

Диэфира получено:

$$n_{\text{диэфира}} = 0,333 \text{ моль}$$

Выходы продуктов:

$$\eta_1 = 0,167 / 0,5 = 0,334 \text{ (33,4 \%)};$$

$$\eta_2 = 0,333 / 0,5 = 0,666 \text{ (66,6 \%)}.$$

2) Так как реакция этерификации равновесная, увеличение концентрации исходных соединений, согласно принципу Ла-Шателье приводит к увеличению выхода конечных соединений.

3) Насадка Сокслета используется для отгонки как тройной (бензол-спирт-вода), так и двойной (бензол-спирт) азеотропной смеси. Удаление одного из продуктов реакции (воды) смещает равновесие в сторону образования продуктов. Так как используется водный раствор серной кислоты, в результате реакции образуется вода, используется насадка Сокслета, то использование абсолютного этилового спирта в данном случае не оправдано.

Критерии оценивания

1. Структурные формулы янтарной кислоты **2 балла**, моноэфира и диэфира – **по 1 баллу** – всего за структурные формулы **4 балла**;
Вычисление массы воды, выделившейся в процессе взаимодействия – **2 балла**;
Расчет количества вещества моно и диэфира – **8 баллов**.
2. Ответ на вопрос про избыток спирта - **2 балла**.
3. За объяснение назначения насадки Сокслета - **2 балла**;
За ответ на вопрос об использовании абсолютного спирта - **2 балла**.

2. **Закон кратных отношений:** если два элемента образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как небольшие целые числа.

Соотношения С:Н в трех жидких углеводородах А, Б и В, содержащих одинаковое число атомов углерода в молекулах, равны 6, 9 и 12 соответственно. Соединение В можно получить как из А, так и из Б. Известно также, что вещества А и В устойчивы к действию раствора марганцовки, медленно реагируют с бромом (в разных условиях), тогда как вещество Б обесцвечивает бромную воду. Фотохимическое хлорирование вещества В приводит к образованию известного инсектицида, представляющего собой белое кристаллическое нерастворимое в воде вещество. В последнее время применение данного инсектицида ограничено из-за его тератогенного (вызывает уродства у эмбрионов) и канцерогенного воздействия.

- 1) Назовите вещества А, Б и В, напишите их молекулярные и структурные формулы, учитывая тот факт, что при присоединении 1 моль брома к веществу Б образуется только 1 продукт.
- 2) Приведите уравнения упомянутых в задаче реакций.
- 3) Справедлив ли закон кратных отношений в органической химии?

Решение:

- 1) Найдем простейшие формулы углеводородов А, Б и В.

$$A: C_xH_y; \quad x:y = \frac{6}{12} : \frac{1}{1} = 0,5:1 = 1:2; \quad CH_2$$

Б: C_xH_y ; $x:y = \frac{9}{12} : \frac{1}{1} = 0,75:1 = 3:4$; C_3H_4

В: C_xH_y ; $x:y = \frac{12}{12} : \frac{1}{1} = 1:1$; CH

Число атомов углерода в молекулах А, Б и В одинаково по условию. Тогда для них можно получить формулы C_3H_6 , C_3H_4 и C_3H_3 , но учитывая, что C_3H_6 (как пропен, так и циклопропан) обесцвечивает бромную воду, а вещество с формулой C_3H_3 неизвестно, умножаем все индексы на 2.

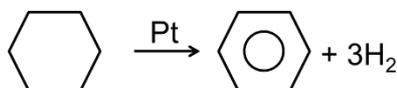
А - C_6H_{12} , циклогексан.

Б - C_6H_8 , циклогекса-1,4-диен (здесь именно 1,4 изомер, а не 1,3, так как только в случае 1,4 изомера при взаимодействии с одним молем брома образуется только один продукт, в случае 1,3 диена возможно образование 1,2 и 1,4 дибром производных).

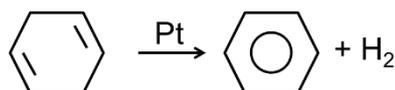
В - C_6H_6 , бензол.

