

Решения

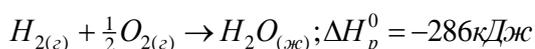
Задание 1

При гидрировании 1 моль пропена выделяется 124,5 кДж теплоты, а при сгорании 1 моль водорода выделяется 286 кДж.

- Докажите, что при сгорании 1 моль пропана выделяется больше теплоты, чем при сгорании 1 моль пропена.
- Рассчитайте тепловые эффекты сгорания пропена и пропана, учитывая, что при сгорании 1 моль графита выделяется 394 кДж, а при образовании 1 моль пропена из простых веществ поглощается 20,4 кДж.
- Рассчитайте, какой минимальный объем пропана (н.у.) нужно сжечь, чтобы довести до кипения воду, исходная температура которой 0°C, масса 1 кг, находящуюся в алюминиевой кастрюле, масса которой 400 г.

Теплоемкость воды $C_p(H_2O) = 4182 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$, алюминия $C_p(Al) = 897 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$

Решение



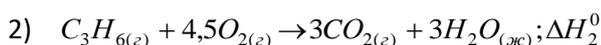
В соответствии со вторым следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{сгор\text{исх}}^0 - \sum \Delta H_{сгор\text{прод}}^0$$

Тогда энтальпию реакции гидрирования можно выразить:

$$-124,5 = \Delta H_2^0 - 286 - \Delta H_1^0$$

$$161,5 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 \Rightarrow \Delta H_2^0 < \Delta H_1^0$$



В соответствии с первым следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{f\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{f\text{исх}}^0$$

Тогда энтальпия сгорания пропена:

$$\Delta H_p^0 = -394 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 3 \text{ моль} - 286 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 3 \text{ моль} - 20,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ моль} = -2060,4 \text{ кДж}$$

Энтальпию сгорания пропана находим из уравнения

$$-124,5 = \Delta H_2^0 - 286 - \Delta H_1^0 \Rightarrow \Delta H_1^0 = -2060,4 - 286 + 124,5 = -2221,9 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_{сгор}^0(C_3H_8) = \frac{\Delta H_1^0}{1 \text{ моль } C_3H_8} = -2221,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$3) \quad Q = [m(H_2O) \cdot C_p(H_2O) + m(Al) \cdot C_p(Al)] \cdot \Delta t$$

$$Q = [1 \text{ кг} \cdot 4182 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{град}} + 0,4 \text{ кг} \cdot 897 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{град}}] \cdot 100 \text{ град} = 454080 \text{ Дж}$$

$$v(C_3H_8) = \frac{454,08 \text{ кДж}}{2221,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}} = 0,204 \text{ моль}$$

$$V(C_3H_8) = 4,57 \text{ л}$$

Система оценивания:

В решении этой задачи вместо параметра ΔH может быть использован параметр Q . Если нет ошибок в знаках тепловых эффектов, решение засчитывать как правильное.

- | | |
|--|---------|
| 1. Составление уравнений реакций, описанных в условии (по 0,5 за каждое) | 2 балла |
| 2. Составление выражения для энтальпии реакции гидрирования в соответствии с законом Гесса | 2 балла |
| 3. Правильный вывод и доказательство | 1 балл |
| 4. Расчеты энтальпии сгорания пропана | 2 балла |
| 5. Расчет энтальпии сгорания пропана | 1 балл |
| 6. Расчет объема пропана для нагревания воды | 2 балла |
| <u>Всего 10 баллов</u> | |

Задание 2

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции.

Порядок реакции может принимать значения от 0 до 3, включая дробные величины.

К реакциям нулевого порядка относят большинство гетерогенных реакций.

Скорость реакций *нулевого порядка* не зависит от концентраций веществ. Тогда $V_p = k_0$, где k_0 - константа скорости реакции нулевого порядка.

Скорость реакций *первого порядка* $A \rightarrow B$ прямо пропорциональна концентрации реагента.

Выражение для константы скорости первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}; [\text{мин}^{-1}] \quad \text{Где } \tau - \text{ время превращения, } C_0 - \text{ исходная концентрация реагента, } C_\tau -$$

концентрация реагента, оставшегося в реакции по истечении времени τ .

Скорость реакций *второго порядка* пропорциональна произведению концентраций А и В.

$$\text{Выражение для константы скорости второго порядка: } k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right); \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}} \right]$$

Выражение константы скорости *третьего порядка* при равенстве начальных концентраций реагентов:

$$k_3 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right); \left[\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{мин}} \right]$$

Время, за которое расходуется половина вещества А называют периодом полураспада (полупревращения) $\tau_{1/2}$.

Задание

Реакцию целого порядка, описываемую уравнением $2A \rightarrow B + D$, провели при двух температурах – при 30°C и 50°C – и получили следующие кинетические данные, представленные в таблице:

t °C	Время, мин	0	2	4	6	8
30 °C	[A]	5,000	2,500	1,667	1,250	1,000
50 °C	[A]	5,000	0,500	0,264	0,179	0,1351

Определите:

- порядок реакции;
- константы скорости реакции при 30°C и 50°C;
- температурный коэффициент реакции γ .
- период полупревращения А при заданной исходной концентрации 5 моль/л при двух температурах;
- как изменилась скорость реакции при 30°C через четыре минуты после начала реакции по сравнению с исходной скоростью реакции?

Решение

а) Порядок реакции найдём методом подстановки (можно использовать и другие способы): рассчитаем константу скорости реакции по кинетическим уравнениям для реакций разных порядков:

Время	2	4	6	8
k (0-й порядок)	1,25	0,8335	0,2085	0,125
k (1-й порядок)	0,3466	0,2026	0,1439	0,1116
k (2-й порядок)	0,1	0,1	0,1	0,1

Значение k остаётся постоянным при расчёте по уравнению 2-го порядка, таким образом порядок реакции – второй.

б) Константа скорости реакции $k = 0,10 \text{ мин}^{-1}$

Определим константу скорости реакции при 50°C :

$$k_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{0,5} - \frac{1}{5} \right) = 0,9 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$$

в) температурный коэффициент реакции:

$$\frac{k_{50^\circ}}{k_{30^\circ}} = \frac{0,9}{0,1} = \gamma^{\frac{50-30}{10}} \quad \gamma = 3$$

г) из уравнения для константы скорости второго порядка выводим формулу для определения периода полупревращения:

$$\text{при } 30^\circ\text{C} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0} = \frac{1}{0,1 \cdot 5} = 2 \text{ мин}$$

$$\text{При } 50^\circ\text{C} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0} = \frac{1}{0,9 \cdot 5} = 0,222 \text{ мин или } 13,3 \text{ с}$$

д) Скорость реакции найдём по закону действующих масс:

$$V_p = k_1 \cdot C_r^2 (A)$$

В начальный момент:

$$V_p = 0,1 \cdot 5^2 = 2,5 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$$

Через 4 минуты после начала:

$$V_p = 0,1 \cdot 1,667^2 = 0,278 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$$

Таким образом, через 4 минуты после начала реакции скорость уменьшилась в 9 раз.

