

ЗАДАНИЯ теоретического тура
10 класс

Задача 1. Химик установил молярные массы и состав ряда бинарных газообразных соединений элемента X с кислородом, водородом, азотом и бором. По небрежности он записал результаты анализа на отдельных листках бумаги и не указал, что к чему относится. Найденные молярные массы составляли 20, 54, 68 и 71 г/моль. Анализ состава соединений дал следующие результаты: 29,6% O, 19,6% N, 16,1% B и 5,0% H. Тем не менее, экспериментатор легко вышел из положения. Покажите, как он мог это сделать. Чтобы убедиться, что из подобного положения всегда можно найти выход, исследователь умышленно не указал в последующих опытах с бинарными соединениями элемента Y с кислородом, водородом, азотом и фтором, к каким веществам относятся следующие данные: молярные массы 52, 58, 68, 138 г/моль, содержание элемента Y 82,8%, 52,9%, 46,1%, 17,5%. Как он смог расшифровать эти данные? (Содержание элементов приведено в массовых процентах).

Решение.

1. Логично предположить, что самым легким из этих соединений будет соединение с водородом. Из них молекулярную массу 20 имеет фтороводород – HF. Тогда элемент X – F.
2. Определим формулы остальных соединений AF_n .
 $n \cdot 19 = 29,6\%$
 $M(A) = 70,4\%$. Тогда A – кислород, $n = 2$. Соединение с кислородом – OF_2 ($M = 54$). Аналогично определяем формулы остальных веществ: BF_3 ($M = 68$), NF_3 ($M = 71$).
3. Рассмотрим, в каком случае данная массовая доля от молекулярной массы вещества однозначно указывает на элемент. $53,9\% \cdot 52 = 28 = Y_x N_2$. Отсюда Y – углерод. Соединение – $(CN)_2$
4. $47,1\% \cdot 68 = 32 = C_x O_2$. Следовательно, это соединение $C_3 O_2$ ($M = 68$).
5. Рассмотрим два оставшихся случая. $58 \cdot (100 - 17,5\%) = 47,85$, что соответствует формуле соединения $C_4 H_{10}$.
6. Тогда для фторида $138 \cdot 82,5\% = 113,85$, следовательно, формула вещества $C_2 F_6$.

Разбалловка: Определение $C_3 O_2$ и $(CN)_2$ – по 2 балла, определение остальных шести веществ – по 1 баллу.

Задача 2. Вещество **А**, содержащее 6,2% воды, широко используется в строительстве и медицине в качестве вяжущего материала. При этом в процессе использования соединение **А** при смешении с водой превращается в вещество **Б**, содержащее 20,9% воды, которое является основой известного минерала. При прокаливании при 110-170 С° **Б** превращается обратно в **А**. При нагревании выше 220 С° вещество **А** превращается в соединение **В**, которое также используется для строительных и других целей, но реже, поскольку механические свойства материала **Б**, полученного из **В**, значительно уступают свойствам материала **Б**, полученного из **А**. При прокаливании выше 450 С° вещество **В** превращается в полиморфную модификацию **В'**, которая не твердеет при смешении с водой. Прокаливанием **В** при температуре выше 1000 С° получают вещество **Г**, которое вновь схватывается и твердеет при смешении с водой.

А) Определите вещества **А – Г**

Б) то такое *полиморфная модификация*? Приведите три известных Вам примера полиморфизма.

В) Приведите известные Вам тривиальные названия вещества **В'**, не твердеющего в присутствии воды.

Г) В чем причина того, что полиморф **В'**, в отличие от **В**, не взаимодействует с водой? Ответ обоснуйте.

Д) При смешивании вещества **А** с водой процесс затвердевания происходит довольно быстро, что создаёт известные трудности при его использовании. Предложите и обоснуйте два способа (химических или физических) замедления этого процесса.

Решение.

1) Условие задачи однозначно указывает на химию сульфата кальция.

