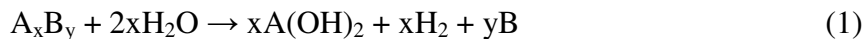


2.2.3. Задания 11 класса

Задача №11-1

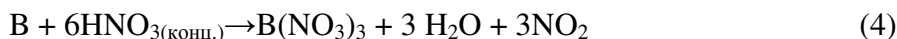
1) Обозначим состав соединения как A_xB_y

Допустим, что с водой реагирует металл А:

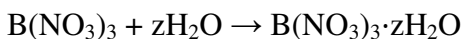


$n(O_2) = (16 \cdot 0,21) / 22,4 = 0,15$ моль, тогда $n(H_2) = 0,3$ моль, следовательно $n(A) = 0,3$ моль

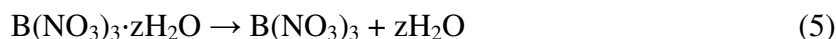
2) В азотной кислоте растворяется как гидроксид А, так и металл Б:



Выделенный нитрат В образует кристаллогидрат:



При выдерживании тигля в сушильном шкафу кристаллогидрат обезвоживается:



$n(H_2O) = (60,9362 - 60,7506) / 18 = 0,01031$ моль

$m(H_2O) = 0,01031 \cdot 18 = 0,1856$ г

$m[B(NO_3)_3] = 1,0000 - 0,1856 = 0,8144$ г

$n[B(NO_3)_3] = m/M = 0,8144 / [M(B) + 186]$

$n(H_2O) = z \cdot n[B(NO_3)_3] = z \cdot [0,8144 / (M(B) + 186)] = 0,01031$

Откуда $M(B) = z \cdot 78,9913 - 186,0039$

$z = 1 \dots$

...

$z = 5$, $M(B) = 209$ г/моль, что соответствует Вi

$n(Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O) = n(Bi) = 97/485 = 0,2$ моль

3) Таким образом, $n(A) = 0,3$ моль, $n(Bi) = 0,2$ моль, что соответствует составу соединения A_3Bi_2 . Определим металл А, допустив, что $n(A_3Bi_2) = 0,1$ моль:

$M(A_3B_2) = 53,800 / 0,1 = 538$ г/моль = $3 \cdot M(A) + 2 \cdot 209$.

Решив уравнение получим, что $M(A) = 40$ г/моль, что соответствует кальцию. Тогда искомое соединение имеет состав: Ca_3Bi_2

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1), (3), (4)	3x1б.= 3б.
Написание уравнений реакций (2), (5)	2x0,5б.= 1б.
Определение металла В – Вi, 0,5 б. без подтверждения расчетами	2б.
Определение металла А – Са, 0,5 б. без подтверждения расчетами	2б.
Определение простейшей стехиометрической формулы сплава, 0,5 б. без подтверждения расчетами	2б.
ИТОГО	10б.

Задача №11-2

Основным газообразным продуктом окисления органических веществ является углекислый газ, поэтому, А – CO_2 ($M = 44$ г/моль). Значение молярной массы можно подтвердить расчетом эквимольной смеси с водородом:

$$M(\text{смеси}) = \frac{1}{2}(M(\text{CO}_2) + M(\text{H}_2)) = (44 + 2) / 2 = 23 \text{ г/моль}$$

$$\rho(\text{смеси}) = M / V_m = 23 / 22,4 = 1.027 \text{ г/л}$$

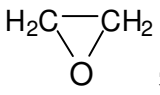
Молярную массу 44 г/моль также имеют: пропан (C_3H_8), оксид азота (I) (N_2O) и этиленоксид (оксиран, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\omega(\text{O}) = 16 / 44 = 36.36\%$).

Из условия задачи следует, что

А – CO_2 – углекислый газ или оксид углерода (IV),

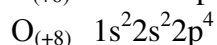
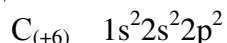
Б – C_3H_8 – пропан,

В – N_2O – оксид азота (I), оксид диазота

Г – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  этиленоксид, эпоксид или оксиран,

Х – углерод **С**, а **У** – кислород **О**.

