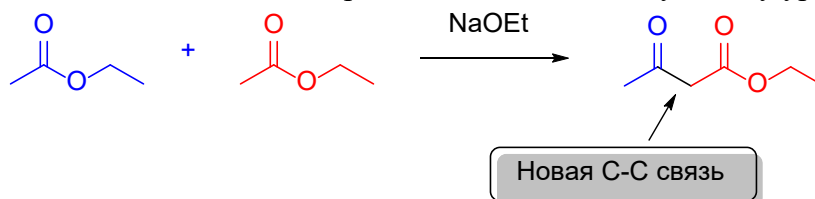


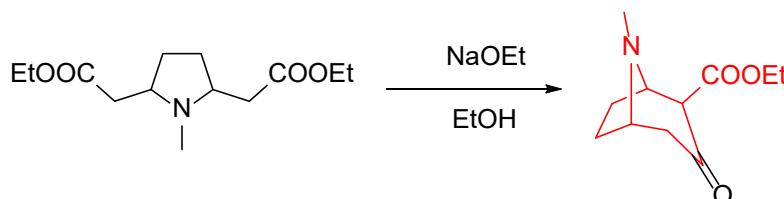
11 класс  
Вариант 1

Задание 11-1

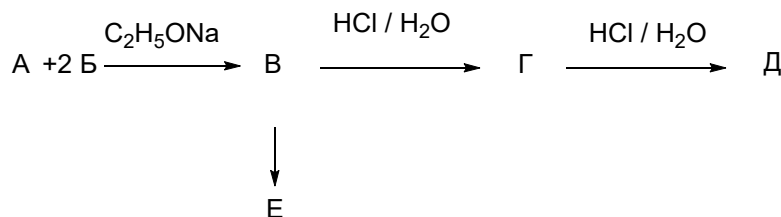
Конденсация Кляйзена протекает согласно следующему уравнению:



Данная реакция является «мощным инструментом» (“powerful tool”) для создания углеродного скелета в органическом синтезе и фармакологической химии. С ее помощью могут быть синтезированы, например, структурные фрагменты алкалоидов:



Чук и Гек смешали диэтиловый эфир янтарной (бутандиовой кислоты) **A** с двукратным избытком диэтилоксалата **B** и обработали полученную смесь этилатом натрия. После выделения вещества **B** они поспорили о том, какими кислотами обрабатывать полученное соединение. Гек обработал вещество **B** раствором соляной кислоты, в результате чего получил вещество **Г**, с молекулярной массой  $M = 174$  г/моль, которое может существовать в виде 6 таутомеров. Дальнейшая обработка кислотой дала шестичленное гетероциклическое вещество **Д**, с молекулярной массой  $M = 156$  г/моль. Взаимодействие вещества **B** с карбонатом аммония привело к образованию пятичленного гетероцикла **Е** с брутто формулой  $C_{16}H_{21}NO_8$ .