Система оценивания:

Определен порядок реакции	3 балла
Определены константы скорости при температурах 30° и 50°C (по 1 баллу)	2 балла
Определен температурный коэффициент реакции	1 балл
Определены периоды полураспада при двух температурах (по 1 баллу)	2 балла
Определены начальная и через 4 мин скорости реакции при 30°C и сделан вывод об изменении скорости	2 балла
<i>Всего 10 баллов</i>	

Задание 3

Безводный хлорид алюминия имеет важное значение при проведении многих органических реакций в качестве катализатора (кислота Льюиса). В промышленности его получают действием смеси CO и Cl_2 на обезвоженный каолин или боксит в шахтных печах.

В отличие от хлоридов других активных металлов, безводный AlCl_3 при нагревании и обычном давлении не плавится, а при достижении 183°C возгоняется, причем в газовой фазе его молярная масса возрастает в два раза.

В воде хорошо растворим: $S_{25^\circ\text{C}}(\text{AlCl}_3) = \frac{44,4\text{г}}{100 \text{ г}(\text{H}_2\text{O})}$. При 25°C из водных растворов осаждается в форме

гексагидрата. Однако, при прокаливании кристаллов гексагидрата, в отличие от безводной формы соли, образуется твердый невозгоняющийся остаток.

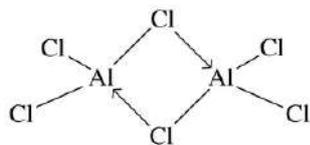
Задание

- 1) Объясните причину способности б/в AlCl_3 возгоняться. Составьте структурную формулу этого соединения в газовой фазе и объясните характер химических связей.
- 2) Напишите уравнение описанного промышленного процесса получения б/в AlCl_3 . Возможно ли получение б/в AlCl_3 по реакции: $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$?
- 3) Рассчитайте, какую массу б/в AlCl_3 следует взять, чтобы приготовить 100г насыщенного при 25°C раствора?
- 4) Объясните, почему гексагидрат AlCl_3 при прокаливании не возгоняется подобно б/в AlCl_3 , а дает твердый остаток? Составьте общее уравнение процесса прокалывания гексагидрата AlCl_3 .
- 5) Объясните механизм действия AlCl_3 как катализатора при хлорировании бензола.

- б) Возможно ли в органическом синтезе использование гексагидрата $AlCl_3$ в качестве катализатора? Почему?

Решение

- 1) В отличие от хлоридов других активных металлов, имеющих ионное строение, хлорид алюминия обладает значительной долей ковалентного характера. Так как чем больше заряд катиона, тем сильнее протекает его взаимодействие с окружающими ионами, тем меньше полярность связи и больше ковалентная составляющая. При этом на валентном уровне алюминия есть вакантная орбиталь, дающая ему возможность быть акцептором неподеленной электронной пары и образовывать донорно-акцепторную связь. В результате атомы алюминия становятся четырехкоординационными с тетраэдрической координацией, а часть атомов хлора становятся мостиковыми двухкоординационными. При нагревании такие частицы Al_2Cl_6 переходят в газовую фазу, что подтверждается удвоенным значением молекулярной массы. Таким образом, в соединении Al_2Cl_6 присутствуют шесть сильнополярных ковалентных связей образованных по обменному механизму и две ковалентных связи, образованных по донорно-акцепторному механизму.



(в качестве правильного ответа можно принимать структурную формулу димера с указанием характера имеющихся связей).

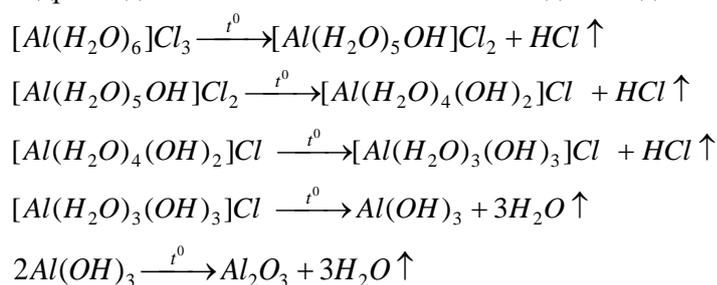
- 2) $Al_2O_3 + 3CO + 3Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2AlCl_3 + 3CO_2$ уравнение 1

По уравнению $2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2 \uparrow$ получение б/в $AlCl_3$ возможно в том случае, когда алюминий обрабатывается газообразным $AlCl_3$. В растворе соляной кислоты получается гидратированный хлорид алюминия.

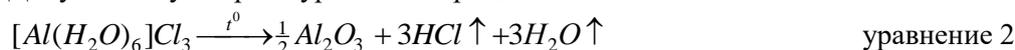
- 3) Если $S_{25^0C}(AlCl_3) = \frac{44,4 \text{ г}}{100 \text{ г}(H_2O)}$, тогда $\omega_{25^0C}(AlCl_3) = \frac{44,4}{144,4} = 0,3075$, таким образом

$$m(AlCl_3) = 30,75 \text{ г}$$

- 4) Трехзарядный катион Al^{3+} сильно взаимодействует с молекулами воды координационной сферы и при нагревании подвергается гидролизу с образованием гидроксолей с последующим разложением до гидроксида алюминия и в конечном счете до оксида:

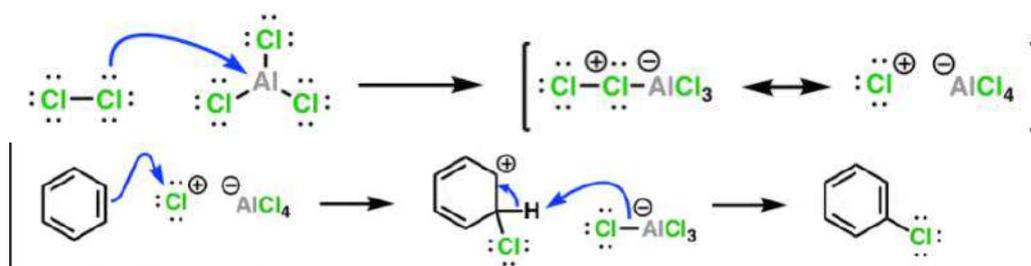


Допустимо суммарное уравнение процесса:



Твердый остаток при прокаливании гексагидрата – Al_2O_3 .

- 5) Механизм действия б/в $AlCl_3$ в качестве катализатора:



Кристаллогидрат хлорида алюминия не может быть катализатором в органическом синтезе поскольку является координационно насыщенным соединением.