2) Уравнения реакций:

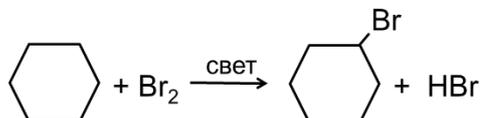
Реакция 1. Получение вещества В из А - получение бензола каталитическим дегидрированием циклогексана:



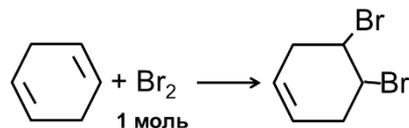
Реакция 2. Получение вещества В из Б - получение бензола каталитическим дегидрированием циклогекса-1,4-диена:



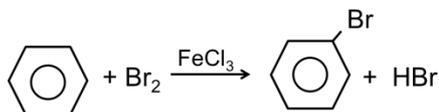
Реакция 3. Реакция вещества А (циклогексан) с бромной водой происходит под действием света:



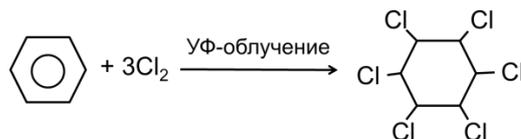
Реакция 4. Вещество Б (циклогекса-1,4-диен) обесцвечивает бромную воду:



Реакция 5. Вещество В (бензол) реагирует с бромом в присутствии катализаторов - кислот Льюиса:



Реакция 6. При взаимодействии бензола (вещества В) с хлором, проходящем под действием ультрафиолетового облучения, образуется 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан:



1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан образует 8 пространственных изомеров, смесь которых используется в качестве инсектицида («Линдан»).

3) В формулировке «...то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как **небольшие** целые числа» в органической химии закон, конечно, не применим. Возьмем, например, соединения $C_{30}H_{62}$ и $C_{30}H_{60}$, числа 62 и 60 никак нельзя назвать небольшими.

Критерии оценивания

1. За определение веществ А и В - **по 3 балла**, за определение вещества Б - с обоснованием структурной формулы - **4 балла**
 2. За уравнения реакций 1,2,3,4 - **по 1 баллу**, всего **4 балла**;
за уравнение 5 и 6 **по 2 балла** - всего **4 балла**;
 3. За ответ на вопрос - **2 балла**.
3. 560 мл (н.у.) углеводорода полностью поглотили 25 л бромной воды (избыток); изменением объема пренебречь. рН полученного раствора составил 3,14. Из полученного раствора были выделены два бром-содержащих вещества, элементный состав одного из них: С–26,12 %, Н–4,34 %, Вг–69,5 %, а во втором содержании брома составило 47,83 %.
- 1) Напишите уравнения протекающих реакций (используйте структурные формулы органических веществ).
 - 2) Определите выходы бромсодержащих продуктов.
 - 3) Какие продукты получатся при пропускании углеводорода в метанольный раствор брома? В раствор брома в четыреххлористом углероде?

Решение:

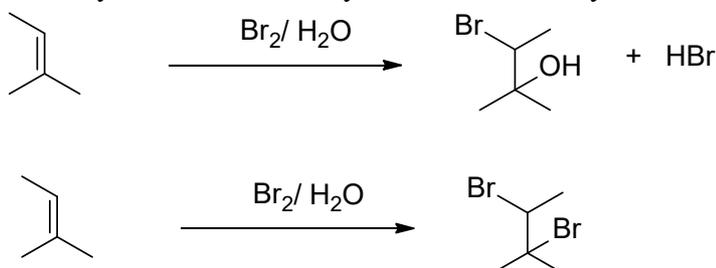
1) Определим формулу одного из продуктов.

$C_xH_yBr_z$

$$x : y : z = \frac{26,12}{12} : \frac{4,34}{1} : \frac{69,5}{80} = 2,177 : 4,34 : 0,868 = 2,5 : 5 : 1 = 5 : 10 : 2$$

Формула $C_5H_{10}Br_2$. Исходный непредельный углеводород содержит 5 атомов углерода.

В ходе процесса возникла кислая среда, а при обычном присоединении брома к алкадиенам или алкинам кислотность среды не меняется. Кислая среда образуется при сопряженном присоединении к алкенам, протекающем с участием воды. В реакцию сопряженного присоединения вступают алкены, способные образовывать устойчивый карбкатион. В данном случае это 2-метилбутен-2 и 2-метилбутен-1.



2) Массовая доля брома в продукте сопряженного присоединения $C_5H_{11}OBr$:

$$w_{Br} = 80/167 = 0,479.$$

Вычислим количество вещества HBr .

$$pH = 3,14, \text{ следовательно } [H^+] = 10^{-3,14} = 7,24 \cdot 10^{-4}.$$

$$n_{HBr} = 25 \cdot 7,24 \cdot 10^{-4} = 0,0181 \text{ моль}$$

Количество вещества углеводорода:

$$n = 560/22400 = 0,025 \text{ моль.}$$

В реакцию сопряженного присоединения вступило 0,0181 моль углеводорода, выход $C_5H_{11}OBr$:

$$\eta_1 = 0,0181/0,025 = 0,724 (72,4 \%)$$

Выход $C_5H_{10}Br_2$:

$$\eta_2 = (0,025 - 0,0181)/0,025 = 0,276 (27,6 \%).$$

3) В спирте в качестве одного из продуктов будет метоксипроизводное (вместо OH группы -OCH₃). В четыреххлористом углероде будет в качестве единственного продукта дибромпроизводное.