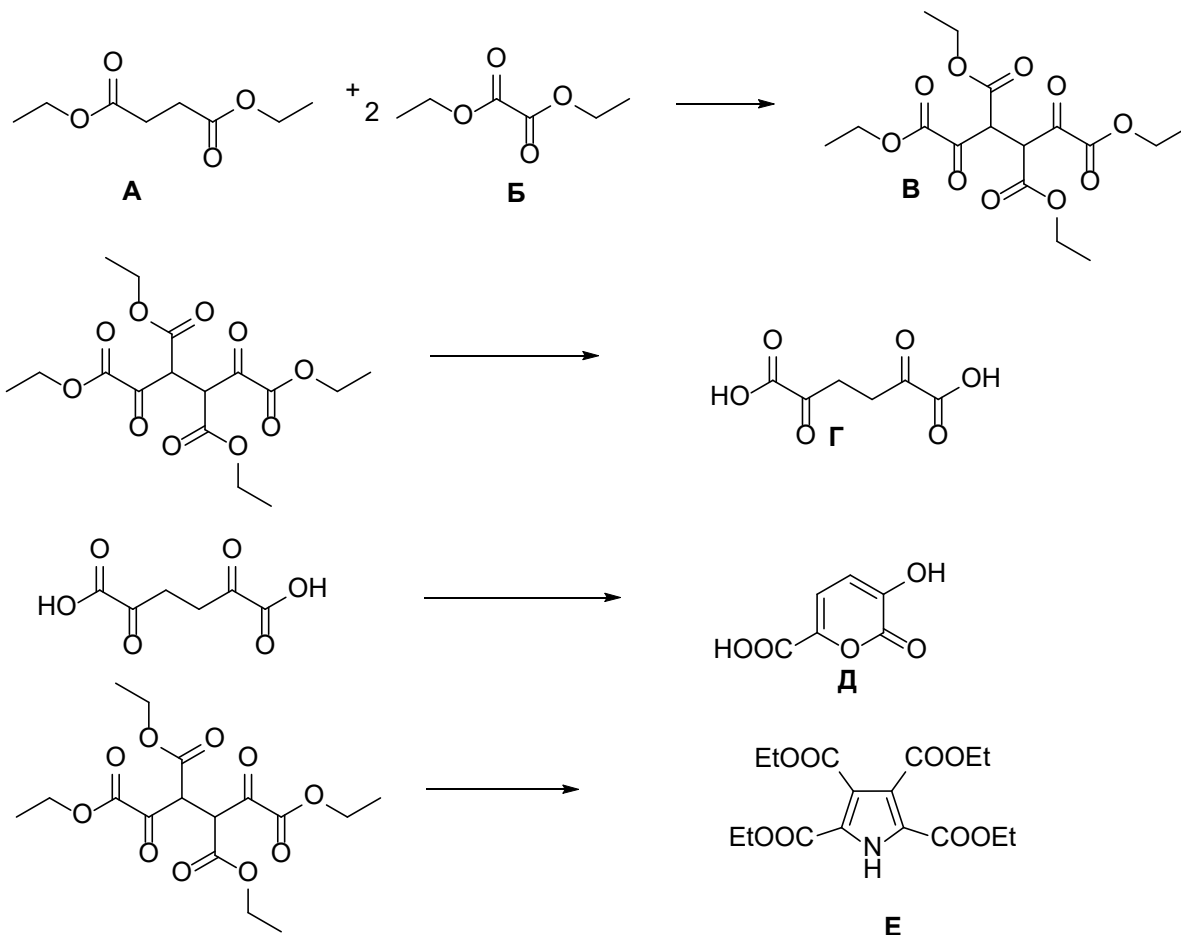


Напишите уравнения реакций.

Назовите по номенклатуре IUPAC соединения **B**, **Е**

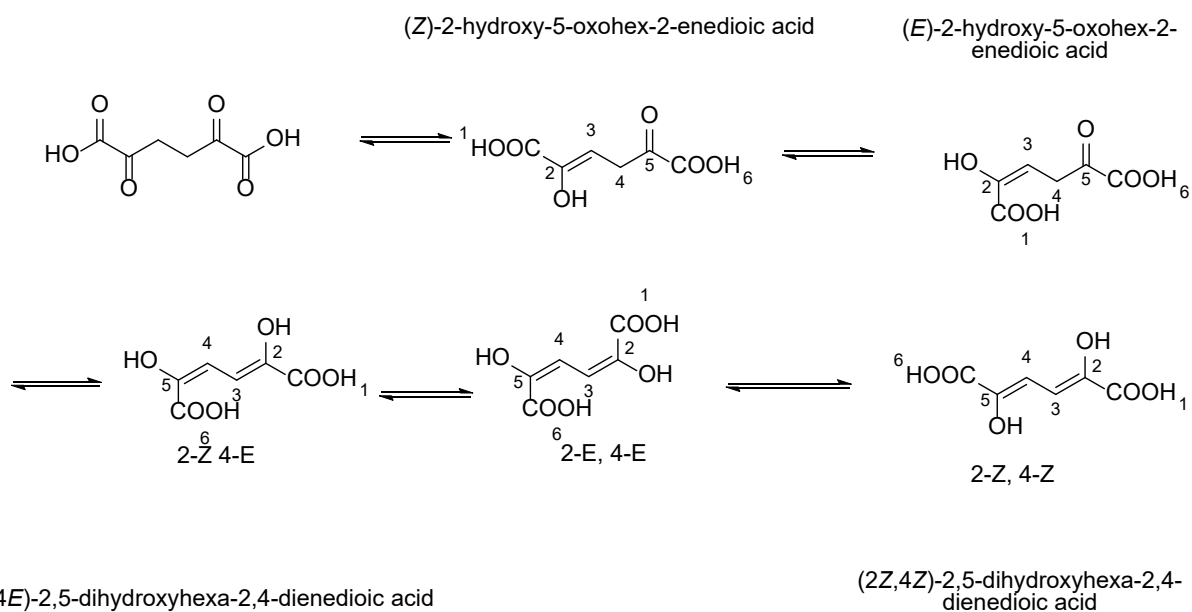
Напишите структурные формулы таутомеров соединения **Г**, удовлетворяющих условию задачи.