Система оценивания:

1. Указана значительная доля ковалентности в трихлориде алюминия 0,5 балла
 Отмечена возможность быть акцептором неподеленной электронной пары, то есть выступать в качестве акцептора при образовании донорно-акцепторной связи, и образовывать молекулярную форму в виде димера 1 балл
 Отмечен характер связей в димере: шесть ковалентных по обменному механизму, две – по донорно-

акцепторному	0,5 балла
Приведена структурная формула димера	0,5 балла
	Всего 2,5 балла
2. Составлено уравнение 1	1 балл
Правильный ответ на вопрос о возможности получения б/в соли в указанной реакции	0,5 балла
3. Рассчитана масса б/в $AlCl_3$ для получения насыщенного раствора	1 балл
4. Составлено суммарное уравнение процесса термического разложения гексагидрата (или несколько уравнений по ступеням) и указана формула твердого остатка	2 балла
5. За объяснение механизма действия б/в $AlCl_3$ в качестве катализатора	2 балла
Правильный ответ на вопрос о каталитических свойствах гексагидрата	1 балл
<u>Всего 10 баллов</u>	

Задание 4

Вещество А – газ с неприятным запахом массой 80 г разделили на две равные части. Первую часть пропустили с помощью барботёра через подкисленный серной кислотой водный раствор сульфата ртути. Образовавшееся при этом вещество D отогнали из водного раствора. Все вещество D, а также 22,4 л (н.у.) водорода поместили в автоклав, содержащий скелетный никель, нагрели до $770^{\circ}C$, по окончании реакции получили жидкое вещество E, которое прибавили к нагретой до $180^{\circ}C$ серной кислоте, получив газ (н.у.) G. Газ G смешали с 22,4 л (н.у.) хлора, и, нагрев до $500^{\circ}C$, получили после прохождения реакции и охлаждения жидкое вещество L, обладающее резким запахом и раздражающими свойствами.

Вторую часть вещества А пропустили через раствор, полученный прибавлением 24 г металлического магния (в виде стружки) к раствору 94 г бромметана в диэтиловом эфире. В результате реакции образовалось и улетучилось газообразное (н.у.) вещество Q с плотностью по водороду равной 8. После упаривания эфира получили твердое вещество M.

При взаимодействии всего вещества M и всего вещества L образовалось органическое вещество R, которое при взаимодействии с бромом массой 160 г, растворенным в четыреххлористом углероде привело к образованию органического вещества T. Известно, что при сжигании на воздухе всего количества полученного вещества G образуется 67,2 л (н.у.) углекислого газа и 54 мл воды.

Задание

1. Определите вещества D, E, G, L, Q и M, R, T и напишите уравнения реакций их получения, используя структурные формулы веществ.
2. Определите массу полученного вещества T. Приведите структурную формулу вещества T и назовите его и вещество R по номенклатуре ИЮПАК.

Решение

Схема синтеза представлена на рисунке.

Так как вещество А реагирует в условиях реакции Кучерова, то это алкин. Так как при сгорании всего производного вещества А – вещества G образуется 67,2 л углекислого газа ($67,2/22,4 = 3$ моль) и 54 мл воды ($54/18 = 3$ моль), это означает, что простейшая формула вещества G C_3H_6 , такой формуле отвечает пропилен или циклопропан.

Более, чем три атома углерода вещество G содержать не может, так как тогда оно не будет газом (алкины газообразны при н.у. до 4 атомов углерода).

Предположим, что G - это пропен, тогда еще предшественник, вещество А алкин – пропин. В этом случае количество вещества пропилен (G) равно 1 моль (так как при сжигании образовалось 3 моль углекислого газа и 3 моль воды). Докажем предположение - формулу пропина (А).

Ацетилен (А) вступает в реакцию Кучерова с образованием ацетона (D). Ацетон восстанавливается водородом до изопропанола (E), который дегидратируется серной кислотой при $180^{\circ}C$ до пропилен (G). В указанных условиях циклопропан получен быть не может. Далее пропилен парофазно хлорируют по Львову с образованием аллилхлорида (L).

При взаимодействии 94 г (1 моль) бромметана и 24 г (1 моль) магния в эфире образуется реактив Гриньяра – метилмагнийбромид, который при взаимодействии с пропином образует с ним «пропиновый» реактив Гриньяра (M) за счет СН-кислотности алкинов, а метилмагнийбромид превращается в метан (газ Q).

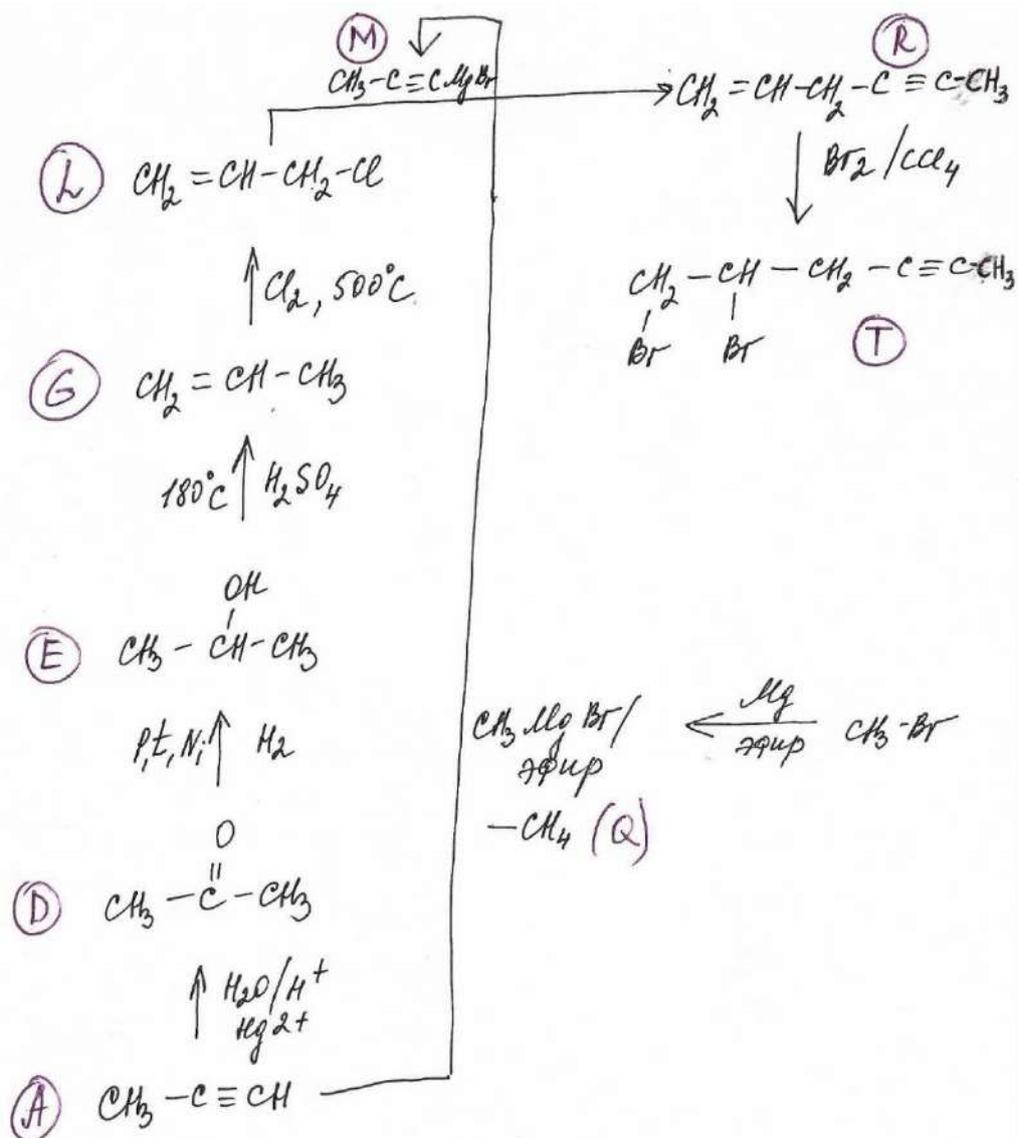
Подтверждением того, что Q - это метан, является его плотность по водороду: ($16/2 = 8$). Далее «пропиновый» реактив Гриньяра (M) реагирует с аллилхлоридом (L) с образованием вещества с названием по ИЮПАК **гекс-1-ен-4-ин** (R). При взаимодействии соединения, имеющего двойную и тройную связь, в котором нет их сопряжения (в данном случае это так – между кратными связями есть