Критерии оценивания

1. Определение молекулярной формулы галогеналкана по заданным массовым долям всех элементов – **2 балла**;

Определения молекулярной формулы продукта сопряженного присоединения - **4 балла**;

Определение структурной формулы одного из исходных алкенов (2-метилбутен-2 или 2-метилбутен-1) - **4 балла**, если указано оба, то +1 балл, т.е. за определение структурных формул – исходных алкенов - максимально **5 баллов**;

2. Расчет числа моль катионов водорода в растворе по значению pH – **2 балла**;

Расчет числа моль и выходов продуктов процесса по уравнениям реакций – **3 балла**

3. Ответ на вопрос – **4 балла**.

4. Аллотропную модификацию фосфора с молекулярной кристаллической решеткой массой 93 г сожгли в избытке кислорода. К полученному продукту при 25 °С прилили 700 мл раствора плотностью 1 г/мл, содержащего 51 г аммиака. После проведения эксперимента в осадок выпало в 145 г соли. Из оставшегося раствора отобрали порцию массой 220 г и охладили до 5 °С, при этом выкристаллизовалось 15 г соли.

Определите растворимость полученной соли (г/100 г H₂O) при 25 °С и при 5 °С.

Фосфор – очень важный элемент, который необходим для развития всех растений. При его дефиците садоводы и огородники вносят фосфорные удобрения. Приведите тривиальные названия двух фосфорных удобрений и формулы соединений фосфора, входящих в их состав.

Решение:



$$n(P_4) = \frac{m}{M} = \frac{93}{124} = 0,75 \text{ моль}$$

$$n(P_2O_5) = 1,5 \text{ моль}$$

$$m(NH_3)_{p-p} = V \cdot \rho = 700 \cdot 1 = 700 \text{ г}$$

$$n(NH_3) = \frac{m}{M} = \frac{51}{17} = 3 \text{ моль}$$

$n(P_2O_5) : n(NH_3) = 1:2$ следовательно образуется дигидрофосфат аммония



$$n(NH_4H_2PO_4) = 3 \text{ моль}$$

$$m(NH_4H_2PO_4) = n \cdot M = 3 \cdot 115 = 345 \text{ г}$$

$$m(NH_4H_2PO_4)_{в\ p-ре} = 345 - 145 = 200 \text{ г}$$

$$\text{Масса конечного раствора : } m_{p-ра} = m(NH_3)_{p-p} + m(P_2O_5) - m(NH_4H_2PO_4)_{осадок} = 700 + 213 - 145 = 768 \text{ г}$$

$$m(H_2O) = 768 - 200 = 568 \text{ г}$$

Определим растворимость при 25⁰С

200 г NH₄H₂PO₄ - 568 г H₂O
x г - 100 г H₂O

x = 35,2 г

Рассчитаем массу соли в отобранной порции

200 г NH₄H₂PO₄ - 768 г раствора
y г - 220 г раствора

y = 57,3 г – масса соли. m (H₂O) = 220 – 57,3 = 162,7 г

m(NH₄H₂PO₄)_{в р-ре} = 57,3 · 15 = 42,3 г

Определим растворимость при 5⁰С

42,3 г NH₄H₂PO₄ - 162,7 г H₂O
z г - 100 г H₂O

z = 26 г

Критерии оценивания

1. Уравнение реакции (1) – **1 балл** (Если P вместо P₄, то - 0,5 балла).
Расчет количества P₂O₅ - **1 балл**.
Расчет количества NH₃ - **0,5 балл**.
2. Уравнение реакции (2) – **2 балла**.
Расчет количества NH₄H₂PO₄ - **0,5 балла**.
Расчет массы NH₄H₂PO₄ в растворе при 25⁰С – **1 балл**.
Расчет массы воды в растворе при 25⁰С – **1 балл** (если рассчитана только масса раствора – 0,5 балла).
Определение растворимости при 25⁰С – **3 балла**.
3. Расчет массы NH₄H₂PO₄ в отобранной порции – **3 балла**.
Расчет массы NH₄H₂PO₄ в растворе при 5⁰С – **1 балл**.
Расчет массы воды в растворе при 5⁰С – **1 балл**.
Определение растворимости при 5⁰С – **3 балла**.
4. Названия 2-х удобрений – **по 0,5 балла** (в сумме 1 балл).
Правильно записанная формула удобрения – **по 0,5 балла** (в сумме 1).
5. Зимние туристические газовые баллончики для портативных горелок содержат смесь сжиженных газов – изобутана, бутана и пропана в соотношении 75:16:9 (по объему компонентов смеси в жидком состоянии). Рассчитайте, какую массу снега с температурой -5 °С можно превратить в кипящую воду (100 °С) с помощью одного стандартного 220-граммового баллончика (плотность всех сжиженных газов примите равной 0,6 г/мл). Энтальпии сгорания изобутана, бутана и пропана равны –2869, –2657 и –2147 кДж/моль соответственно, энтальпии образования жидкой и твердой воды составляют –285,8 и –291,8 кДж/моль соответственно, теплоемкости жидкой и твердой воды равны 75,6 и 37,8 Дж/(моль·К) соответственно, а КПД горелки составляет 70 %.

