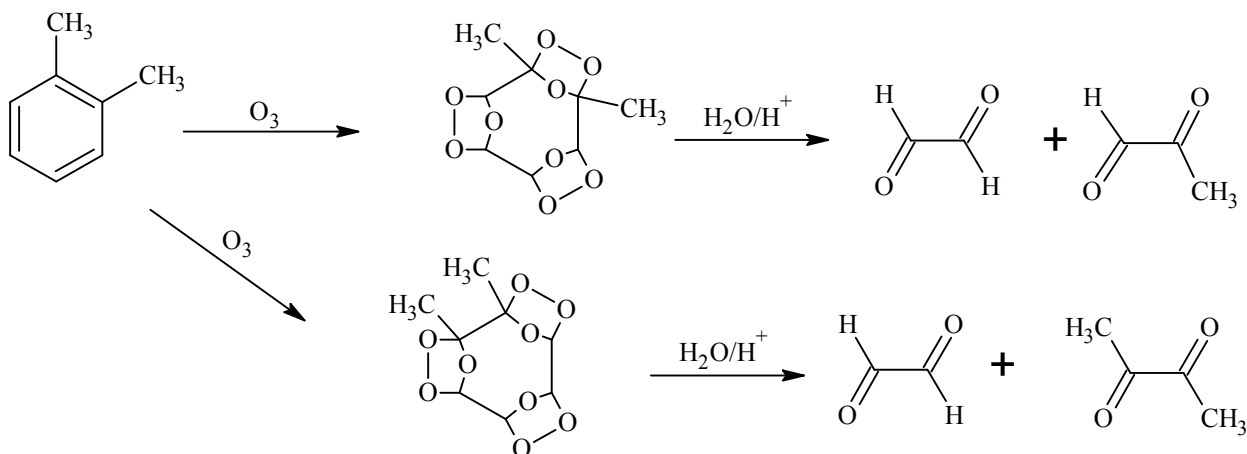
1. При гидрировании терефталевой кислоты (1,4-бензолдикарбоновой кислоты) была получена 1,4-циклогексан дикарбоновая кислота (**Б**), что подтверждает наличие у бензола шестичленного цикла.



2. Озонирование бензола дает глиоксаль (**В**), что доказывает что все атомы углерода в бензоле находятся в sp²-гибридизации.

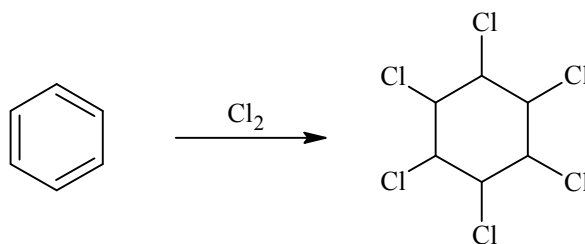


3. Озонирование о-ксилола (1,2-диметилбензола) приводит к глиоксалу, метилглиоксалу и бутан-2,3-диону (**Г, Д, Е**), что доказывает эквивалентность всех атомов углерода и отсутствие фиксации двойной связи:

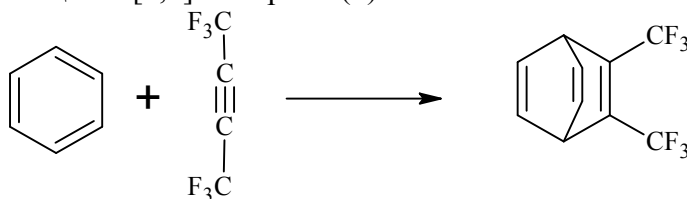


Соотношение глиоксаль:метилглиоксаль:бутан-2,3-дион=3:2:1

4. На свету бензол вступает в реакцию присоединения с хлором, образуя гексахлорциклогексан:

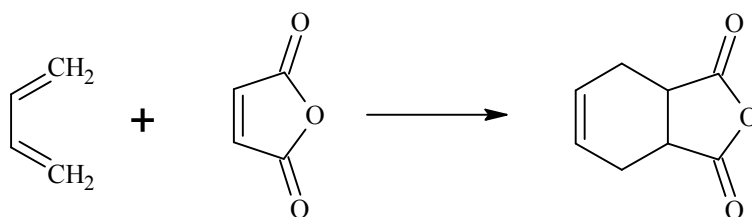


5. Бензол сравнительно легко вступает в реакцию 1,4-циклоприсоединения с активными дианофилами образуя бицикло[2,2]октатриен (3):