метиленовая группа) активнее двойная связь, именно по ней происходит присоединение брома с образованием вещества с названием по номенклатуре ИЮПАК **5,6-дибромгекс-3-ин** (Т). В случае другого варианта присоединения брома ответ не засчитывается.

Так как пропилен (вещество G) получилось 1 моль, количество вещества А и всех веществ, которые из него получены (D, E, G, L) тоже по 1 моль, столько же вещества А пошло на образование «пропинового» реактива Гриньяра.

Поэтому, вещества L и M реагируют в количестве 1 моль, образуется 1 моль вещества R, а из него 1 моль вещества T.

Масса вещества T = 1 моль × 240 г/моль = 240 г



Система оценивания

За написание уравнения реакции получения вещества D – 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества E - 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества G - 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества L - 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества Q и M - 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества R - 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества T с правильной структурной формулой вещества T - 1 балл, с брутто-формулой или неправильным присоединением брома – 0 баллов

За вычисление массы вещества T - 2 балла

За название вещества R и T по номенклатуре ИЮПАК по 0,5 баллов (всего 1 балл)

Итого 10 баллов

Задание 5

Кристаллическое органическое вещество А с брутто-формулой $C_{13}H_{11}NO$ внесли в реакционную колбу, добавили избыток разбавленной соляной кислоты и прокипятили, в результате вещество А растворилось. В колбу поместили барботер паровика и провели перегонку с водяным паром, после чего остаток в реакционной колбе упарили досуха, получив бесцветное кристаллическое органическое вещество Б, растворимое в воде. Дистиллят упарили, получив бесцветное кристаллическое ароматическое органическое вещество Г.

При кипячении с азеотропной отгонкой воды вещества Г с этанолом в присутствии каталитических количеств серной кислоты получили жидкое кислородсодержащее вещество Д с цветочно-фруктовым запахом, элементный анализ которого показал следующее содержание углерода, водорода и азота: С - 72,00 %; Н - 6,67 %, N - 0 %. Переведенное из соли в органическое основание вещество Б при взаимодействии с бромной водой получают белое азотсодержащее органическое кристаллическое вещество Е, не растворимое в воде и имеющее молярную массу 330 г/моль.

Задание

1. Определите структурную формулу вещества А, назовите его по номенклатуре ИЮПАК.
2. Напишите уравнения всех описанных реакций, указав структурные формулы веществ Б, Г, Д, Е.
3. Предложите уравнение реакции синтеза вещества А из веществ Б и Д.

Решение

Кипячение органического вещества в водном растворе минеральной кислоты, вероятно, это реакция гидролиза, исходя из брутто-формулы можно предположить, что это вещество амид или оксим. Оксимом это соединение быть не может, так как в результате гидролиза образуются органические вещества, а гидроксилламин вещество неорганическое.

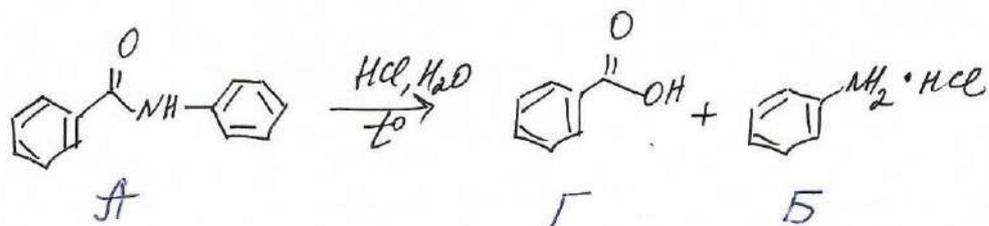
Предположим, что это амид. С учетом того, что один из продуктов гидролиза (Г) – вещество ароматическое, то исходя из брутто-формулы $C_{13}H_{11}NO$ по содержанию водорода вполне очевидно, что и второй продукт гидролиза (Б) ароматическое вещество, то есть в веществе А есть два бензольных кольца и амидная группа. Исходя из этих данных под описание вещества (А) подходит вещество с названием по ИЮПАК **N-фениламид бензойной кислоты**.

Проверим предположение. N-фениламид бензойной кислоты при кипячении в воде в присутствии соляной кислоты гидролизует на бензойную кислоту (Г) и гидрохлорид анилина (Б). Бензойная кислота вступает в реакцию этерификации с этанолом при катализе серной кислотой с азеотропной отгонкой воды с образованием этилбензоата (Д). Это подтверждается сравнением содержания углерода и водорода в этилбензоате с данными элементного анализа, либо можно вывести простейшую брутто-формулу этилбензоата из данных элементного анализа и зная, что вещество кислородсодержащее: С - 72,00 %; Н - 6,67 %, О - 21,33%, тогда можно вывести брутто-формулу: $C_xH_yO_z = 72/12 : 6,67/1 : 21,33/16 = 6:6,67:1,33 = 9:10:2$, то есть $C_9H_{10}O_2$ - соответствует брутто-формуле этилбензоата.