А – алебастр, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Б - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гипс

В – $\alpha\text{-CaSO}_4$

В' - $\beta\text{-CaSO}_4$ – Жжёный, мёртвый гипс

Г - $x\text{CaSO}_4 \cdot y\text{CaO}$

2) Полиморфизм – способность некоторых веществ существовать в состояниях с различной кристаллической структурой. Полиморфные модификации – структурные разновидности одного и того же вещества. Например, кварц – тридимит – кристобалит (SiO_2), α -ромбическая, β -моноклинная и γ -моноклинная сера (S_8), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и так далее.

3) Крайне медленное взаимодействие полиморфа **В'** с водой обусловлено высокой прочностью его кристаллической решетки.

4) Возможные варианты:

– Добавление кислоты (например, уксусной – используется на практике) – приводит к повышению «связанности» воды в растворе;

– Снижение температуры (кинетический эффект)

Разбалловка

Определение всех в-в – 1 балл

Три примера полиморфизма – по 1 баллу, итого 3 балла

Тривиальные названия CaSO_4 – по 0,5 балла за название, сумма 1 балл.

Причина отсутствия взаимодействия мёртвого гипса с водой – 1 балл

Способы замедления твердения – 1 балл за способ + 1 балл за обоснование.

Задача 3. При масс-спектрометрическом исследовании процессов, протекающих при испарении некоторых фосфатов в различных условиях, получены данные, представленные ниже в таблице:

Относительные интенсивности пиков фосфорсодержащих ионов, %%

Состав исходной твердой фазы	M/e					
	102	86	47	63	62	284
Na ₃ P ₃ O ₉	3.7	100	–	–	–	–
Na ₃ P ₃ O ₉ + Fe	2.6	100	18.1	0.9	–	–
Na ₃ P ₃ O ₉ + Al	–	100	1.4	–	79.1	–
Ca(PO ₃) ₂	–	–	100	9.4	0.7	4.8
Ca(PO ₃) ₂ + Fe	–	–	100	8.2	11.1	–
Ca(PO ₃) ₂ + Al	–	–	100	6.1	20.0	–
Ca ₂ P ₂ O ₇	–	–	100	6.8	0.5	–
Ca ₂ P ₂ O ₇ + Fe	–	–	100	2.3	3.8	–
Ca ₂ P ₂ O ₇ + Al	–	–	100	0.6	18.3	–

Объясните результаты эксперимента и предложите схему равновесий, наблюдающихся при испарении фосфатов.

Для справки: метод масс-спектрометрии основан на определении отношения масса/заряд для катионов, образующихся при ионизации электронным ударом частиц, образующихся при испарении вещества, находящегося в камере масс-спектрометра. При этом в основном образуются однозарядные ионы. Шкала калибруется в единицах M/e (M – относительная молекулярная масса, e – элементарный электрический заряд в Стонеях).

Решение.

Выполним отнесение пиков в масс-спектре. Наиболее вероятным представляется следующее:

47 – PO⁺

62 – P₂⁺

63 – PO₂⁺

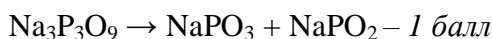
86 – NaPO₂⁺

102 – NaPO₃⁺

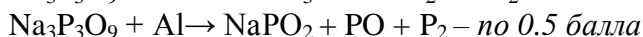
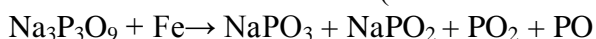
284 – P₄O₁₀⁺

Разбалловка: по 1 баллу за отнесение каждого пика. Итого 6 баллов.

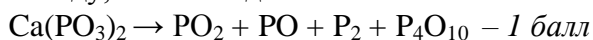
Таким образом, при испарении триметафосфата натрия происходит его диссоциация в газовой фазе до монометафосфата и (в большей степени) восстановление фосфора до степени окисления +3:

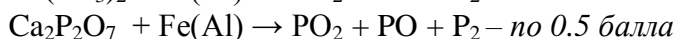
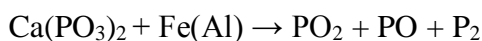


В присутствии восстановителей (алюминия, железа) восстановление идет дальше до степеней окисления +2 и 0 (с более сильным восстановителем – алюминием):



Метафосфат кальция переходит в газовую фазу с разложением до оксида и с последующим восстановлением. В случае пирофосфата кальция разложение оксида фосфора(V) происходит, вероятно, легче, поскольку пик, соответствующий данному оксиду, не наблюдается.