Электронные конфигурации атомов этих химических элементов:

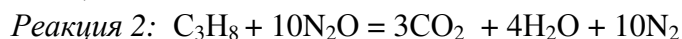
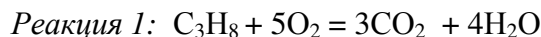
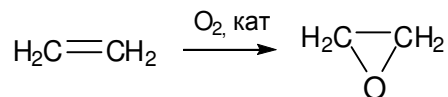


По периоду ПСХЭ слева направо происходит уменьшение радиусов атомов, следовательно, у углерода, расположенного левее кислорода, радиус атома больше. С уменьшением радиуса атома происходит увеличение электроотрицательности и усиление неметаллических свойств. Поэтому у кислорода, расположенного правее в периоде ПСХЭ, неметаллические свойства выражены сильнее.

Лабораторный способ получения оксида азота (I):



Промышленный способ получения этиленоксида:

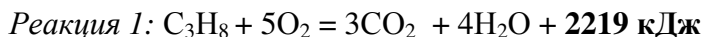


$$n(\text{C}_3\text{H}_8) = m / M = 6.6 / 44 = 0.15 \text{ моль, тогда}$$

$$\text{тепловой эффект реакции 1: } Q_1 = 332.85 / 0.15 = \mathbf{2219 \text{ кДж}}$$

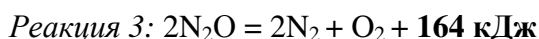
$$\text{тепловой эффект реакции 2: } Q_2 = 455.85 / 0.15 = \mathbf{3039 \text{ кДж}}$$

Термохимические уравнения:



Если вычтем из уравнения 2 уравнение 1, получим:

$$10\text{N}_2\text{O} = 10\text{N}_2 + 5\text{O}_2 \quad Q = 3039 - 2219 = 820 \text{ кДж, тогда на 2 моль } \text{N}_2\text{O} \text{ тепловой эффект} = 820 / 5 = \mathbf{164 \text{ кДж/моль}}$$



Разбалловка

Формулы газов А–Г	4x0,5б.= 2б.
Названия газов А–Г	4x0,25б.= 1б.
Структурная формула Г	0,5б.
Определены элементы Х и У	2x0,5б.= 1б.
Расписаны электронные конфигурации элементов Х и У	2x0,5б.= 1б.

Написано, какой из элементов обладает более сильными неметаллическими свойствами и почему	0,5б.
Написаны один лабораторный и один промышленный способ получения газа Г	2x0,5б.= 1б.
Написаны уравнения реакций (1) – (3)	3x0,5б.= 1,5б.
Рассчитаны тепловые эффекты реакций (1) – (3)	3x0,5б.= 1,5б.
ИТОГО	10б.

Задача №11-3

$$\rho = \frac{1.66 \cdot M \cdot z}{V}$$

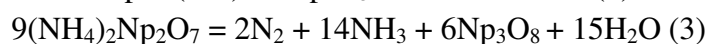
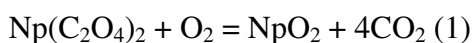
, где ρ – плотность кристаллического вещества, г/см³; M – молярная масса вещества, г/моль; Z – число формульных единиц, содержащихся в одной элементарной ячейке; V – объем элементарной ячейки, Å³. По описанию понятно, что оксид – MO_2 , $Z = 4$, тогда молярная масса оксида ≈ 269.09 , что соответствует $M = \text{Np}$.

Без учета катион-катионных взаимодействий наиболее близкое к 18 значение реализуется в комплексе $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]$ ($2 + 3.41 \cdot 2 + 1.81 \cdot 5 = 17.87$), КЧ = 7
С учетом катион-катионных взаимодействий одного атома кислорода: наиболее устойчив комплекс $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ($2 + 3.41 \cdot 2 + 1.81 \cdot 4 + 1.93 \cdot 1 = 17.99$), КЧ = 7

Проявление катион-катионного взаимодействия приводит к тому, что один из кислородов катиона NpO_2^+ становится “мостиковым”, т.е. принадлежит атому Np на $\frac{1}{2}$, но одновременно в экваториальной плоскости появляется “мостиковый” кислород от соседнего катиона NpO_2^+ , в связи с чем “состав” катиона не изменяется, но КЧ повышается до 7, что напрямую не видно из формулы $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

С учетом катион-катионных взаимодействий двух атома кислорода: наиболее устойчив комплекс $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ($2 + 3.41 \cdot 2 + 1.81 \cdot 3 + 1.93 \cdot 2 = 18.11$), КЧ = 7

Проявление катион-катионного взаимодействия приводит к тому, что оба из кислорода катиона NpO_2^+ становятся “мостиковым”, т.е. принадлежат атому Np на $\frac{1}{2}$, но одновременно в экваториальной плоскости появляется два “мостиковых” кислорода от соседних катионов NpO_2^+ , в связи с чем “состав” катиона не изменяется, но КЧ повышается до 7, что напрямую не видно из формулы $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.