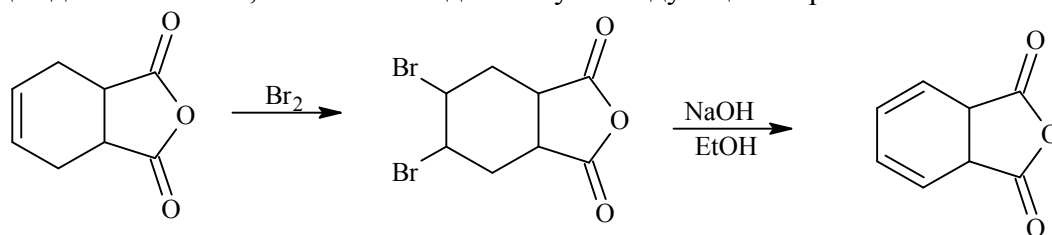


Формула Кекуле подтверждается многочисленными реакциями, в том числе уже написанными нами. Большая устойчивость ароматических соединений, по сравнению с алкенами ставили под сомнение формулу Кекуле. Одним из ученых предложивших свой вариант строения бензола был Дьюар. Однако синтез так называемого «дьюаровского бензола», осуществленный в 1963 году доказал, что это соединение является валентным изомером бензола, и отличается от бензола по спектральным характеристикам и химическим свойствам.

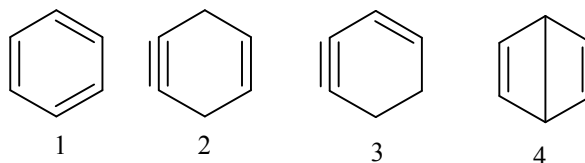
Циклоприсоединение 1,3-бутадиена и малеинового ангидрида дает ангидрид циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты.



Из данного соединения необходимо получить ангидрид, содержащий в циклогексановом цикле две двойные связи, этого можно достигнуть следующим образом:

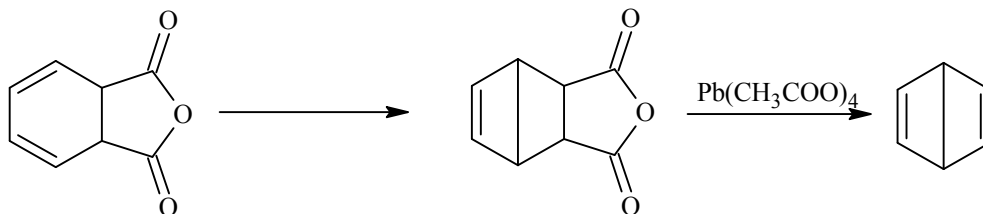


При декарбоксации тетраацетатом свинца произойдет отщепление двух карбоксильных групп с образованием углекислого газа и шестичленного цикла (дьюаровского бензола). Если провести декарбоксование ангидрида циклогекса-3,5-диен-1,2 карбоновой кислоты, то получится бензол. Дьюаровский бензол имеет тот же состав – C_6H_6 . Рассмотрим все варианты изомерных молекул C_6H_6 , имеющих шестичленный цикл:



Вариант 1 – бензол Кекуле, не подходит

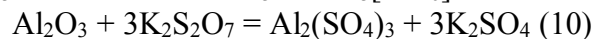
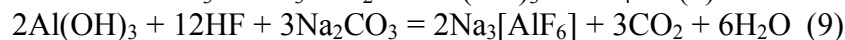
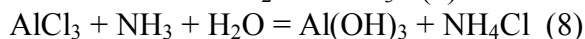
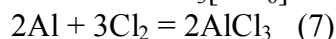
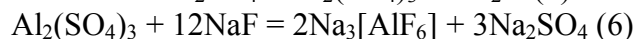
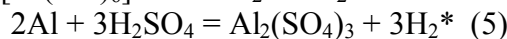
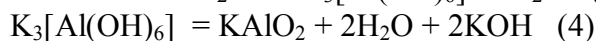
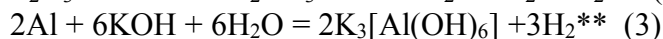
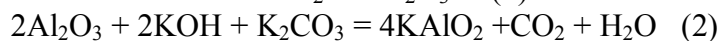
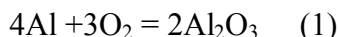
Варианты 2 и 3 не являются симметричными, следовательно «дьюаровский бензол» - вариант 4.