Алюминий в обоих случаях проявляет более сильные восстановительные свойства, чем железо.

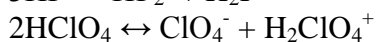
Задача 4. Многие неорганические и органические жидкости относятся к классу протонных растворителей. Самый известный растворитель из этой группы – H_2O .

Протонные растворители объединяет способность к образованию водородных связей; в их молекулах содержится «кислые» водороды. Все эти растворители подвержены автопротолизу (для воды уравнение соответствующего процесса имеет вид – $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq.})} \leftrightarrow \text{OH}^-_{(\text{aq.})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq.})}$, при этом $\text{OH}^-_{(\text{aq.})}$ в водных растворах являются носителями основных, а $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq.})}$ – кислотных свойств).

А) Напишите уравнения автопротолиза для жидких NH_3 , HF , HClO_4 .

Б) Напишите уравнения процессов, протекающих при растворении в каждом из этих растворителей следующих веществ: ледяная уксусная кислота, каустическая сода, сильвин, *aqua vitae*. В качестве кислоты или основания будут выступать эти соединения в каждом из трёх растворителей? Ответ поясните.

Решение.



$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{сольв.}} + \text{NH}_3_{\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{сольв.}} + \text{NH}_4^+_{\text{сольв.}}$ – уксусная кислота выступает в роли кислоты

$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{сольв.}} + \text{HF}_{\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+_{\text{сольв.}} + \text{F}^-_{\text{сольв.}}$ – уксусная кислота выступает в роли основания

$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{сольв.}} + \text{HClO}_{4\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+_{\text{сольв.}} + \text{ClO}_4^-_{\text{сольв.}}$ – уксусная кислота выступает в роли основания

$\text{NaOH}_{\text{сольв.}} + \text{NH}_3_{\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{сольв.}} + \text{NH}_2^-_{\text{сольв.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{сольв.}}$ – гидроксид натрия проявляет свойства основания

$\text{NaOH}_{\text{сольв.}} + \text{HF}_{\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{сольв.}} + \text{HF}_2^-_{\text{сольв.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{сольв.}}$ – гидроксид натрия проявляет свойства основания

$\text{NaOH}_{\text{сольв.}} + \text{HClO}_{4\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{сольв.}} + \text{ClO}_4^-_{\text{сольв.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{сольв.}}$ – гидроксид натрия проявляет свойства основания

$\text{KCl}_{\text{сольв.}} + \text{NH}_3_{\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{сольв.}} + \text{Cl}^-_{\text{сольв.}}$ – хлорид калия не проявляет кислотно-основных свойств

$\text{KCl}_{\text{сольв.}} + \text{HF}_{\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{Cl}^-_{\text{сольв.}} + \text{K}^+_{\text{сольв.}}$ – хлорид калия не проявляет кислотно-основных свойств

$\text{KCl}_{\text{сольв.}} + \text{HClO}_{4\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{HCl}_{\text{сольв.}} + \text{K}^+_{\text{сольв.}} + \text{ClO}_4^-_{\text{сольв.}}$ – хлорид калия выступает в роли основания

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{сольв.}} + \text{NH}_3_{\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-_{\text{сольв.}} + \text{NH}_4^+_{\text{сольв.}}$ – спирт выступает в роли кислоты

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{сольв.}} + \text{HF}_{\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+_{\text{сольв.}} + \text{F}^-_{\text{сольв.}}$ – спирт выступает в роли основания

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{сольв.}} + \text{HClO}_{4\text{сольв.}} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+_{\text{сольв.}} + \text{ClO}_4^-_{\text{сольв.}}$ – спирт выступает в роли основания

Проявление тех или иных свойств определяется тем, концентрация каких ионов, образующихся при автопротолизе растворителя, увеличивается при внесении данного вещества в раствор. Например, гидроксид натрия взаимодействует с аммиаком с образованием слабого основания NH_4OH – из-за связывания ионов аммония увеличивается концентрация амидных ионов. И так далее.