**Решение**



**В** – Диэтиловый эфир 3,4-дикарбоксиэтил-2,5-диоксогександиовой кислоты

**Е** – Тетраэтиловый эфир 2,3,4,5-пирролтетракарбоновой кислоты



(2E,4E)-2,5-dihydroxyhexa-2,4-dienedioic acid





**Критерии оценивания:**

- 1) За расчет количества вещества соляной кислоты — **0.5 балла**.
- 2) Указание, что количество реактива Гриньяра также 6.5 ммоль — **1.5 балла**.
- 3) Написание в общем виде в качестве продуктов реакции метилкетона (**A**) и третичного спирта с двумя метильными группами (**B**) — **по 2 балла (всего 4 балла)**.
- 4) За выражение количества вещества для двух соединений через одну переменную — **2 балла**.
- 5) За выражение молярной массы двух соединений через одну переменную — **2 балла**.
- 6) Составление системы двух уравнений или одного квадратного уравнения с одной переменной — **2 балла**.
- 7) Решение квадратного уравнения и нахождение молярной массы одного из соединений — **2 балла**.
- 8) Структурные формулы пяти соединений **по 0.5 балла**. Всего за структурные формулы пяти соединений **2.5 балла**.
- 9) Уравнения реакций **по 0.5 балла**. Всего за уравнения реакций **3.5 балла**.

**Задание 11-3**

Предварительно вакуумированный сосуд при температуре 20 °С наполнили газообразным веществом **A** так, что давление в сосуде составило 1 атм. Вещество **A** превращается в вещество **B** по уравнению  $A \rightarrow B$  со скоростью, в начальный момент времени равной 0.005 (моль/л)/мин. Считая, что реакция является элементарной и протекает необратимо, оцените, через какое время можно ожидать израсходования 20 % исходного вещества **A** при температуре 40 °С, если газ **A** закачают в сосуд под давлением 2 атм. Коэффициент Вант-Гоффа для данной реакции в выбранном интервале температур равен 3.163.

**Решение**

1. Скорость реакции зависит от температуры и концентрации реагирующих веществ.

1.1. Согласно правилу Вант-Гоффа при одинаковых начальных концентрациях скорость реакции возрастает в 2–4 раза при увеличении температуры на 10 °С; в данном случае по условию – в 3,163 раза. Температура выросла на 20 °С, т.е. скорость возрастёт в  $3,163 \cdot 3,163 = 10,0046 \approx 10,00$  раз.

К такому же результату придем при использовании формализованной записи правила Вант-Гоффа:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10^\circ\text{C}}},$$

где  $\gamma$  – коэффициент Вант-Гоффа, в данном случае равный 3,163. Тогда

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot 3,163^{\frac{40^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}}{10^\circ\text{C}}} = v_{T_1} \cdot (3,163)^2 = v_{T_1} \cdot 10,0046 \approx 10v_{T_1}.$$

1.2. Зависимость скорости реакции от концентрации для данной реакции передаётся уравнением:

$$v = kc^{n_A},$$

где  $c$  – концентрация вещества **A**, а  $n_A$  – показатель степени, в случае элементарных реакций равный стехиометрическому коэффициенту при веществе **A** в соответствующем уравнении реакции. В данном случае  $n_A = 1$ , т.е.

$$v = kc,$$

а значит, для данной реакции скорость возрастает кратно увеличению концентрации вещества А.

Согласно уравнению Менделеева-Клапейрона

$$pV = nRT,$$

откуда можно найти

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT},$$

Тогда

$$c_1 = \frac{p_1}{RT_1} = \frac{101325 \text{ Па}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (273 + 20)\text{К}} \approx 41,6 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = 0,0416 \text{ моль/л},$$

$$c_2 = \frac{p_2}{RT_2} = \frac{2 \cdot 101325 \text{ Па}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (273 + 40)\text{К}} \approx 77,9 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = 0,0779 \text{ моль/л},$$

Таким образом, скорость из-за увеличения концентрации возрастёт в  $c_2/c_1 = 77,9/41,6 \approx 1,87$  раза.

1.3. Таким образом, при температуре 40 °С и давлении 2 атм начальная скорость реакции составит:

$$v_{40^\circ\text{C}, 2 \text{ атм}} = v_{20^\circ\text{C}, 1 \text{ атм}} \cdot 10,00 \cdot 1,87 = 18,7 \cdot 0,005 \frac{\text{моль/л}}{\text{мин}} = 0,0935 \frac{\text{моль/л}}{\text{мин}}.$$

2. Скорость реакции меняется с течением времени в связи с изменением концентрации.

2.1. Израсходование 20 % вещества А при 40 °С, 2 атм означает уменьшение его концентрации на  $\Delta c = 0,2 \cdot 0,0779 = 0,01558 \approx 0,0156$  моль/л.