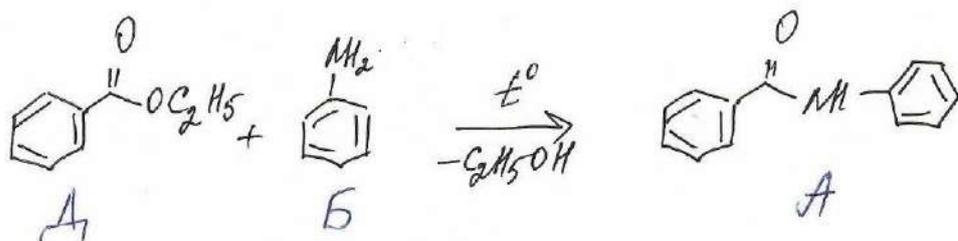
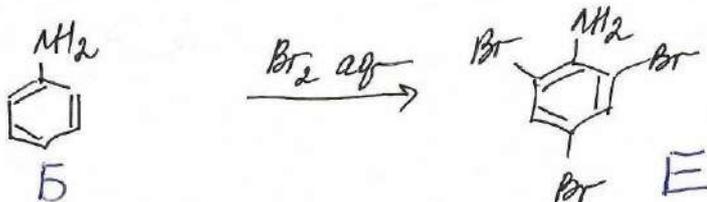
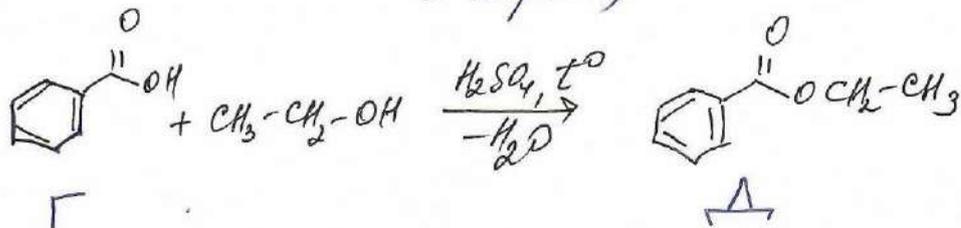
Предположение, что вещество Б – анилин (в виде гидрохлорида) – доказывает то, что Б вещество азотсодержащее и что оно в виде свободного основания вступает в качественную реакцию с бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина (Е), что соответствует молярной массе 330 г/моль. Указание на то, что Б именно соль, а не основание – то, что вещество Б растворимо в воде (анилин в воде не растворим). Соли аминов нелетучи с водяным паром, бензойная кислота перегоняется с водяным паром.

Вещество А можно получить из веществ Б и Д по реакции взаимодействия анилина с этилбензоатом при нагревании с отгонкой этилового спирта.

Уравнения реакций представлены на рисунке:



(пертопяетя
е' парол)



Система оценивания

- За определение структурной формулы вещества А – 3 балла
- За написание уравнения реакции гидролиза вещества А – 2 балла
- За написание уравнения реакции вещества Г с этанолом – 1 балл
- За написание уравнения реакции вещества Б с бромной водой – 1 балл
- За написание схемы синтеза вещества А из веществ Б и Д – 2 балла
- За название вещества А по номенклатуре ИЮПАК – 1 балл

Итого 10 баллов.

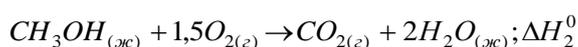
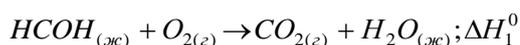
Решения

Задание 1

Преобразование 1 моль формальдегида в метанол при взаимодействии с водородом сопровождается выделением 131,9 кДж теплоты, тогда как при образовании 1 моль воды из простых веществ выделяется 286 кДж.

- 1) Докажите, что при сгорании 1 моль метанола выделяется больше теплоты, чем при сгорании 1 моль формальдегида.
- 2) Рассчитайте тепловые эффекты сгорания метанола и формальдегида, учитывая, что при сгорании 1 моль графита выделяется 394 кДж, а при образовании 1 моль формальдегида из простых веществ выделяется 116 кДж.
- 3) Некоторое количество метанола сожгли в калориметрической бомбе, помещенной в калориметр с водой, масса которой 4 кг. Температура воды при этом увеличилась на 58°. Определите массу сожженного метанола, если постоянная калориметра равна $C_{const} = 1784,3 \frac{\text{Дж}}{\text{град}}$, а удельная теплоемкость воды составляет $C_p(H_2O) = 4182 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$.

Решение



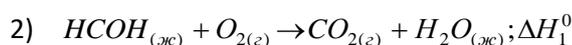
В соответствии со вторым следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{сгор\text{исх}}^0 - \sum \Delta H_{сгор\text{прод}}^0$$

Тогда энтальпию реакции гидрирования можно выразить:

$$-131,9 = \Delta H_2^0 - 286 - \Delta H_1^0$$

$$154,1 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 \Rightarrow \Delta H_2^0 < \Delta H_1^0$$



В соответствии с первым следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{f\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{f\text{исх}}^0$$

Тогда энтальпия сгорания формальдегида:

$$\Delta H_p^0 = -394 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ моль} - 286 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ моль} + 116 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ моль} = -564 \text{ кДж}$$

Энтальпию сгорания метанола находим из уравнения

$$-131,9 = \Delta H_2^0 - 286 - \Delta H_1^0 \Rightarrow \Delta H_1^0 = -564 - 286 + 131,9 = -718,1 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_{сгор}^0(\text{СН}_3\text{ОН}) = \frac{\Delta H_1^0}{1 \text{ моль СН}_3\text{ОН}} = -718,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$3) Q = [m(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) + C_{const}] \cdot \Delta t$$

$$Q = [4 \text{ кг} \cdot 4182 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{град}} + 1784,3 \frac{\text{Дж}}{\text{град}}] \cdot 58 \text{ град} = 1073713,4 \text{ Дж}$$

$$v(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{-1073,71 \text{ кДж}}{-718,1 \text{ кДж/моль}} \approx 1,5 \text{ моль}$$

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 1,5 \cdot 32 = 48 \text{ г}$$

Система оценивания:

В решении этой задачи вместо параметра ΔH может быть использован параметр Q . Если нет ошибок в знаках тепловых эффектов, решение засчитывать как правильное.

- | | |
|--|---------|
| 1. Составление уравнений реакций, описанных в условии (по 0,5 за каждое) | 2 балла |
| 2. Составление выражения для энтальпии реакции гидрирования в соответствии с законом Гесса | 2 балла |
| 3. Правильный вывод и доказательство | 1 балл |
| 4. Расчеты энтальпии сгорания формальдегида | 2 балла |
| 5. Расчет энтальпии сгорания метанола | 1 балл |
| 6. Расчет массы пропанола для нагревания воды | 2 балла |

Всего 10 баллов

Задание 2

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции.

Физический смысл порядка реакции – это число одновременно изменяющихся в процессе концентраций.

Порядок реакции может принимать значения от 0 до 3, включая дробные величины.

К реакциям нулевого порядка относят большинство гетерогенных реакций.

Скорость реакций *нулевого порядка* не зависит от концентраций веществ. Тогда $V_p = k_0$, где k_0 - константа скорости реакции нулевого порядка.