Разбалловка:

За каждое правильно составленное равновесие автопротолиза по 1 баллу.

За каждое правильно составленное уравнение диссоциации с пояснением характера взаимодействия в-в – 0,6 балла. Без пояснения – по 0,3 балла.

Задача 5. В промышленности реакцию получения галогенпроизводного X проводят в присутствии катализатора $SbCl_5$ при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 атм. Для получения 24,20 кг X использовали $11,20\text{ м}^3$ (н.у.) фтороводорода и необходимое количество тетрахлорметана.. Известно, что выход продукта реакции составляет 80% от теоретически возможного.

- 1) Приведите формулу X и назовите его по систематической номенклатуре.
- 2) Какие побочные продукты образуются при синтезе X?
- 3) Как вещество X использовалось в прошлом веке? Приведите примеры 2 веществ, относящихся к другим классам, но использовавшихся подобным образом.
- 4) По каким причинам X запрещён к применению в ЕЭС и некоторых других странах? Приведите соответствующие уравнения реакций с пояснениями.

Решение:

1) Пересчитаем данные:

$$m(X)_{(\text{теор.})} = 24,2 \cdot 100/80 = 30,25 \text{ кг}$$

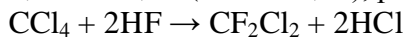
$$v(\text{HF}) = 11,2 \text{ м}^3 / 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль} = 0,5 \text{ кмоль}$$

2) По химическому смыслу в реакции между CCl_4 и HF возможен только обмен атомами галогенов. Поэтому предположим, что в реакцию вступило n моль HF, тогда образуется CF_nCl_{4-n} (X):



3) Исходя из выше полученных данных, можно составить уравнение:

$$0,5/n = 30,25 / (154 - 16,5n), \text{ решая которое получим } n = 2.$$



X – CCl_2F_2 дифтордихлорметан (хладагент R-12) относится к классу хладонов (фреонов).

Ответ:

- 1) Дифтордихлорметан CF_2Cl_2
- 2) Очевидно, другие галогенпроизводные метана: $CFCl_3$, CF_3Cl , CF_4 .
- 3) В качестве хладагента, (хладон R-12). В качестве хладагентов также применяются, например, жидкий аммиак, изобутан...
- 4) Из-за разрушения озонового слоя.
 $CF_2Cl_2 = CF_2Cl\cdot + Cl\cdot$ (образование радикалов под действием УФ)
 $Cl\cdot + O_3 = ClO\cdot + O_2$ (разрушение озона)
 $ClO\cdot + O_3 = 2O_2 + Cl\cdot$ (регенерация радикала, приводящая к каталитическому характеру процесса)

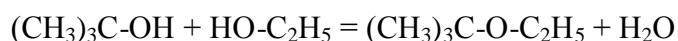
Баллы:

- 1) Расчет числа моль HF и теоретической массы X – 1 б (по 0,5 б).
Формула X – 3 б, название X – 1 б.
- 2) За 2-3 формулы или слова «галогенпроизводные метана» - 1 б.
- 3) За применение – 1 б, за 2 примера веществ других классов – 1 б (по 0,5 б).
- 4) За причину – 1 б. За 2 реакции (образование радикала и разрушение молекулы озона) – 1 б (по 0,5 б). **Итого:** 10 баллов

Задача 6. Известно, что синтез несимметричных простых эфиров из смеси двух спиртов в условиях кислотного катализа обычно неудобен, так как образуется сложная смесь продуктов. Исключением является реакция между третичными и первичными спиртами. Так, например, нагревание до 70°C 30 мл 95%-ного (по массе) этанола, 75 мл 15%-ной серной кислоты и 23,3 мл ($d=0,775$ г/мл) трет-бутанола (1,1-димилэтанол) приводит к отгонке 26,6 г продукта, кипящего при 64°C. Элементный анализ этой жидкости показал, что массовая доля углерода в ней составляет 66,30%.