Разбалловка

Определен элемент М	1,5б.
Указание без расчета	0,5б.
Проведен расчет комплекса без учета катион-катионных взаимодействий	0,5б.
Установлена формула комплекса без учета катион-катионных взаимодействий	0,5б.
Проведен расчет КЧ комплекса без учета катион-катионных взаимодействий	0,5б.
Проведен расчет комплекса с учетом одного атома кислорода в катион-катионных взаимодействиях	0,5б.

Установлена формула комплекса с учетом одного атома кислорода в катион-катионных взаимодействиях	1б.
Проведен расчет КЧ комплекса с учетом одного атома кислорода в катион-катионных взаимодействиях	1б.
Проведен расчет комплекса с учетом одного атома кислорода в катион-катионных взаимодействиях	0,5б.
Установлена формула комплекса с учетом одного атома кислорода в катион-катионных взаимодействиях	1б.
Проведен расчет КЧ комплекса с учетом одного атома кислорода в катион-катионных взаимодействиях	1б.
Написаны уравнения реакций (1) – (4)	4x0,5б.= 2б.
ИТОГО	10б.

Задача №11-4

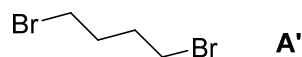
При определении веществ А' и В' необходимо применить формулы расчета по брутто-формуле. В цепочке можно заметить использование двух молекул фталимида калия, а значит используются дибромпроизводные.

$C_nH_{2n}Br_2$ – общая формула соединений А' и В'.

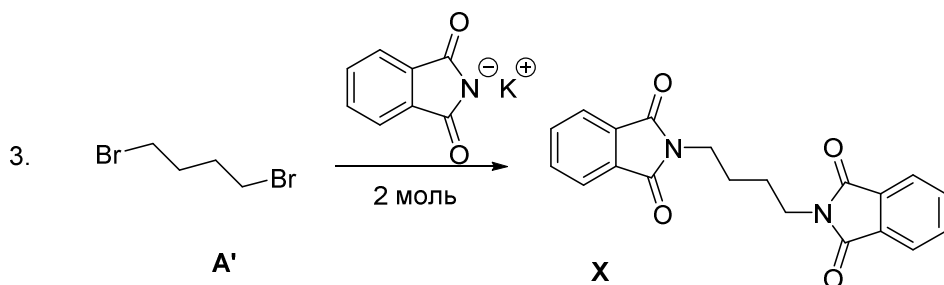
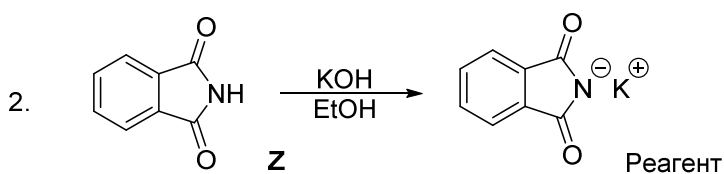
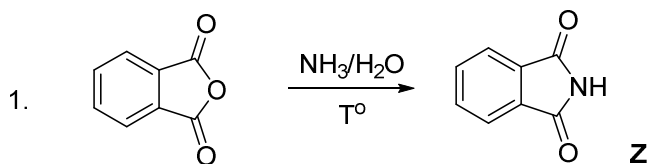
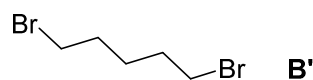
$$2 \cdot 80 / (14n + 2 \cdot 80) = 0.741$$