Скорость реакций *первого порядка* $A \rightarrow B$ прямо пропорциональна концентрации реагента.

Выражение для константы скорости первого порядка: $k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}$; [мин^{-1}], где τ – время превращения,

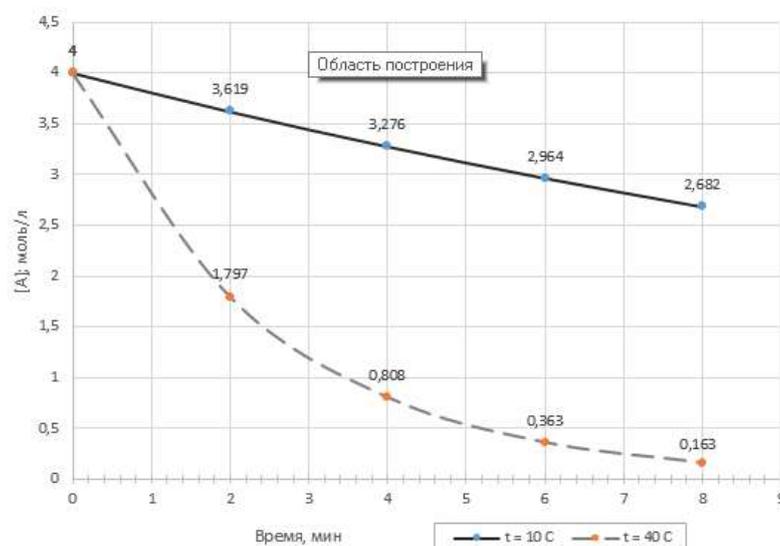
C_0 – исходная концентрация реагента, C_τ – концентрация реагента, оставшегося в реакции по истечении времени τ

Скорость реакций *второго порядка* пропорциональна произведению концентраций А и В. Выражение для константы скорости второго порядка: $k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right)$; [$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$].

Выражение константы скорости *третьего порядка* при равенстве начальных концентраций реагентов: $k_3 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$; [$\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{мин}}$]

Время, за которое расходуется половина вещества А называют периодом полураспада (полупревращения) $\tau_{1/2}$.

Зависимость концентрации вещества А от времени



Задание

Реакцию целого порядка, описываемую уравнением $A \rightarrow B + D$, провели при двух температурах – при 10°C и 40°C – и получили следующие кинетические данные, представленные на графике.

Определите:

- порядок реакции;
- константы скорости реакции при 10°C и 40°C;
- температурный коэффициент реакции γ .
- период полупревращения А при заданной исходной концентрации 4 моль/л при двух температурах;
- как изменилась скорость реакции при 40°C через четыре минуты после начала реакции по сравнению с исходной скоростью реакции?

Решение

а) Порядок реакции найдём методом подстановки (можно использовать и другие способы): рассчитаем константу скорости реакции по кинетическим уравнениям для реакций разных порядков:

Время	2	4	6	8
k (0-й порядок)	0,1902	0,1715	0,156	0,140
k (1-й порядок)	0,05	0,05	0,05	0,05
k (2-й порядок)	0,0131	0,0145	0,0161	0,0177

Значение k остаётся постоянным при расчёте по уравнению 1-го порядка, таким образом порядок реакции – первый.

б) Константа скорости реакции $k = 0,05 \text{ мин}^{-1}$

Определим константу скорости реакции при 40°C :

$$k_{1(30^\circ\text{C})} = \frac{\ln(C_0) - \ln(C_\tau)}{\tau} = \frac{\ln 4 - \ln 1,797}{2} \approx 0,4 \text{ мин}^{-1}$$

в) температурный коэффициент реакции:

$$\frac{k_{40^\circ}}{k_{10^\circ}} = \frac{0,4}{0,05} = \gamma^{\frac{40-10}{10}} \quad \gamma = 2$$

г) период полураспада для реакции 1 порядка определяется уравнением:

при 10°C $0,3 = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{1}{2} C_0$, тогда

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{10^\circ}} = \frac{0,693}{0,05} = 13,86 \text{ мин}$$

При 40°C $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{40^\circ}} = \frac{0,693}{0,4} = 1,73 \text{ мин}$ или 104 с

д) Скорость реакции найдём по закону действующих масс:

$$V_p = k_1 \cdot C_\tau (A)$$

В начальный момент:

$$V_p = 0,4 \cdot 4 = 1,6 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$$

Через 4 минуты после начала:

$$V_p = 0,4 \cdot 0,808 = 0,323 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$$

Таким образом, через 4 минуты после начала реакции скорость уменьшилась в 4,95 раз (почти в 5 раз).

Система оценивания:

Определен порядок реакции	3 балла
Определены константы скорости при температурах 10° и 40°C (по 1 баллу)	2 балла
Определен температурный коэффициент реакции	1 балл
Определены периоды полураспада при двух температурах (по 1 баллу)	2 балла
Определены начальная и через 4 мин скорости реакции при 40°C и сделан вывод об изменении скорости	2 балла

Всего 10 баллов

Задание 3

Циановодород или синильная кислота HCN – яд, вызывающий кислородное голодание тканевого типа. Однако, это вещество очень востребовано в химической промышленности: при взаимодействии с карбонильными соединениями образует циангидрины, использующиеся в производстве замещенных и непредельных карбоновых кислот, является сырьем для получения акрилонитрила, метилметакрилата, химических волокон и пр.

В настоящий момент одним из распространенных методов получения циановодорода является метод Андрусова: прямой синтез из метана и аммиака в присутствии воздуха на платиновом катализаторе. Также HCN можно получить из аммиака и угарного газа в присутствии диоксида тория в качестве катализатора.

Известно, что молекулы циановодорода существует в виде двух таутомеров.

Анион CN^- образует прочные координационные связи с металлами, и это его свойство используется в реакции Эльснера при добыче золота для его отделения от пустой породы: золотосодержащую породу перемешивают в растворе цианида натрия, пропуская через этот раствор воздух. Элементарное золото растворяется вследствие образования комплекса, в котором координационное число металла-комплексобразователя равно двум.

Задание

- 1) Составьте структурные формулы таутомеров циановодорода. Какая геометрическая форма характерна для молекул этих изомеров? Каков характер связей и механизм их образования в этих молекулах? Какова степень окисления и валентность атома углерода в этих молекулах? Какой из изомеров, на ваш взгляд, является более устойчивым?
- 2) Составьте уравнения обоих описанных способов получения HCN.

- 3) Составьте уравнение реакции Эльснера. Какие типы химических связей присутствуют в полученном комплексном соединении?
- 4) Составьте уравнение взаимодействия циановодорода с ацетоном. Какие кислоты можно получить из образовавшегося циангидрина? Составьте схему превращения (или уравнения реакций) и дайте названия кислотам по номенклатуре ИЮПАК.

