

$$n_{\text{диэфира}} = 0,167 \text{ моль}$$

Выходы продуктов:

$$\eta_{\text{моноэфира}} = 0,083 / 0,25 = 0,332 \text{ (33,2 \%)};$$

$$\eta_{\text{диэфира}} = 0,167 / 0,25 = 0,668 \text{ (66,8 \%)}.$$

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 терефталевой 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.

Даны три углеводорода А, Б и В. Соотношения С:Н в молекулах равны 4, 6 и 12 соответственно. Известно, что углеводород Б можно получить из В, а соединение А – из Б. Вещество А медленно реагирует с бромом, не вызывает обесцвечивания раствора KMnO_4 . Соединения В и С обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия. Под действием искрового электрического разряда углеводород А разлагается, при этом объем газа увеличивается втрое. Соединение Б используется в промышленности для производства этилового спирта. На базе углеводорода В при действии солей никеля получают вещество Г; при пропускании В над нагретым активированным углем – вещество Д (соотношение масс Г:Д = 4:3).

1) Определите, о каких углеводородах идет речь. Напишите их структурные формулы.

2) Приведите уравнения описанных процессов.

3) Справедлив ли закон кратных отношений в органической химии?

Решение:

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

$$\text{А: } \text{C}_x\text{H}_y; \quad x:y = \frac{4}{12} : \frac{1}{1} = \frac{1}{3} : 1 = 1:3; \quad \text{CH}_3$$

$$\text{Б: } \text{C}_x\text{H}_y; \quad x:y = \frac{6}{12} : \frac{1}{1} = 0,5:1 = 1:2; \quad \text{CH}_2$$

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

Найденные простейшие формулы не соответствуют каким либо веществам; известные соединения получаются при удвоении индексов. Получаем:

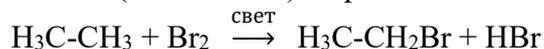
А: C_2H_6 - этан; H_3C-CH_3

Б: C_2H_4 - этилен; $H_2C=CH_2$

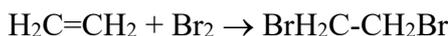
В: C_2H_2 - ацетилен; $HC\equiv CH$

2) Уравнения реакций

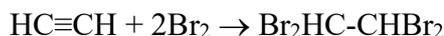
Реакция 1. Взаимодействие этана (вещество А) с бромом под действием света:



Реакция 2. Взаимодействие этилена (вещество Б) с бромной водой:



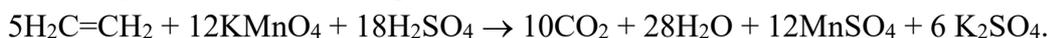
Реакция 3. Взаимодействие ацетилена (вещество В) с бромной водой:



Реакция 4. При взаимодействии этилена (вещество Б) с нейтральным раствором перманганата калия образуется этиленгликоль:



Или, в жестких условиях в кислой среде:



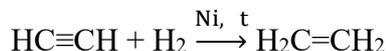
Реакция 5. При взаимодействии ацетилена (вещество В) с нейтральным раствором перманганата калия образуется оксалат калия:



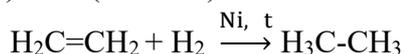
Или, в жестких условиях в кислой среде:



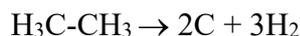
Реакция 6. Получение Б (этилена) из В (ацетилена) - каталитическое гидрирование:



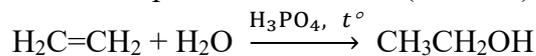
Реакция 7. Получение А (этана) из Б (этилена) - каталитическое гидрирование:



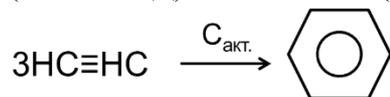
Реакция 8. Высокотемпературное разложение вещества А (этана):



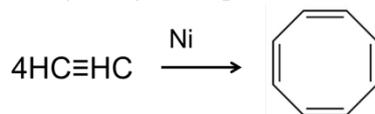
Реакция 9. Получение этилового спирта из вещества Б (этилена):



Реакция 10. Получение бензола (вещества Д) из ацетилена (вещества В):



Реакция 11. Получение из ацетилена (вещества В) вещества Г - циклооктатетраена:
[$M(C_8H_8) : M(C_6H_6) = 4M(C_2H_2) : 3M(C_2H_2) = 4:3$]



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 молекулярной и структурной формулы каждого из трех веществ - **2 балла**, всего **6 баллов**.
 2. За уравнения реакций 1,2,3,6,7, 8 - **по 0,5 балла**, всего **3 балла**;
за уравнение 9 и 10 **по 1 баллу** - всего **2 балла**;
за написание любого из вариантов реакции 4 и любого из вариантов реакции 5 **по 2 балла** - всего **4 балла**;
за уравнение 11 (с написанием структурной формулы продукта) - **3 балла**.
 3. Ответ на вопрос - **2 балла**.
3. Углеводород состава C– 93,5 %, H–6,5 % имеет относительную плотность по метану 9,625. Углеводород не обесцвечивает бромную воду и не реагирует с бромом при освещении. 7,7 г этого углеводорода прореагировали с бромом в присутствии металлического железа. Газообразные продукты полностью поглотились 10 л 0,05 М раствора KOH (изменением объема пренебречь), при этом pH полученного раствора составил 12,62.
- 1) Напишите уравнения протекающих реакций (используйте структурные формулы органических веществ).
 - 2) Определите выходы бромсодержащих продуктов.
 - 3) Какова роль металлического железа, чем его можно заменить в данной реакции?