1. Почему температура кипения этой жидкости ниже температуры кипения чистого трет-бутилметилового эфира (72°C)? Какие вещества содержатся в отгоняющийся при 64°C жидкости?
2. Как выделить из нее чистый трет-бутилметилвый эфир?
3. Какова массовая доля трет-бутилметилового эфира в этой жидкости?
4. Рассчитайте выход трет-бутилметилового эфира по этой методике (в % от теоретического).
5. Почему приведенная методика позволяет получить с высокими выходами несимметричные эфиры только третичных спиртов? Как можно получить несимметричные простые эфиры в общем случае?
6. Почему попытка повысить концентрацию серной кислоты резко снижает выход желаемого продукта?

Решение. Очевидно, что протекает реакция



1. Массовая доля углерода в трет-бутилметилом эфире составляет $\frac{6 \cdot 12}{6 \cdot 12 + 14 \cdot 1 + 16} \cdot 100\% = 70,6\%$. Очевидно, что пониженное содержание углерода в продукте перегонки связано с наличием в нем примеси с малым содержанием углерода. Так как в реакционной смеси присутствует большое количество воды можно предположить, что именно она и является примесью. На это указывает и понижение температуры кипения продукта перегонки по сравнению с температурой кипения чистого трет-бутилметилового эфира. Следовательно, перегоняется **azeotropic mixture** трет-бутилметилвый эфир - вода.

2. Для того, чтобы получить чистый трет-бутилметилвый эфир необходимо обработать продукт перегонки подходящим осушителем и вновь перегнать продукт. Для осушки простых эфиров удобно применять следующие осушители: безводные Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, CaCl_2 , металлический Na.

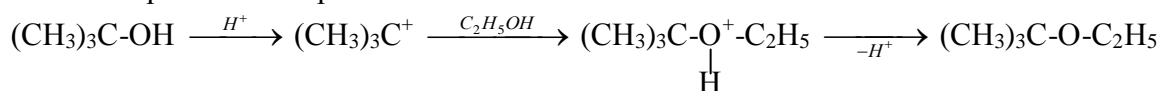
3. Предположим, что в 26,6 г продукта перегонки содержится x г трет-бутилметилового эфира и $(26,6 - x)$ г воды. Тогда массовая доля углерода в смеси будет равна

$$\frac{0,706 \cdot x}{26,6} = 0,663$$

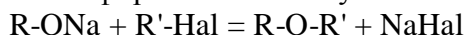
Отсюда: $x = 25,0$ г.

4. Очевидно, что в реакции этанол взят в значительном избытке, поэтому расчет выхода необходимо вести по трет-бутанолу. Количество взятого в реакцию трет-бутанола равно $dV/M = 0,244$ моль. 25 г образовавшегося трет-бутилметилового эфира соответствует 0,245 моль. Таким образом (в пределах ошибки измерений) реакция прошла полностью, т.е. выход продукта составляет 100%.

5. Тот факт, что реакция протекает только с третичными спиртами позволяет предположить, что в качестве промежуточного продукта образуется относительно устойчивый третичный карбокатион:



Другие несимметричные простые эфиры обычно получают по реакции Вильямсона:



6. При повышении концентрации серной кислоты происходит дегидратация третичных спиртов. В данном случае образуется изобутилен и выход в реакции резко падает.