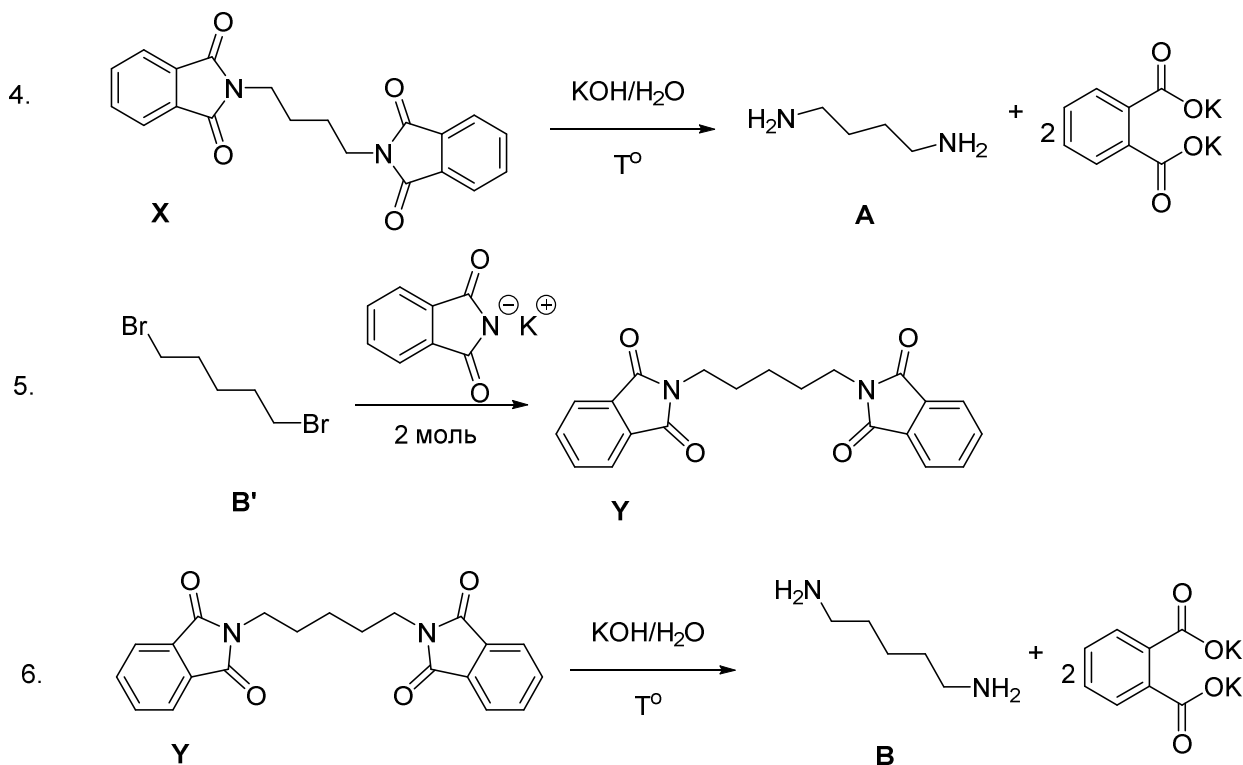
$$2 \cdot 80 / (14n + 2 \cdot 80) = 0.696$$

$$n=4$$

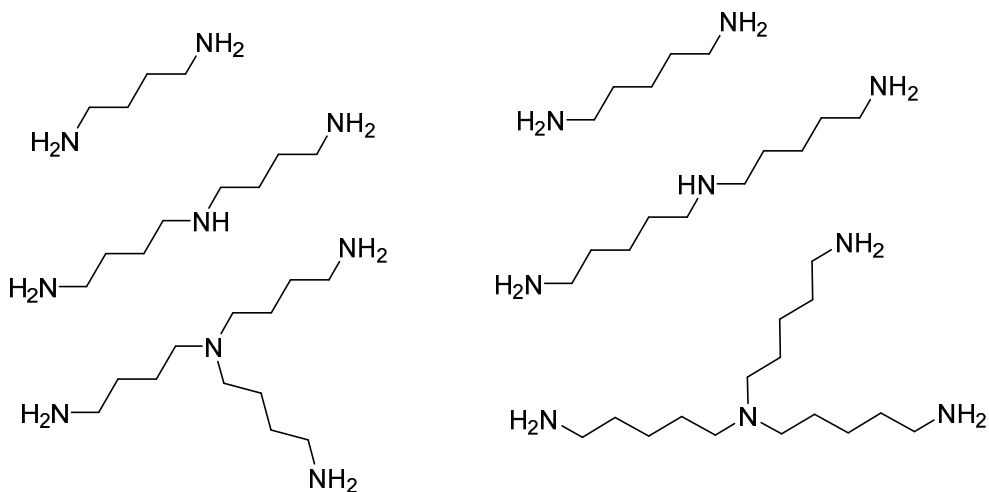


$$n=5$$





В реакциях, проведенных Дмитрием происходит постадийное образование солей между аммиаком (амином) и галогеналканом и дальнейшее образование первичного, вторичного или третичного амина. Таким образом в его реакторе образовывались (в т.ч. полимерные):

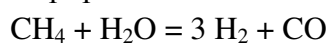


Разбалловка

Написание реакций 1 – 6	6x16. =66.
Установление формул А' и В'	2x16. =26.
Написание побочных продуктов или описание реакции с объяснением получаемых побочных продуктов	26.
ИТОГО	106.