Разбалловка

Соединения Б – Ж (формула)	6x0,25 б. = 1,5 б.
Соединения Б – Ж (название)	6x0,25 б. = 1,5 б.
Соединения К – Н (формула)	4x1=4 б.
Соединения К – Н (название)	4x0,5 б. = 2 б.
Формула соединения А	0,5 б.
Фамилия ученого установившего структурную формулу бензола	0,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача 11-3

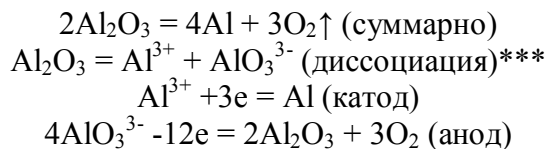


* Концентрированная серная кислота пассивирует алюминий

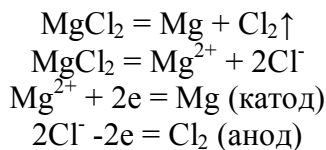
** Возможно написание $K[Al(OH)_4]$

Вскрытие бокситов производится в щелочной среде с целью перевода извлекаемого компонента (алюминия) в раствор (в виде алюмината). Основной примесью бокситов является оксид кремния, который в данных условиях также переходит в раствор (в виде силиката). Однако в результате реакции между силикатом и алюминатом образуется алюмосиликат, выпадающий в осадок. Последнее позволяет перевести большую часть алюминия в раствор, оставив оксид кремния в осадке.

Расплав криолита служит растворителем оксида алюминия и одновременно токопроводящей средой, за счет диссоциации криолита.



***Уравнение диссоциации и электродные процессы с участием продуктов диссоциации считать верным: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$



Для расчета воспользуемся математическим выражением законом Фарадея:

$$m = (M \cdot I \cdot t) / (n \cdot F)$$

$$I \cdot t = m \cdot n \cdot F / M$$

Для электролиза оксида алюминия получим:

$$I \cdot t = 12000 \cdot 12 \cdot 96500 / 32 = 4,3425 \cdot 10^8 \text{ А} \cdot \text{с}$$

Для электролиза хлорида магния:

$$m(\text{Mg}) = (24 \cdot 4,3425 \cdot 10^8) / (2 \cdot 96500) = 54000 \text{ г (54 кг)}$$

Возможен расчет массы образующегося магния через количество электронов:

При получении 1 моль кислорода участвуют $12N_A$ электронов

При получении 12000/32 моль – X электронов

$$X = 4500 N_A$$

При получении 1 моль магния участвует $2 N_A$ электронов

При получении Y моль магния участвует $4500 N_A$ электронов

$$Y = 2250 \text{ моль (54 кг)}$$

Разбалловка

Уравнения реакций (1), (5), (7), (8), (10), (11)	6·0,25б. = 1,5 б.
Уравнения реакций (2) – (4), (6), (9)	5·0,5 б. = 2,5 б.
Объяснение щелочного вскрытия бокситов	1 б.
Объяснение использования криолита при электролизе	1 б.
Электролиз Al_2O_3 и MgCl_2 : с электродными процессами	2·1б. = 2 б.
Только суммарное уравнение	2·0,5б. = 1 б.
Расчет массы магния (любым способом)	2 б.
ИТОГО	10 б.

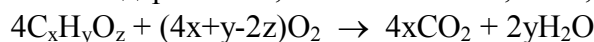
Задача 11-4

Определим молекулярную массу А:

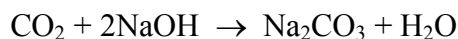
$$\Delta T = 2,45 = 1,84 \cdot m$$

$$m = 1,33 \text{ моль/кг р-ля}$$

в 100 г растворителя содержится 0,133 моль или $11,425/0,133 = 86 \text{ г/моль}$



$$v(A) = 0.043/86 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$



$$V(O_2)_{\text{прореаг.}} = 100 - 49.6 = 50.4 \text{ мл}$$

$$v(O_2)_{\text{прореаг.}} = 50.4 \cdot 10^{-3} / 22.4 = 2.25 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$V(CO_2) = 94.4 - 49.6 = 44.8 \text{ мл}$$

$$v(CO_2) = 44.8 \cdot 10^{-3} / 22.4 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Отсюда следует, что $x = 2 \cdot 10^{-3} / 5 \cdot 10^{-4} = 4$