Разбалловка

За объяснение состава отгоняющегося азеотропа – 1 балл

За способ очистки *трет*-бутилметилового эфира – 1 балл

За расчет массовой доли *трет*-бутилметилового эфира в азеотропе – 2 балла

За расчет выхода *трет*-бутилметилового эфира – 2 балла

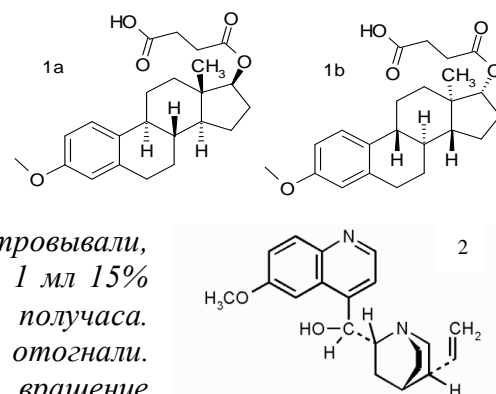
За объяснение механизма реакции – 2 балла

За общий метод синтеза простых эфиров – 1 балл

За образование изобутилена при повышении концентрации H_2SO_4 – 1 балл

Итого – 10 баллов

Задача 7. К раствору 0,2 г смеси двух изомерных сукцинатов (эфиров янтарной кислоты) 3-метоксиэстрола (рис. 1а, 1б) в 2 мл 92% водного ацетона добавили раствор 0,5 г хинина (рис. 2). Смесь перемешивали при нагревании до растворения осадка, затем охладили и оставили упариваться на воздухе.



Выпавший через три дня осадок массой 0,11 г отфильтровывали, высушили и растворили в 5 мл метанола. Затем добавили 1 мл 15% раствора серной кислоты и перемешивали в течение получаса. Продукт экстрагировали хлороформом, растворитель отогнали. Получили 0,03 г продукта, дающего удельное вращение плоскополяризованного света $[\alpha]_D = -47^\circ$ (CHCl_3 , 20°C , 1 дм, 3 мг/мл).

Зная, что как хинин, так и его соли с оптически неактивными веществами вращают плоскость поляризации в положительную сторону, ответьте на следующие вопросы:

1) Какой процесс описан в методике? Напишите схемы проводимых реакций.

2) Какие ещё способы получения (или выделения) оптически активных веществ вы знаете? Приведите не менее 3 различных методов.

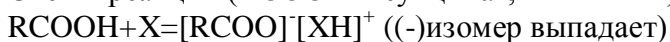
3) Зная, что удельное вращение вещества на рис. 1а $[\alpha]_D = +210^\circ$ (CHCl_3 , 20°C , 1 дм, 3 мг/мл), нарисуйте структурную формулу полученного по методике соединения (основного компонента).

4) Рассчитайте выход и оптическую чистоту (%) полученного вещества.

Решение.

1) Учитывая, что изображенные соединения (1) являются диастереомерами и продукт обладает оптической активностью, можно предположить, что речь идет о **дробной кристаллизации оптических антиподов** с асимметрической индукцией.

Схемы реакций (RCOOH – сукцинат, X - хинин):



2) Например:

Асимметрический синтез (с индукцией оптически активным веществом)

Биологический синтез на генетически-модифицированных культурах (бактериях, грибах...)

Разделение на антиподы при помощи хроматографии с оптически-активной фазой.

- 3) Т.к. продукт обладает вращением в отрицательную сторону и не содержит хинина (по условию), то ответ – вещество, изображенное на рисунке 1b.
- 4) Выход по отношению к максимально возможному (половина диастереомерной смеси): $0,03/(0,2/2)=30\%$

Выход по отношению ко всему сукцинату $0,03/0,2=15\%$

Оптическая чистота (x-доля вещества 1b):

$$-210x+210(1-x)=-47$$

$$-420x+210=-47$$

$$x=0,612 \text{ или } 61,2\%$$

Баллы:

- 1) За ответ «дробная кристаллизация» или «выделение оптического антипода перекристаллизацией» - 2 балла, за схемы реакций – 2 балла
- 2) За 3 примера – 3 балла
- 3) За верный выбор – 1 балл
- 4) За расчет выхода (любым из двух способов) – 1 балл, за расчет оптической чистоты – 1 балл.