Задача №11-5

1. Основной компонент природного газа – метан или CH_4 .



(1)



Вещество **A** – CH_4 , метан,

Вещество **B** – CO , оксид углерода (II),

Вещество **C** – H_2 , водород.

Смесь веществ **B** и **C** – синтез-газ.

2. Поскольку вещество **IV** имеет меньшую температуру кипения, чем вещество **V**, то можно утверждать, что оно имеет разветвленное строение, а вещество **V** соответственно линейное. Таким образом, вещество **V** – бутанол-1, вещество **IV** – 2-метилпропанол-1 или изобутанол, соответственно вещество **D** – бутаналь, вещество **D'** – изобутаналь. Вещество **E** – продукт альдольной конденсации бутанала, 3-гидрокси-2-этилгексаналь. При нагревании вещества **E** отщепляется вода, что составляет 12,5% массы, и образуется вещество **F** – 2-этилгекс-2-еналь. Далее происходит восстановление двойной связи и образование вещества **G** – 2-этилгексанала, который окисляется в вещество **I** – 2-этилгексановую кислоту. При получении вещества **H** происходит восстановление двойной связи и альдегидной группы с образованием 2-этилгексанола. Определим вещество **J** по продуктам горения. Из количеств веществ элементов в этих соединениях сможем посчитать простейшую формулу вещества **A**.

	Углерод	Водород	Кислород
Масса/объем соединений после сжигания	0,3584 л (CO_2)	0,108 г (H_2O)	Посчитаем чуть позже
Количество в-ва продуктов	0,016 моль (CO_2)	0,006 моль (H_2O)	
Количество в-ва элементов	0,016 моль (C)	0,012 моль (H)	
Масса элемента	0,192 г	0,012 г	0,128 г
Количество в-ва элементов	0,016 моль (C)	0,012 моль (H)	0,008 моль
Соотношение	4	3	2

Предварительный простейший состав описывается формулой $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$. Поскольку при такой формуле тяжело нарисовать искомую формулу, а также проблематично вступление 2-этилгексанола в реакцию в двукратном избытке, поэтому умножим на два и запишем новую формулу $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$. Условия данных по протонному ЯМР-спектру ограничивают выбор только терефталевой кислотой в качестве вещества **J**. Соответственно вещество **III** это бис(2-этилгексил)терефталат. Вещество **M** можно получить окислением нафталина, также оно является производным одного из изомеров терефталевой кислоты, по этим данным можно решить, что **M** – фталевый ангидрид.

3. Вещества **I**, **B**, **C** известны из условий задачи ранее, судя по подсказке про правило 18 электронов и 2-этилгексановую кислоту в качестве второго продукта, вещество **K** – комплекс металла с оксидом углерода (II) в качестве лигандов.

Посчитаем массу металла из массовой доли:

Массовая доля CO – 65,54%, металла – 34,46%, тогда M металла = $\frac{34,46 * M(\text{CO})}{65,54} * n(\text{CO}) = 14,72 * n(\text{CO})$, для $n=4$ подходит Co . Таким образом простейшая формула комплекса – $(\text{Co}(\text{CO})_4)_n$, однако $n=1$ не соответствует правилу 18 электронов, поскольку у кобальта электронная конфигурация $3d^7 4s^2$, 4 лиганда CO дает ещё 8, итого 17 электронов. При удвоении кобальт может образовать связь Co-Co и дополнить уровень до 18 электронов.

Вещество **K** – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, октокарбонилдикообальт, **L** – $\text{HCo}(\text{CO})_4$, тетракарбонилкобальтовая кислота.

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (2)	2x0,25 б. = 0,5 б.
Название смеси веществ В и С	0,5 б.
Написание названий веществ А–Н, J–M, I–V	18x0,25 б. = 4,5 б.
Написание формул веществ А–Н, J–M, I–V	18x0,25 б. = 4,5 б.
ИТОГО	10 б.