Решение

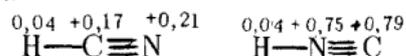
- 1) Молекула цианида водорода имеет линейную форму. Существует также её таутомерная форма (изоцианид водорода) (данные Н.С. Ахметов):



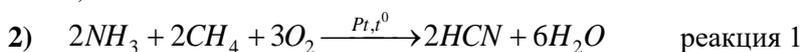
В цианиде водорода: степень окисления атома С равна +2, валентность IV. Все связи ковалентные, образованные по обменному механизму.

В изоцианиде: степень окисления атома углерода +2, валентность III. Все связи ковалентные, три связи атома N образованы по акцепторному механизму, одна – по донорно-акцепторному. Атом N – донор электронной пары, атома С, находящийся в основном состоянии и имеющий вакантную орбиталь на валентном уровне – акцептор.

Изоцианид менее термодинамически стабилен, чем цианид. Большая стабильность цианида обусловлена меньшими значениями эффективных зарядов атомов:

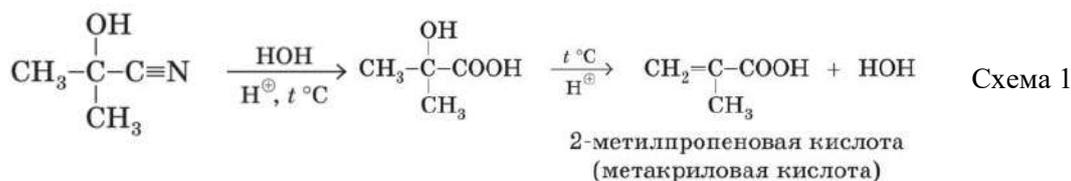
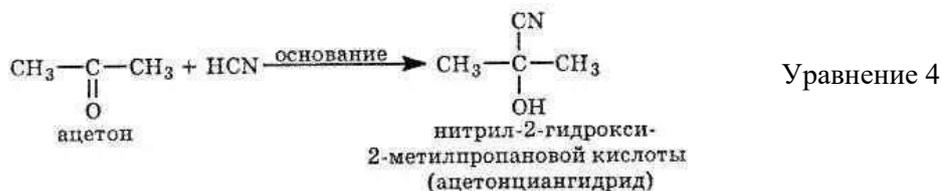


(Принимать объяснение стабильности циановодорода через проявление традиционной для атомов валентности)



В дидианоаурате (I) натрия между катионами Na^+ и анионом $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ связь ионная, между ионом комплексообразователем Au^+ и лигандами CN^- связь ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму, где Au^+ - донор, а CN^- - акцептор неподеленной электронной пары.

4)



2-гидрокси-2 метилпропионовая кислота.

Система оценивания:

1. Указана геометрия молекул изомеров (или изображена), указаны две структурные формулы изомеров HCN, указаны степени окисления и валентности атомов углерода в изомерах, указан характер связей и механизм их образования в молекулах обоих изомеров, верное указание и объяснение стабильности одного из изомеров
пункт по 0,5 баллов за каждый 2,5 балла
2. За каждое из уравнений реакций (1) и(2) по 1 баллу 2 балла
3. За уравнение 3 Эльснера 1 балл
за объяснение характера связей в комплексной соединении 1 балл
4. За уравнение 4 1 балл
(если указан только один тип связи – 0,5 балла)
5. За составление схемы превращений (или двух уравнений реакций) 2 балла
6. За название кислот 0,5 балла

Всего 10 баллов

Задание 4

К веществу А – бесцветной жидкости с характерным запахом массой 138 г прибавили 813 г бромида фосфора (III). Образовавшееся жидкое (н.у.), но легкокипящее органическое вещество D отогнали из реакционной смеси и разделили на три равные части, второй продукт реакции (фосфористую кислоту) отбросили.

Первую часть вещества D нагрели с избытком спиртового раствора щелочи, в результате чего образовалось газообразное (н.у.) органическое вещество E. Весь газ E пропустили через разогретую до 1200 °С трубчатую печь, в результате чего получили смесь двух газов (н.у.) – водорода и органического газа G. Газ G пропустили при интенсивном перемешивании через нагретый до 55 °С водный раствор смеси хлорида меди (I) с хлоридом аммония, в результате получили газообразное (н.у.) вещество L, которое отделили и тщательно высушили.

Вторую часть вещества D растворили в диэтиловом эфире и прибавили к полученному раствору 24 г магния (в виде стружки), по окончании растворения магния в реакционную смесь прибавили все количество вещества L, которое полностью прореагировало, в результате чего образовался и улетучился (н.у.) горючий газ Q с плотностью по водороду равной 15, а в колбе осталось полученное вещество M.

К оставшемуся полученному веществу M прибавили третью часть вещества D, в результате чего образовалось органическое вещество R. Вещество R при взаимодействии с бромом массой 160 г, растворенным в четыреххлористом углероде, привело к образованию органического вещества T.

Известно, что при сжигании на воздухе всего количества полученного газа E образуется 44,8 л (н.у.) углекислого газа и 36 мл воды.

Задание

1. Определите вещества D, E, G, L, Q и M, R, T и напишите уравнения реакций их получения, используя структурные формулы веществ.
2. Определите массу полученного вещества T. Приведите структурную формулу вещества T и назовите его и вещество R по номенклатуре ИЮПАК.

Решение

Схема синтеза представлена на рисунке.

Так как вещество А реагирует с бромидом фосфора (III) с превращением последнего в фосфористую кислоту, то А это ОН кислота, то есть либо спирт, либо карбоновая кислота, а продукт реакции бромалкан или бромангидрид. Так как при сгорании всего производного вещества А – вещества E образуется 44,8 л углекислого газа ($44,8/22,4 = 2$ моль) и 36 мл воды ($36/18 = 2$ моль), это означает, что простейшая формула вещества E C_2H_4 , такой формуле отвечает только этилен (E), а количество вещества этилена 1 моль (так как при его сгорании образовалось 2 моль углекислого газа и 2 моль воды). Так как этилен был получен в условиях реакции элиминирования (при нагревании со спиртовым раствором щелочи), то предшествовал ему бромэтан (D), а бромэтану – этанол (A) что соответствует предположению выше. Если бы А был карбоновой кислотой, а D был бы бромангидридом, то при нагревании последнего со щелочью не получился бы этилен (E).

Этилен (E) дегидрируется при 1200С (пиролиз) в ацетилен (G), который димеризуется в присутствии хлорида меди и хлорида аммония в винилацетилен (L). Одна из трех частей полученного бромэтана (D) идет на образование реактива Гриньяра – этилмагнийбромида, количество вещества этилмагнийбромида 1 моль, так как расходуется 24 г магния ($24/24 = 1$ моль) (он весь растворился), соответственно, на реакцию было израсходовано 1 моль бромэтана (он весь прореагировал), и каждая из трех частей бромэтана тогда по 1 моль. В реакции винилацетилена (L) с этилмагнийбромидом получается «винилацетиленовый» реактив Гриньяра (M), при этом из этилмагнийбромида получается этан (горючий газ Q), что подтверждается его плотностью по водороду ($15 \times 2 = 30$).