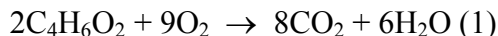
$v(O_2) = (4x+y-2z)/4 \cdot v(A)$, то есть:

$$2.25 \cdot 10^{-3} = (4x+y-2z)/4 \cdot 5 \cdot 10^{-4}.$$

Решим это уравнение совместно с уравнением, получаемым при вычислении молекулярной массы: $12x + y + 16z = 86$

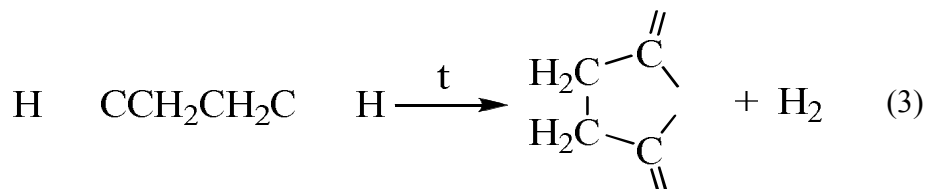
Находим при $x=4$: $y = 6$, $z = 2 \Rightarrow$ формула вещества: $C_4H_6O_2$.

Условию задачи удовлетворяет бутандиаль-1,4: $HCO-CH_2-CH_2-CHO$



Вещество **Б** – янтарная к-та $HOOCCH_2CH_2COOH$.

Янтарная кислота дегидратируется до ангидрида **В**:



Разбалловка

Расчет молекулярной массы вещества А	2 б.
Определение молекулярной формулы вещества А	3 б.
Структурные формулы А, Б, В	$3 \times 0,5 \text{ б.} = 1,5 \text{ б.}$
Уравнения (1) – (7)	$7 \times 0,5 \text{ б.} = 3,5 \text{ б.}$
ИТОГО	10 б.

Задача 11-5

Карбонат кальция (а конкретнее кальцит) входит в состав раковин большинства беспозвоночных и в покровные структуры некоторых одноклеточных организмов.

Соли никеля придают зеленую окраску;

Соли кобальта – розовую;

Соли железа – красно-коричневую;

Пирит – синеватую.

Каждый атом кислорода карбонат-иона образует связь с атомом углерода и n ионами кальция. Валентное усилие углерода равно $4/3$. Валентное усилие кальция (s) равно $2/6$ и $2/9$ в кальците и арагоните соответственно. В соответствии с правилом Полинга для кислорода $2 = 4/3 + ns$. Для кальцита $n = 2$, для арагонита $n = 3$.



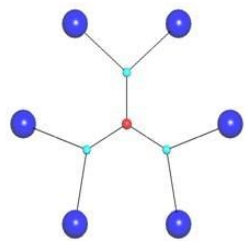
$$Q(1) = 393,5 + 635,1 - 1206,0 = -177,4 \text{ кДж/моль}$$

$$Q(2) = 393,5 + 2 \cdot 241,8 - 74,9 = 802,2 \text{ кДж/моль}$$

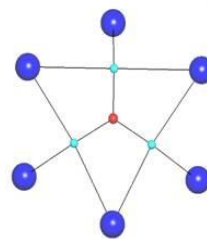
$$n(CaCO_3) = 50000/100 = 500 \text{ моль}$$

$$Q = 177,4 \cdot 500 = 88700 \text{ кДж}$$

$$n(CH_4) = 88700/802,2 = 110,6 \text{ моль}$$



кальцит



арагонит

**Разбалловка**

Указание на животных, содержащих кальцит

1 б.

Соотнесение цвета и примеси

4·0,25 б. = 1 б.

Определение числа n для кальцита и арагонита

2·1,5 б. = 3 б.

Изображение окружения для кальцита и арагонита

2·1 б. = 2 б.

Определение количества метана

3 б.

ИТОГО

10 б.