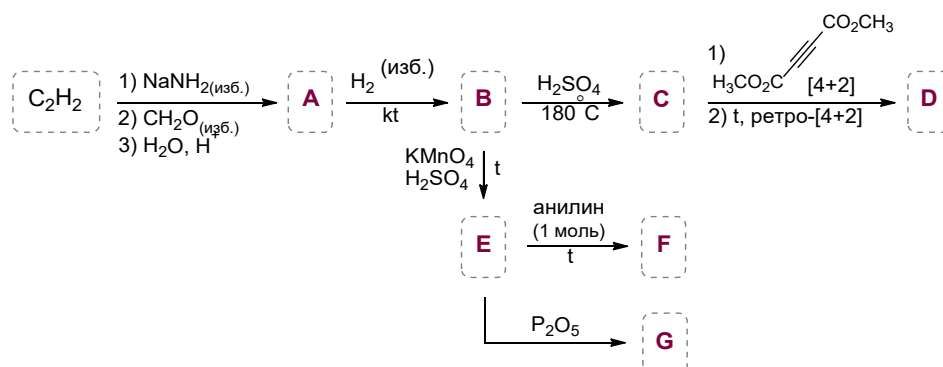


10 класс
Вариант 2

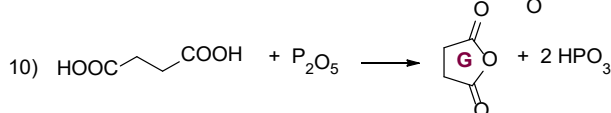
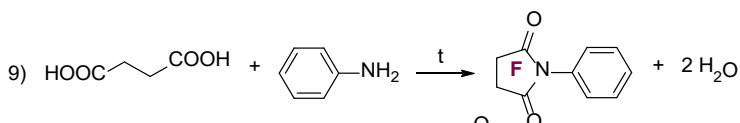
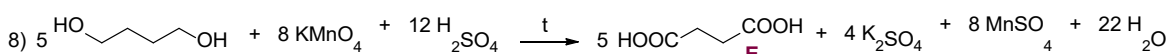
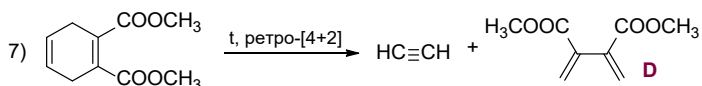
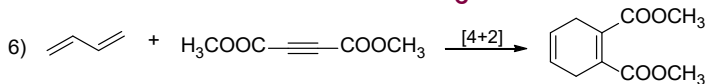
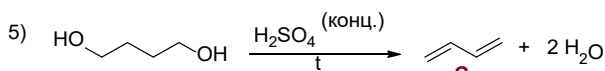
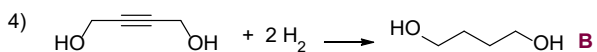
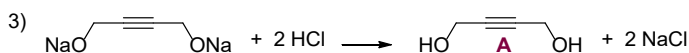
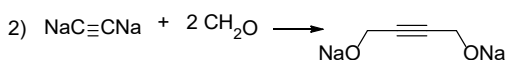
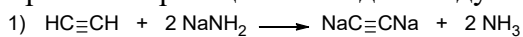
Задание 10-1



Установите структурные формулы соединений А–G.
Запишите уравнения реакций.

Решение

Уравнения реакций выглядят следующим образом:



Критерии оценивания:

1) За структурные формулы А, D — 3 балла; В, С, Е — 1 балл; F, G — 2 балла. Всего за структурные формулы 13 баллов.

2) За уравнения реакций 1, 3, 4, 5, 9, 10 — по 0.5 балла; 2, 6, 7, 8 — по 1 баллу. Уравнения реакций без коэффициентов или с незначительными ошибками оцениваются 50%. Схемы реакций без побочных соединений не оцениваются.

Задание 10-2

К раствору некоторого магнийорганического соединения в эфире добавили 0.343 г ацетальдегида, а после окончания реакции смесь обработали избытком воды. Далее

водный слой отделили и оттитровали его соляной кислотой, для чего потребовалось 15.6 мл 0.5 н раствора HCl. Из органического слоя полностью отогнали эфир и получили смесь двух органических соединений **A** и **B** с общей массой 1.1 г. Произведите необходимые расчеты, установите структурные формулы соединений **A** и **B**, учитывая, что спектральные данные вещества **A** показали 3 группы эквивалентных атомов водорода.