При взаимодействии «винилацетиленового» реактива Гриньяра (M) с третьей частью бромэтана происходит образование вещества с названием по номенклатуре ИЮПАК **гекс-1-ен-3-ин** (R). При взаимодействии соединения, имеющего двойную и тройную связь, в котором есть их сопряжение, активнее тройная связь, именно по ней происходит присоединение брома с образованием вещества с названием по номенклатуре ИЮПАК **3,4-дибромгекса-1,3-диен** (T). В случае другого варианта присоединения брома ответ не засчитывается.

Так как этилена (вещество E) получилось 1 моль, количество вещества А, из которого получилось вещество D – 1 моль, столько же вещества А пошло на образование «пропинового» реактива Гриньяра и на его алкилирование. Поэтому, в результате всей схемы превращения образовалось 1 моль вещества T.

Масса вещества T = 1 моль \times 240 г/моль = 240 г

При нагревании вещества Г с оксидом фосфора (V) получают фосфорную кислоту и кристаллическое органическое вещество Е, имеющее молярную массу 226 г/моль.

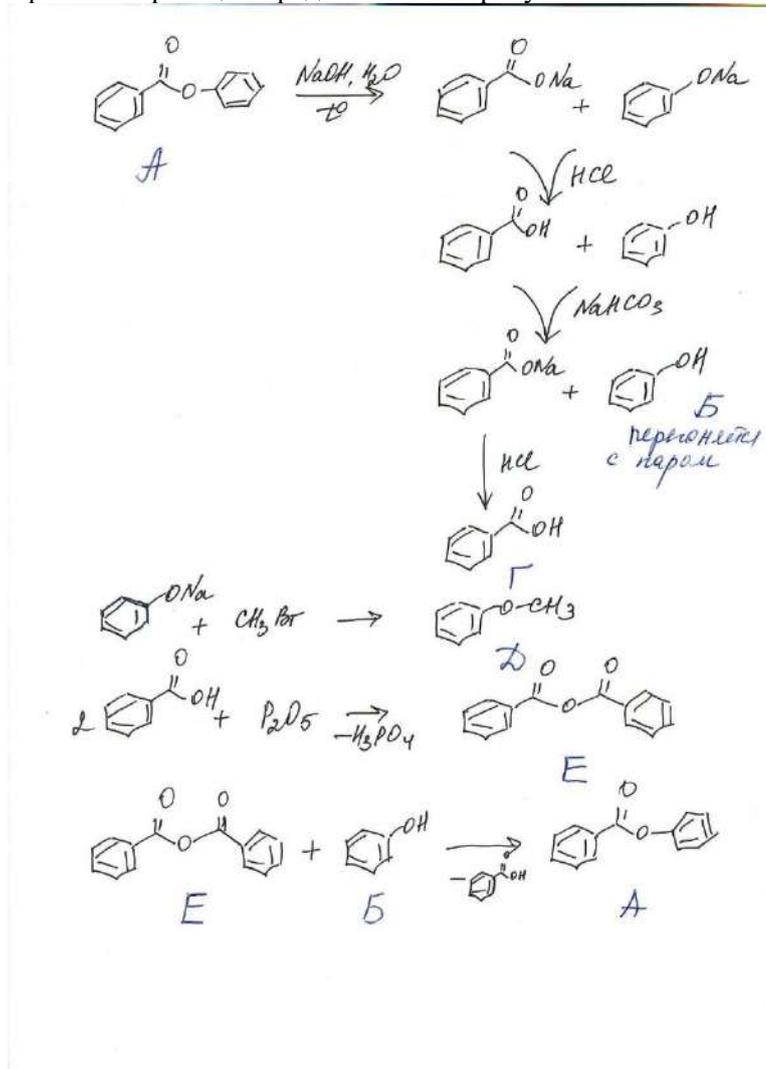
Задание

1. Определите структурную формулу вещества А, назовите его по номенклатуре ИЮПАК.
2. Напишите уравнения всех описанных реакций, указав структурные формулы веществ Б, Г, Д, Е.
3. Предложите уравнение реакции синтеза вещества А из веществ Б и Е.

Решение

Кипячение органического вещества в водном растворе минеральной кислоты, вероятно это реакция гидролиза, исходя из брутто-формулы можно предположить, что это вещество сложный эфир или простой эфир, содержащий две простые эфирные группы. С учетом того, что оба продукта гидролиза и (Б) и (Г) – вещества ароматические, то исходя из брутто-формулы $C_{13}H_{10}O_2$ можно понять, что вещество А содержит только два, а не три ароматических фрагмента, а значит простым эфиром с двумя эфирными группами являться не может. Исходя из этих данных под описание вещества (А) подходит вещество с названием по ИЮПАК **фенилбензоат**. При гидролизе фенилбензоата образуются в щелочной среде гидроксида натрия образуются бензоат натрия и фенолят натрия, при их подкислении соляной кислотой – бензойная кислота и фенол, но фенол не реагирует с гидрокарбонатом натрия, а бензойная кислота реагирует, что позволяет отделить свободный фенол перегонкой с водяным паром. После подкисления бензоата натрия соляной кислотой выделяют свободную бензойную кислоту. Проверим предположение. фенилбензоат при кипячении в воде в присутствии соляной кислоты гидролизует до бензойной кислоты (Г) и фенола (Б). Бензойная кислота при нагревании с фосфорным ангидридом образует бензойный ангидрид (Е) с молярной массой 226 г/моль и фосфорную кислоту. Фенол вступает в реакцию Вильямсона: его натриевая соль алкилируется бромметаном с образованием анизола. Это подтверждается сравнением содержания углерода и водорода в анизоле с данными элементного анализа, либо можно вывести простейшую брутто-формулу анизола из данных элементного анализа и зная, что вещество кислородсодержащее: $C - 77,78\%$; $H - 7,41\%$; $O - 14,81\%$. $C_xH_yO_z = 77,78/12 : 7,41/1 : 14,81/16 = 6,48 : 7,41 : 0,926 = 7 : 8 : 1$, то есть C_7H_8O , что соответствует формуле анизола. Вещество А можно получить из веществ Б и Е по реакции взаимодействия бензойного ангидрида с фенолом.

Уравнения реакции представлены на рисунке



Система оценивания

За определение структурной формулы вещества А – 3 балла

За написание уравнения реакции гидролиза вещества А – 2 балла

За написание уравнения реакции вещества Г с фосфорным ангидридом – 1 балл

За написание уравнения реакции натриевой соли вещества Б с бромметаном – 1 балл

За написание схемы синтеза вещества А из веществ Б и Е – 2 балла

За название вещества А по номенклатуре ИЮПАК – 1 балл

Итого 10 баллов