Решение:

1) Молярная масса углеводорода: $M = 9,625 \cdot 16 = 154$ г/моль.

Количество вещества углерода и водорода в одном моле:

$$n_C = \frac{0,935 \cdot 154}{12} = 12$$
$$n_H = \frac{0,065 \cdot 154}{1} = 10$$

Формула $C_{12}H_{10}$, это дифенил. Количество вещества: $n(C_{12}H_{10}) = 7,7/154 = 0,05$ моль.

При электрофильном замещении в аренах возможно образование как продуктов моно- так и полизамещения. В данном случае образуется смесь моно- и дибромзамещенных производных, соотношение между ними можно найти по количеству выделившегося HBr.

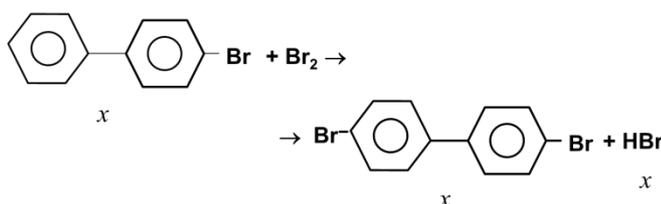
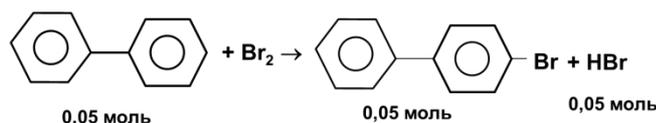
2) Исходное количество вещества щелочи в растворе $(n_{NaOH})_{исх.} = 0,05 \cdot 10 = 0,5$ моль.

pOH в конечном растворе: $pOH = 14 - pH = 14 - 12,62 = 1,38$.

Концентрация гидроксид-ионов $[OH^-] = 10^{-1,38} = 0,0417$; количество вещества щелочи после поглощения бромоводорода: $(n_{NaOH})_{конечн.} = 0,0417 \cdot 10 = 0,417$ моль.

Выделилось HBr: $n_{HBr} = 0,5 - 0,417 = 0,083$ моль.

Протекали две последовательные реакции. В первой реакции образовалось 0,05 моль монозамещенного бромпроизводного дифенила, во второй - x моль из образовавшегося монопроизводного прореагировало и образовалось x моль дизамещенного и x моль HBr.



Найдем x по количеству образовавшегося HBr в первой и второй реакции:

$$0,05 + x = 0,083; \quad x = 0,083 - 0,05 = 0,033 \text{ моль}$$

В процессе бромирования углеводорода получено: $(0,05 - 0,033) = 0,017$ моль монобромзамещенного и $0,033$ моль дибромзамещенного производных.

Выходы монобромзамещенного и дибромзамещенного дифенила:

$$\eta_1 = 0,017/0,05 = 0,34, \text{ или } 34 \%$$

$$\eta_2 = 0,033/0,05 = 0,66, \text{ или } 66 \%$$

3) Железо взаимодействует с бромом *in situ* образуя безводный бромид железа(III), который является катализатором в данной реакции. Это очень хороший синтетический прием, так как все кислоты Льюиса типа галогенидов металлов очень гигроскопичны. Можно заменить другими кислотами Льюиса, например хлоридом алюминия.

Критерии оценивания

1. Определение молекулярной формулы исходного вещества – **2 балла**;

Определение структурной формулы - **4 балла**;

Определение структурных формул продуктов бромирования и написание уравнений реакций – **по 2 балла** за уравнение; всего **4 балла**.

2. Вычисление количества вещества HBr , образовавшегося в процессе бромирования – **4 балла**;

Расчет количества вещества и выходов продуктов – **4 балла**.

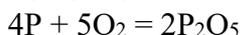
3. Ответ на вопрос 3 – **2 балла**.

4. Аллотропную модификацию фосфора с атомной кристаллической решеткой массой 155 г сожгли в избытке кислорода. К полученному продукту при 20°C прилили 800 мл раствора плотностью 1 г/мл , содержащего 170 г аммиака. После проведения эксперимента в осадок выпало в 320 г соли. Из оставшегося раствора отобрали порцию массой 320 г и охладили до 0°C , при этом выкристаллизовалось 21 г соли.

Определите растворимость полученной соли ($\text{г/100 г H}_2\text{O}$) при 20°C и при 0°C .

Фосфор – один из главных элементов питания растений. И чтобы выполнить его недостаток, нужны фосфорные удобрения. Приведите тривиальные названия двух фосфорных удобрений и формулы соединений фосфора, входящих в их состав.