Решение

Количества вещества ацетальдегида:

$$n(\text{AA}) = 0.343/44 = 0.0078 \text{ (моль) или } 7.8 \text{ ммоль};$$

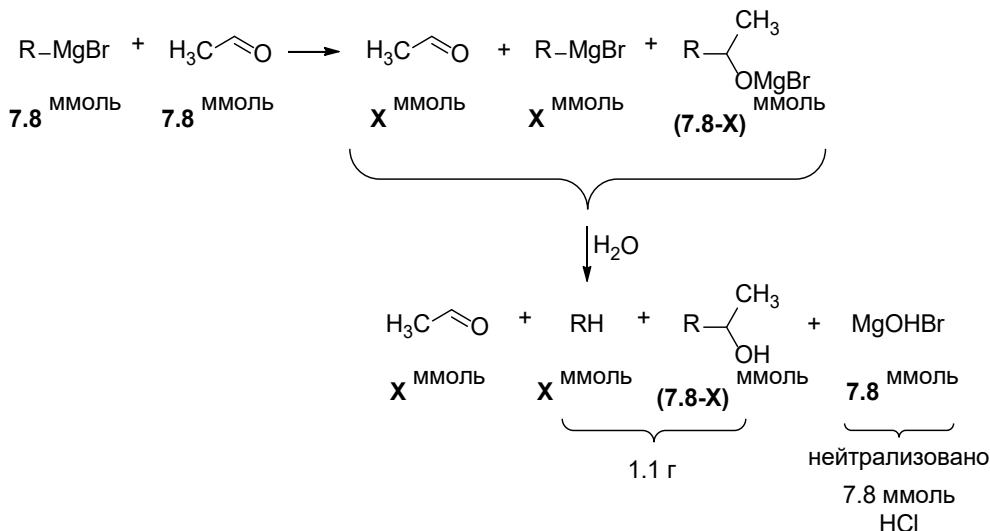
Количество соляной кислоты:

$$n(\text{HCl}) = 0.0156 \cdot 0.5 = 0.0078 \text{ (моль) или } 7.8 \text{ ммоль}.$$

Альдегиды реагируют с реактивами Гриньяра в соотношении 1:1, давая после разбавления водой стехиометрические количества единственного продукта — вторичного спирта и основной соли — Mg(OH)Hal. Последняя может быть оттитрована эквивалентным количеством соляной кислоты.

Поскольку в нашем случае реагенты взяты в соотношении 1:1, но образовался не один продукт, справедливо предположить, что реакция прошла не до конца, и в момент добавления воды в реакционной массе присутствовали помимо растворителя два исходных реагента — реактив Гриньяра и ацетальдегид, а также продукт — вторичный спирт (алкоголят магния).

После добавления воды исходный реактив Гриньяра превращается в углеводород RH, ацетальдегид остается без изменения, а алкоголят гидролизует в вторичный спирт. При этом образуется 7.8 ммоль основной соли MgOHBr, которая уходит в водный слой и титруется HCl. Тогда общую схему можно записать следующим образом:



Температура кипения ацетальдегида 20°C, поэтому он полностью удаляется из реакционной массы при отгонке эфира. Таким образом, остаются 2 вещества **A** и **B** — вторичный спирт и углеводород.

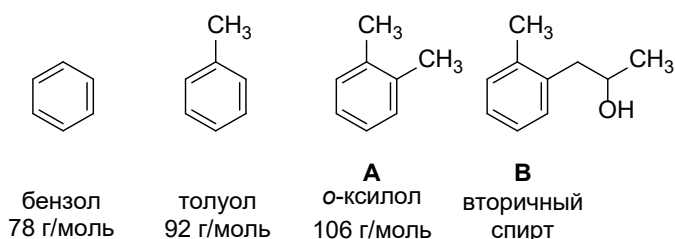
Молекулярные массы соединений **A** и **B** отличаются на молекулярную массу ацетальдегида (44). поэтому, зная количества веществ **A** и **B**, запишем следующее уравнение:

$$M \cdot x + (M+44) \cdot (0.0078-x) = 1.1, \text{ где } M - \text{молярная масса углеводорода.}$$