2.2. Учитывая, что скорость реакции пропорциональна концентрации, то в момент, когда концентрация составит 80 % от начальной, скорость также составит 80 % от начальной. Тогда средняя скорость реакции при изменении концентрации от 100 % до 80 % (по отношению к начальной) составит  $(100 \% + 80 \%)/2 = 90 \%$  от начальной скорости и будет равна  $0,9 \cdot 0,0935 \approx 0,0842$  (моль/л)/мин.

2.3. Таким образом, учитывая, что  $v = \Delta c/\Delta t$ , время, необходимое для израсходования 0,0156 моль/л вещества А составит:

$$\Delta t = \frac{\Delta c}{v} = \frac{0,0156 \frac{\text{моль}}{\text{л}}}{0,0842 \frac{\text{л}}{\text{мин}}} \approx 0,185 \text{ мин} \approx 11,1 \text{ с}.$$

### **Критерии оценивания**

1. Определение скорости реакции:

1.1. Верно определено увеличение скорости в связи с увеличением температуры – **4 балла**.

1.2. Верно найдены концентрации вещества при обеих температурах – **4 балла**.

1.3. Верно найдена начальная скорость реакции – **4 балла**.

2.

2.1. Верно найдено изменение концентрации в единицах моль/л – **2 балл**.

2.2. Верно найдена средняя скорость реакции – **4 балл**.

2.3. Верно найдено время, за которое израсходуется вещество – **2 балл**.

3. Если в п.2 время найдено с использованием начальной скорости, без определения средней (в этом случае получится  $\Delta t \approx 0,167 \text{ мин} \approx 10,0 \text{ с}$ ), то ставится **2 балла** за пп.2.2 и 2.3 вместе.

#### Задание 11-4

Дихлородиамминцинк содержится в разряженных цинково-воздушных батареях. Он применяется в аналитической химии для обнаружения сероводорода. При термическом разложении дихлородиамминцинка ( $270 \text{ }^\circ\text{C}$ ) образуется аммиак и хлорид цинка. Аммиак, выделившийся при разложении 25.5 г дихлородиамминцинка, полностью поглотили 1 л соляной кислоты с концентрацией 0.12 моль/л (изменением объема раствора можно пренебречь).

1) Вычислите pH полученного раствора, если константа диссоциации гидрата аммиака (константа основности аммиака) равна  $1.75 \cdot 10^{-5}$ . Приведите ответ с точностью до сотых.

2) Определите тип гибридизации атомных орбиталей цинка в комплексной частице и геометрическую структуру комплекса.

#### Решение

1) Определение состава раствора  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

$$M\{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\} = 170 \text{ г/моль}$$

$$n\{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\} = 25,5/170 = 0,15 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_3) = 0,15 \cdot 2 = 0,3 \text{ моль}$$



$$n(\text{NH}_3)_{\text{исходн.}} = 0,3 \text{ моль} - \text{избыток}$$

$$n(\text{HCl})_{\text{исходн.}} = 0,12 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{образ.}} = 0,12 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_3)_{\text{остаток}} = 0,3 - 0,12 = 0,18 \text{ моль}$$

Раствор содержит  $\text{NH}_3$  с концентрацией 0,18 моль/л и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией 0,12 моль/л.

2) Определение pH раствора

*Первый способ* - по выражению для константы диссоциации.

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_d [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,18}{0,12} = 2,625 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4,58$$

$$\text{pH} = \mathbf{9,42}$$

*Второй способ* - по формуле для pH буферной смеси:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

$K_a$  - константа кислотности

$$\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b$$

$$\text{p}K_b = -\lg K_b = -\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,76$$

$$\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b = 14 - 4,76 = 9,24$$

$$pH = 9,24 + \lg \frac{0,18}{0,12} = 9,24 + 0,176 = 9,42$$

3) Тип гибридизации орбиталей атома цинка в комплексе  $sp^3$ , геометрическая структура – тетраэдр.

### Критерии оценивания

- 1) Написана формула комплексного соединения – **2 балла**.
- 2) Вычислено количество вещества аммиака – **2 балла**.
- 3) Проведен расчет по уравнению реакции и определены молярные концентрации веществ в растворе после реакции – **4 балла**.
- 4) С помощью одного из методов проведен расчет pH раствора – **8 баллов**.
- 5) Определены тип гибридизации и геометрическая структура верно записанного комплексного соединения – **4 балла**.

