



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

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  $\text{KMnO}_4$ . 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:

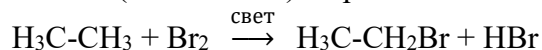
А: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> - этан; H<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub>

Б: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - этилен; H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>

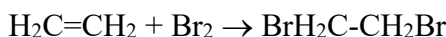
В: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - ацетилен; HC≡CH

## 2) Уравнения реакций

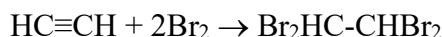
*Реакция 1.* Взаимодействие этана (вещество А) с бромом под действием света:



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



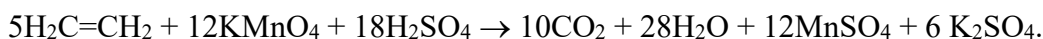
*Реакция 3.* Взаимодействие ацетилена (вещество В) с бромной водой:



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



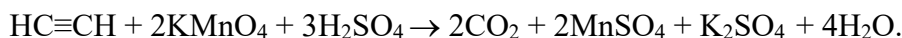
Или, в жестких условиях в кислой среде:



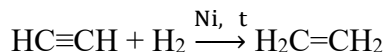
*Реакция 5.* При взаимодействии ацетилена (вещество В) с нейтральным раствором перманганата калия образуется оксалат калия:



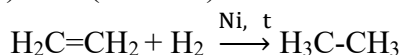
Или, в жестких условиях в кислой среде:



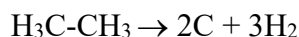
*Реакция 6.* Получение Б (этилена) из В (ацетилена) - каталитическое гидрирование:



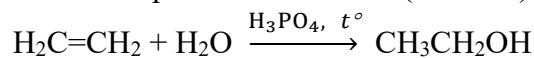
*Реакция 7.* Получение А (этана) из Б (этилена) - каталитическое гидрирование:



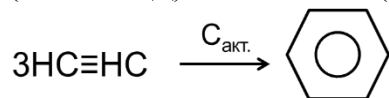
*Реакция 8.* Высокотемпературное разложение вещества А (этана):



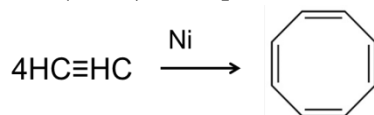
*Реакция 9.* Получение этилового спирта из вещества Б (этилена):



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



*Реакция 11.* Получение из ацетилена (вещества В) вещества Г - циклооктатетраена: [M(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>) : M(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) = 4M(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) : 3M(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) = 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<sub>30</sub>H<sub>62</sub> и C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>, 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.

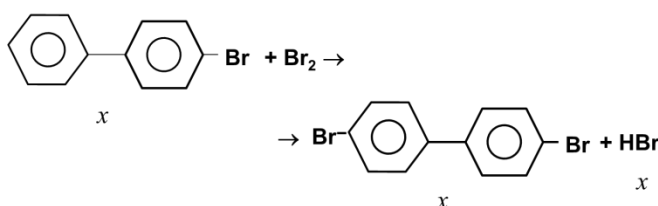
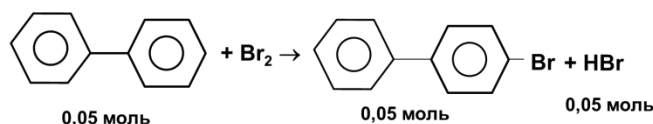
2) Исходное количество вещества щелочи в растворе  $(n_{NaOH})_{исх.} = 0,05 \cdot 10 = 0,5$  моль.

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  $\text{HBr}$  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  $\text{HBr}$ , образовавшегося в процессе бромирования – **4 балла**;

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

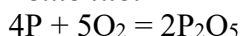
3. Ответ на вопрос 3 – **2 балла**.

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

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

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:



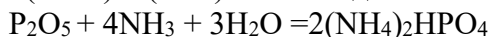
$$n(\text{P}) = \frac{m}{M} = \frac{155}{31} = 5 \text{ моль}$$

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

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

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

$n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{NH}_3) = 1:4$  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  $20^\circ\text{C}$

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

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

$$x = 68,7 \text{ г}$$

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  $0^\circ\text{C}$

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

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

$$z = 57,6 \text{ г}$$

### **Критерии оценивания**

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

Расчет количества  $\text{P}_2\text{O}_5$  - **1 балл.**

Расчет количества  $\text{NH}_3$  - **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  $20^\circ\text{C}$  – **1 балл.**

Расчет массы воды в растворе при  $20^\circ\text{C}$  – **1 балл** (если рассчитана только масса раствора – 0,5 балла).

Определение растворимости при  $20^\circ\text{C}$  – **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  $0^\circ\text{C}$  – **1 балл.**

Расчет массы воды в растворе при  $0^\circ\text{C}$  – **1 балл.**

Определение растворимости при  $0^\circ\text{C}$  – **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  $-10^\circ\text{C}$  в кипящую воду ( $100^\circ\text{C}$ ). 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  $0^\circ\text{C}$ ;

2) расплавить снег (превратить лед в воду)

3) нагреть воду от  $0$  до  $100^\circ\text{C}$ .

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

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

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

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

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

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**.