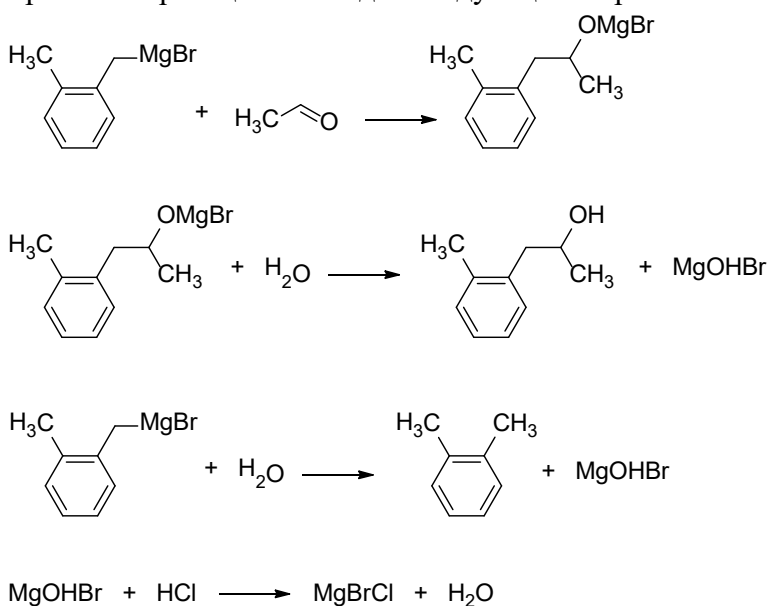
Значение X лежит в интервале от 0 до 7.8 ммоль.

При $X=0$ $M=97$, при $X=7.8$ $M=141$. Значит, молярная масса углеводорода имеет значение от 97 до 141 г/моль. Такой молярной массе может соответствовать ароматический углеводород. Кроме того сказано, что одно из веществ имеет 3 группы эквивалентных атомов водорода.

Простейший представитель ароматических углеводородов — бензол имеет 1 группу атомов водорода — все его протоны эквивалентны. Толуол — 4 группы (протоны метильной группы, по два эквивалентных протона в *мета*- и *орто*-позиции и *пара*-протон). Эти углеводороды имеют и меньшую молярную массу. Следующие представители — ксилолы, один из которых (*орто*-изомер) имеет 3 группы эквивалентных атомов водорода и молярную массу 106 г/моль. Соединение **A** — *орто*-ксилол полностью соответствует условию задачи, тогда вещество **B** — вторичный спирт.



Уравнения реакций выглядят следующим образом:



Критерии оценивания:

- 1) За расчет количества вещества ацетальдегида и соляной кислоты — **по 0.5 балла (итого 1)**.
- 2) За нахождение количества вещества основной соли — Mg(OH)NaI — **2 балла**.
- 3) За вывод о количестве вещества реактива Гриньяра (7.8 ммоль) — **2 балла**.
- 4) За сравнение количества вещества ацетальдегида и основания, а также предположение, что реактив Гриньяра не полностью прореагировал с ацетальдегидом — **2 балла**.
- 5) Составление уравнения с двумя неизвестными — **3 балла**.
- 6) Нахождение структурных формул соединений **A** и **B**, молярные массы которых отвечают условиям задачи **по 2 балла**.

7) Пояснение о группах эквивалентных протонов — **2 балла**.

8) 4 уравнения реакций — **по 1 баллу (суммарно 4)**.

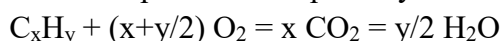
*Исходный реактив Гриньяра может содержать атом хлора, брома или иода. Это не влияет на решение задачи и оценивается одинаково.

Задание 10-3

При сжигании 8 г газообразного углеводорода образовалось 13.44 (н.у.) л углекислого газа и 7.2 г воды. При взаимодействии его с галогеном X_2 образовалось симметричное галогенопроизводное (имеющее в своем составе % (мас.): С 10.02, Н 1.12). При взаимодействии углеводорода с галогеноводородом HX – также симметричное производное (имеющее в своем составе % (мас.): С 17.85, Н 3.00). Произведите необходимые расчеты, определите галоген и установите структуру исходного углеводорода. Напишите уравнения реакций сгорания углеводорода, а также его взаимодействия с галогеном и галогеноводородом.