Решение:



$$n(\text{P}) = \frac{m}{M} = \frac{155}{31} = 5 \text{ моль}$$

$$n(\text{P}_2\text{O}_5) = 2,5 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_3)_{\text{р-р}} = V \cdot \rho = 800 \cdot 1 = 800 \text{ г}$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m}{M} = \frac{170}{17} = 10 \text{ моль}$$

$n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{NH}_3) = 1:4$ следовательно образуется гидрофосфат аммония



$$n((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 5 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = n \cdot M = 5 \cdot 132 = 660 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)_{\text{в р-ре}} = 660 - 320 = 340 \text{ г}$$

$$\text{Масса конечного раствора} : m_{\text{р-ра}} = m(\text{NH}_3)_{\text{р-р}} + m(\text{P}_2\text{O}_5) - m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)_{\text{осадок}} = 800 + 355 - 320 = 835 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 835 - 340 = 495 \text{ г}$$

Определим растворимость при 20°C

$$340 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - 495 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$x \text{ г} \quad - 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$x = 68,7 \text{ г}$$

Рассчитаем массу соли в отобранной порции

$$340 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - 835 \text{ г раствора}$$

$$y \text{ г} - 320 \text{ г раствора}$$

$$y = 130,3 \text{ г} - \text{масса соли. } m(\text{H}_2\text{O}) = 320 - 130,3 = 189,7 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)_{\text{в р-ре}} = 130,3 - 21 = 109,3 \text{ г}$$

Определим растворимость при 0°C

$$109,3 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - 189,7 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$z \text{ г} - 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$z = 57,6 \text{ г}$$

Критерии оценивания

1. Уравнение реакции (1) – **0,5 балла.**

Расчет количества P_2O_5 - **1 балл.**

Расчет количества NH_3 - **0,5 балла.**

2. Уравнение реакции (2) – **2 балла.**

Расчет количества $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - **1 балл.**

Расчет массы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в растворе при 20°C – **1 балл.**

Расчет массы воды в растворе при 20°C – **1 балл** (если рассчитана только масса раствора – 0,5 балла).

Определение растворимости при 20°C – **3 балла.**

3. Расчет массы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в отобранной порции – **3 балла.**

Расчет массы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в растворе при 0°C – **1 балл.**

Расчет массы воды в растворе при 0°C – **1 балл.**

Определение растворимости при 0°C – **3 балла.**

4. Названия 2-х удобрений – **по 0,5 балла** (всего 1 балл).

Правильно записанная формула удобрения – **по 0,5 балла** (всего 1 балл)

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, сколько стандартных 220-граммовых баллончиков газа (плотность всех сжиженных газов примите равной 0,6 г/мл) необходимо, чтобы превратить ведро снега (9 кг) с температурой -10°C в кипящую воду (100°C). 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 50 %.

Решение:

1. Для перевода снега в кипящую воду необходимо:

1) нагреть снег от -10 до 0°C ;

2) расплавить снег (превратить лед в воду)

3) нагреть воду от 0 до 100°C .

Количество вещества воды: $n(\text{H}_2\text{O}) = 9000/18 = 500$ моль.

Изменение энтальпии при плавлении и нагревании 1 моль (18 г) снега:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}}) = -285,8 + 291,8 = 6,00 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{(-10 \rightarrow 0)} = C_p \cdot \Delta T = 37,8 \text{ Дж/(моль·K)} \cdot 10\text{K} = 378 \text{ Дж/моль} = 0,378 \text{ кДж/моль}$$

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

Изменение энтальпии при превращении 500 моль (9 кг) воды:

$$\Delta = 500 \cdot 6,00 + 500 \cdot 0,378 + 500 \cdot 7,56 = 3000 + 189 + 3780 = 6969 \text{ кДж}$$

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:

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

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

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

Количества вещества газов равны:

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

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

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

Изменение энтальпии при сгорании 1 баллончика газа составляет:

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

С учетом КПД горелки при сгорании 1 баллончика на нагрев воды будет затрачено теплоты:

$$\Delta H_{\text{нагр.}} = \Delta H_{\text{сгор.}} \cdot 0,50 = 10741 \cdot 0,50 = 5370,5 \text{ кДж}$$

3. Вычислим необходимое число баллончиков.

$$1 \text{ баллон} - 5370,5 \text{ кДж}$$

$$x - 6969 \text{ кДж}$$

$$x = 1,3. \quad \text{Необходимо 2 баллончика газа.}$$

Ответ: 2 баллончика.

Критерии оценивания

1. Вычисление количества вещества снега - **2 балла**;
Вычисление энтальпии плавления 9 кг снега - **2 балла**;
Вычисление энтальпии нагревания 9 кг снега от -10 до 0 °С - **2 балла**;
Вычисление энтальпии нагревания 9 кг воды от 0 до 100 °С - **2 балла**;
Вычисление энтальпии превращения 9 кг снега в кипящую воду - **1 балл**.
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. Определение необходимого числа баллончиков - **1 балл**.