### Задание 11-5

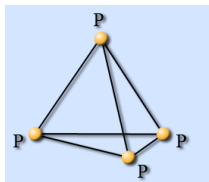
Фторид фосфора(III) используется в технологии получения металлов высокой чистоты: с рядом металлов он образует нейтральные комплексы, разлагающиеся при нагревании.

Вы располагаете следующими данными:

- стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H^\circ [PF_3(\text{газ})] = -919$  кДж/моль;
- энтальпия перехода белого фосфора из кристаллического состояния в газообразное  $P_{4(\text{крист.})} \rightarrow P_{4(\text{газ})}$  равна 55 кДж/моль;
- энергия связи P–P в молекуле  $P_4$  равна 201 кДж/моль;
- энергия связи F–F в молекуле  $F_2$  равна 159 кДж/моль.

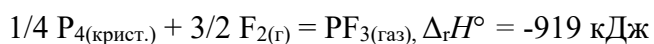
Задание:

- 1) Составьте термохимическое уравнение реакции, энтальпия которой соответствует стандартной энтальпии образования  $PF_3(\text{газ})$ .
- 2) Рассчитайте энергию связи P–F (кДж/моль) в молекуле  $PF_3$ . Приведите все необходимые логически обоснованные вычисления.
- 3) Относительная плотность по азоту паров нейтрального гексакоординационного комплекса некоторого металла, содержащего в качестве лигандов молекулы  $PF_3$ , равна 20.714. Определите металл. Составьте уравнение реакции термического разложения этого комплекса.



### Решение

1)  $\Delta_f H^\circ [PF_3(\text{газ})]$  - это энтальпия реакции получения 1 моль  $PF_3(\text{газ})$  из простых веществ, взятых в их стандартных состояниях. Термохимическое уравнение:



2) Энергия, которая выделяется в данной реакции, равна разности между энергиями химических связей в продуктах реакции и в исходных веществах.

$$W_{\text{реакц.}} = W_{\text{св. продукт.}} - W_{\text{св. исх. в-в}}$$

Затраты энергии на переход  $P_{4(\text{крист.})}$  в  $P_{4(\text{газ})}$  и на разрыв связей в молекулах (6 связей в каждой молекуле  $P_4$ ) для 1 моль  $P_{4(\text{крист.})}$  составляют:

$$55 + 6 \cdot 201 = 1261 \text{ кДж.}$$

Затраты энергии на разрыв связей для 1 моль  $F_{2(g)}$  составляют 159 кДж/моль.

Учитывая, что при образовании 1 моль  $PF_{3(газ)}$  требуется перевести в атомарное состояние  $1/4$  моль  $P_{4(крист.)}$  и  $3/2$  моль  $F_{2(g)}$ , получаем, что затраты энергии составят:

$$W_{св.исх. в-в} = 1/4 \cdot 1261 + 3/2 \cdot 159 = 315,25 + 238,5 = 553,75 \text{ кДж.}$$

Вычислим энергию химических связей в 1 моль продукта реакции -  $PF_3$

$$W_{св.продукт.} = W_{реакц.} + W_{св. исх. в-в}$$
$$W_{(св. PF_3)} = 919 + 553,75 = 1472,75 \text{ кДж/моль}$$

Энергия каждой связи P–F равна  $1472,75/3 \approx 491$  кДж/моль.

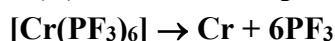
3) X - обозначение металла-комплексобразователя  $[X(PF_3)_6]$

Молярная масса комплекса  $M\{[X(PF_3)_6]\} = D \cdot 28 = 20,714 \cdot 28 = 580$  г/моль.

$$M\{[X(PF_3)_6]\} = M(X) + 6 \cdot M(PF_3)$$

$$580 = M(X) + 528$$

$$M(X) = 52; \text{ металл: хром}$$



### **Критерии оценивания**

1) Составлено термохимическое уравнение, соответствующее энтальпии образования  $PF_3$  – **4 балла**

2) Вычислена энергия связей в 1 моль  $PF_3$  и энергия каждой связи P–F – **13 баллов:**

- установлено соотношение между энергией связей в исходных веществах и продукте реакции и тепловым эффектом химической реакции;

- вычислена энергия разрыва связей для  $\frac{3}{2}$  моль  $F_{2(g)}$ ;

- вычислена энергия перехода  $P_{4(крист.)}$  в  $P_{4(газ)}$  для  $1/4$  моль фосфора;

- учтено, что в каждой молекуле  $P_4$  шесть химических связей, вычислена энергия разрыва связей для  $1/4$  моль фосфора.

3) Вычислена молярная масса комплекса и определен металл – **2 балла.**

Написано уравнение реакции термического разложения комплекса – **1 балл.**