Решение:

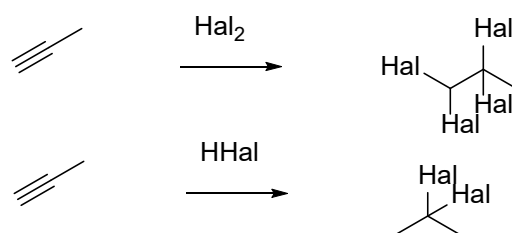
Запишем реакцию сгорания углеводорода в общем виде:



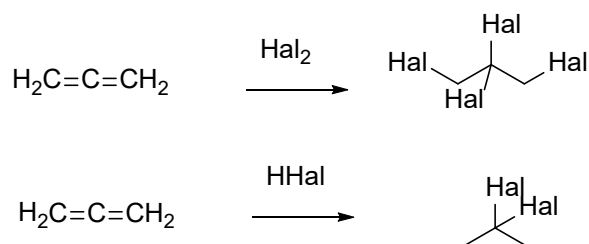
Всего образовалось (13.44/22.4) 0.6 моль CO_2 и (7.2/18) 0.4 моль H_2O . Таким образом, так как не даны другие данные, например, относительная плотность по другому газу, исходя из первого условия задачи, можно сказать, что условиям удовлетворяют углеводороды кратные в своей формуле C_3H_4 (C_6H_8 , C_9H_{12} и т.д.).

Однако газообразность исходного углеводорода и дальнейшие условия приводит нас к молекулярной формуле C_3H_4 . Ей удовлетворяют 3 соединения, циклопропен крайне неустойчивое соединение, в реакциях описанных в условиях задачи будет образовываться смеси продуктов, остаются пропин и аллен.

При взаимодействии пропина с галогенами образуется несимметричный 1,1,2,2-тетрагалогенопропан, а с галогеноводородом – симметричный 2,2-дигалогенопропан.



С другой стороны, при взаимодействии аллена с галогенами образуется симметричный 1,2,2,3-тетрагалогенопропан, а при взаимодействии с галогеноводородом симметричный 2,2-дигалогенопропан.



Для алкинов и алленов характерны реакции присоединения, то есть в результате реакций присоединения галогена и галогеноводорода в данном случае образуются соединения $C_3H_4Hal_4$ и $C_3H_6Hal_2$. Следовательно, галоген — это бром (из процентного содержания).

Критерии оценивания:

- 1) Уравнение реакции сгорания – **2 балла**.
- 2) Установление структурной формулы углеводорода – **6 баллов**.
- 3) Установление природы галогена – **4 балла**.
- 4) Уравнения реакции с галогеном и галогеноводородом (при условии написания правильных структурных формул продуктов) **по 4 балла**.

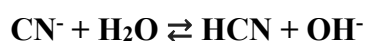
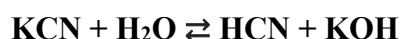
Задание 10-4

Молярная концентрация раствора цианида калия KCN равна 0.001 моль/л. Известно, что число гидроксид-ионов в растворе в один миллион раз выше числа ионов водорода.

- 1) Составьте молекулярное и сокращенное ионное уравнения гидролиза соли.
- 2) Вычислите концентрацию гидроксид-ионов (моль/л) и водородный показатель pH раствора.
- 3) Найдите степень гидролиза соли, % (долю молекул соли, вступивших в реакцию гидролиза). Диссоциация соли является полной, влиянием ионной силы раствора можно пренебречь.
- 4) Составьте выражение для константы гидролиза и определите ее численное значение.

Решение

- 1) Уравнения гидролиза в молекулярной и сокращенной ионной формах:



- 2) По условию: $[OH^-]/[H^+] = 10^6$ (1)

Ионное произведение воды: $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$

$$[H^+] = 10^{-14}/[OH^-] \quad (2)$$

Заменяем в формуле (1) концентрацию $[H^+]$ на выражение из формулы (2):

$$[OH^-]/[H^+] = [OH^-]^2/10^{-14} = 10^6$$

$$[OH^-] = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

$$pOH = 4;$$

$$pH = 14 - pOH = 10$$

- 3) Как видно из уравнения гидролиза в сокращенной ионной форме, концентрация гидроксид-ионов равна произведению концентрации цианид-ионов на степень гидролиза h .