Решение:

1. Для перевода снега в кипящую воду необходимо:

- 1) нагреть снег от -5 до 0 °С;
- 2) расплавить снег (превратить лед в воду);
- 3) нагреть воду от 0 до 100 °С.

Изменение энтальпии при превращении 1 моль (18 г) снега в кипящую воду равно:

$$\Delta = \Delta H_{(-5 \rightarrow 0)} + \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{(0 \rightarrow 100)}$$

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}}) = -285,8 + 291,8 = 6,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{(-5 \rightarrow 0)} = C_p \cdot \Delta T = 37,8 \text{ Дж/(моль/К)} \cdot 5 \text{ К} = 189 \text{ Дж/моль} = 0,189 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{(0 \rightarrow 100)} = C_p \cdot \Delta T = 75,6 \text{ Дж/(моль/К)} \cdot 100 \text{ К} = 7,56 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta = \Delta H_{(-5 \rightarrow 0)} + \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{(0 \rightarrow 100)} = 6,0 + 0,189 + 7,560 = 13,749 \text{ кДж/моль}$$

2. Рассчитаем, сколько тепла выделится при сгорании одного баллона газа.

Так как плотности газов равны, массовые и объемные доли газов в баллоне будут равными.

Таким образом, массы газов в баллоне составляют:

$$m(\text{i-C}_4\text{H}_{10}) = m(\text{смеси}) \cdot w = 220 \cdot 0,75 = 165,0 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = m(\text{смеси}) \cdot w = 220 \cdot 0,16 = 35,2 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_8) = m(\text{смеси}) \cdot w = 220 \cdot 0,09 = 19,8 \text{ г}$$

Количества вещества газов равны:

$$n(\text{i-C}_4\text{H}_{10}) = m/M = 165,0/58 = 2,845 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = m/M = 35,2/58 = 0,607 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_3\text{H}_8) = m/M = 19,8/44 = 0,450 \text{ моль}$$

Изменение энтальпии при сгорании 1 баллончика газа составляет:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{сгор.}} &= n(\text{i-C}_4\text{H}_{10}) \cdot \Delta_c H(\text{i-C}_4\text{H}_{10}) + n(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot \Delta_c H(\text{C}_4\text{H}_{10}) + n(\text{C}_3\text{H}_8) \cdot \Delta_c H(\text{C}_3\text{H}_8) = \\ &= 2,845 \cdot (-2869) + 0,607 \cdot (-2657) + 0,450 \cdot (-2147) = -10741 \text{ кДж} \end{aligned}$$

С учетом КПД горелки на нагрев воды будет затрачено теплоты:

$$\Delta H_{\text{нагр.}} = \Delta H_{\text{сгор.}} \cdot 0,70 = 10741 \cdot 0,70 = 7518,7 \text{ кДж}$$

3. Масса воды, которую можно нагреть от -5 до 100 °С равна:

$$13,749 \text{ кДж} - 18 \text{ г}$$

$$7518,7 - x$$

$$m_{\text{снега}} = 18 \cdot 7518,7 / 13,749 = 9843,4 \text{ г} \approx 9,84 \text{ кг.}$$

Ответ: 9,84 кг снега

Критерии оценивания

1. Вычисление энтальпии плавления снега - **2 балла**;

Вычисление энтальпии нагревания снега от -5 до 0 °С - **2 балла**;

Вычисление энтальпии нагревания воды от 0 до 100 °С - **2 балла**;

Вычисление энтальпии превращения 1 моль снега в кипящую воду - **2 балла**.

2. Вычисление количества вещества каждого из трех сжиженных газов - **по 2 балла** - всего **6 баллов**;

Расчет тепла, выделяющегося при сгорании одного баллона газа - **2 балла**;

Расчет эффективного тепла на основе КПД - **2 балла**.

3. Расчет массы снега - **2 балла**.