Если концентрацию цианид-ионов принять равной концентрации соли c , то:

$$[\text{OH}^-] = ch$$

Находим степень гидролиза:

$$h = [\text{OH}^-]/c = 10^{-4}/10^{-3} = 10^{-1} = 10 \%$$

Если учесть, что концентрация цианид-ионов понижена за счет гидролиза, то есть $[\text{CN}^-] = c - ch$, то получаем:

$$[\text{OH}^-] = (c - ch) \cdot h$$

$$ch^2 - ch + [\text{OH}^-] = 0$$

$$10^{-3}h^2 - 10^{-3}h + 10^{-4} = 0$$

Решаем квадратное уравнение и находим, что $h = 0,113$, или $11,3 \%$

4) Если $[\text{CN}^-]$ принять равной c :

$$K_r = [\text{HCN}][\text{OH}^-]/[\text{CN}^-] = 10^{-4} \cdot 10^{-4}/10^{-3} = 10^{-5}$$

Если учесть, что $[\text{CN}^-] = c(1 - h) = 0,89c$

$$K_r = 10^{-4} \cdot 10^{-4}/(0,89 \cdot 10^{-3}) = 1,2 \cdot 10^{-5}$$

Критерии оценивания

- 1) Составление уравнений гидролиза – **4 балла**.
- 2) Вычислены концентрация ионов OH^- и pH – **8 баллов**.
- 3) Определена степень гидролиза – **4 балла**.
- 4) Записано выражение для константы гидролиза и вычислена эта константа – **4 балла**.

Задание 10-5

В организме человека вырабатывается некий оксид А, молекулы которого играют важную роль в физиологии. Открытие роли молекул этого оксида как сигнальных в регуляции сердечно-сосудистой системы было отмечено Нобелевской премией в области медицины за 1998 г. Оксид А, представляющий собой бесцветный газ, образовался при реакции соли натрия с молярной массой 69 г/моль с 9 л 20%-ного раствора хлорида железа(II) ($\rho = 1.20$ кг/л) в присутствии соляной кислоты. Полученный оксид под высоким давлением поместили в реактор объемом 2.5 л, в котором при температуре 50 °С протекала реакция его диспропорционирования с образованием веществ Б и В. Относительная плотность газа Б по аргону составляет 1.1, а массовая доля азота в веществе В равна 0.3043. Через некоторое время парциальное давление газа Б в реакторе стало равным $1.825 \cdot 10^6$ Па.

На основании приведенных данных:

- 1) Приведите необходимые вычисления и определите вещества А, Б и В;
- 2) Напишите уравнения реакций;
- 3) Вычислите количество вещества газа А, помещенного в реактор;
- 4) Рассчитайте количество вещества газа Б в реакторе;
- 5) Вычислите, какая доля (%) газа А прореагировала.

Решение

1) А - **NO**

Б - **N₂O** ($M = 40 \cdot 1,1 = 44$ г/моль)

В - **NO₂** ($M = 14/0,3043 = 46$ г/моль)

$M(\text{NaNO}_2) = 69$ г/моль

2) Уравнения реакций:



3) Количество вещества NO:

$$n(\text{NO}) = n(\text{FeCl}_2) = 0,2 \cdot 9 \cdot 1,2/0,127 = \mathbf{17,0 \text{ моль}}$$

4) Рассчитаем количество вещества N₂O, образовавшегося в реакторе:

$$n(\text{N}_2\text{O}) = P(\text{N}_2\text{O}) \cdot V / (RT) = 1,825 \cdot 10^6 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} / (8,31 \cdot 323) = \mathbf{1,70 \text{ моль}}$$

5) Внесем данные в таблицу:

	3NO → N ₂ O + NO ₂		
<i>n</i> _{исх}	17	0	0
<i>n</i> _{прореагир./образовал.}	5,1	1,7	1,7
<i>n</i> _{конечн.}	11,9	1,7	1,7

Доля прореагировавшего газа NO:

$$w(\text{NO}_{\text{прореагир.}}) = 5,1/17 = 0,3, \text{ или } \mathbf{30 \%}$$

Критерии оценивания

1) Необходимые вычисления и определите вещества А, Б и В – **7 баллов**.

2) Уравнения реакций – **4 балла**.

3) Расчет количества вещества газа А, помещенного в реактор – **2 балла**.

4) Расчет количества вещества газа Б в реакторе – **3 балла**.

5) Вычисление доли (%) прореагировавшего газа А – **4 балла**.