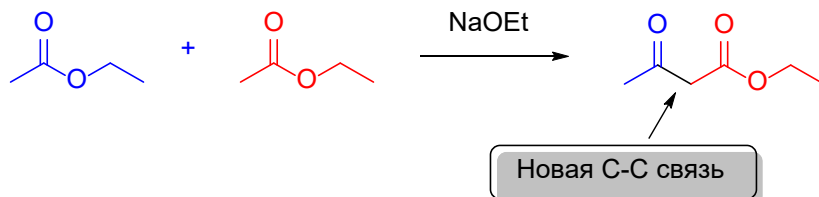


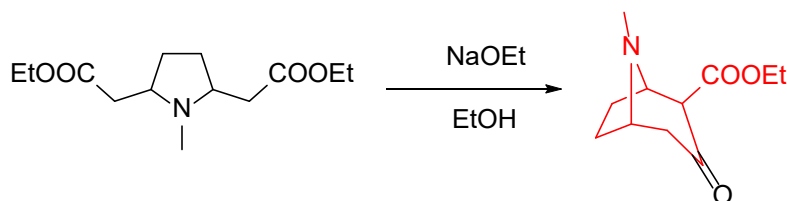
11 класс  
Вариант 2

Задание 11-1

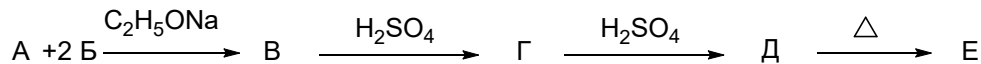
Конденсация Кляйзена протекает согласно следующему уравнению:



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:



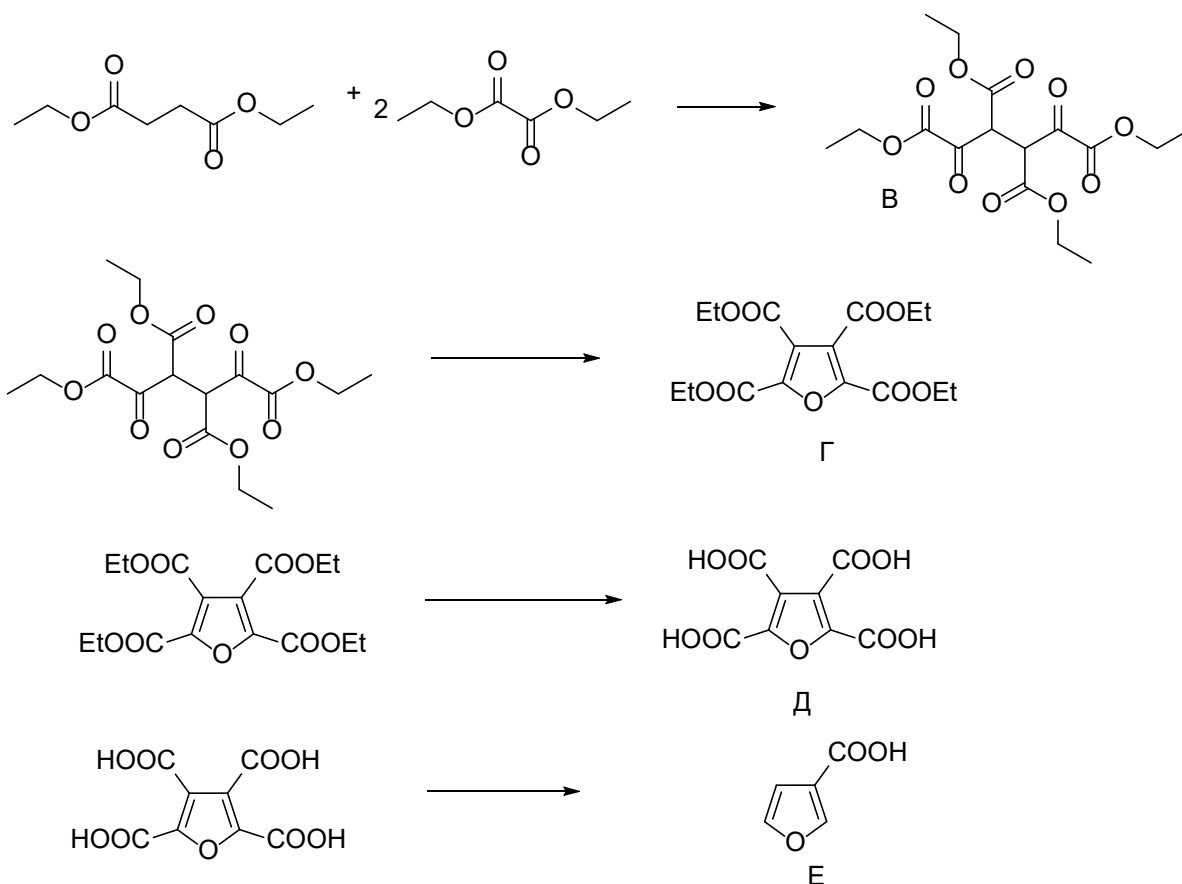
Чук и Гек смешали диэтиловый эфир янтарной (бутандиовой кислоты) **A** с двукратным избытком диэтилоксалата **B** и обработали полученную смесь этилатом натрия. После выделения вещества **B** они поспорили о том, какими кислотами обрабатывать полученное соединение. Чук обработал вещество **B** раствором серной кислоты, в результате чего получил гетероцикл **Г** ( $M = 356$  г/моль), дальнейшая обработка серной кислотой которого дала вещество **Д**. Термолиз вещества **Д** привел к образованию соединения **Е** с брутто формулой  $C_5H_4O_3$ .



Напишите уравнения реакций.

Назовите по номенклатуре IUPAC соединения **B-E**

**Решение**



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

**Г** – Тетраэтиловый эфир 2,3,4,5-фурантетракарбоновой кислоты

**Д** – 2,3,4,5-Фурантетракарбоновая кислота

**Е** – 3-Фуранкарбоновая кислота

**Критерии оценивания**

- 1) Правильно написанные уравнения реакций (**по 3 балла**). В последней реакции можно засчитывать образование 2-фуранкарбоновой кислоты за правильный ответ всего **12 баллов**.
- 2) Правильно названные соединения (**по 2 балла**) всего **8 баллов**.

**Задание 11-2**

Этиловый эфир природной одноосновной карбоновой кислоты полностью прореагировал с некоторым количеством метилмагнийиодида. Полученную смесь обработали избытком воды, после чего водный слой отделили и оттитровали его соляной кислотой, для чего потребовалось 21.25 мл 0.4 н раствора HCl. Из органического слоя выделили два продукта **A** и **B**, один из которых (**A**) практически мгновенно реагировал на пробу Лукаса (HCl в присутствии ZnCl<sub>2</sub>) с образованием монохлорсодержащего продукта **C** массой 0.325 г. Другой продукт (**B**) в реакции с избытком водного раствора гидросульфита натрия образовал кристаллическое соединение **D** массой 1.044 г. Произведите необходимые расчеты, установите строение исходного эфира и соединений **A–D**, а также напишите уравнения описанных реакций.

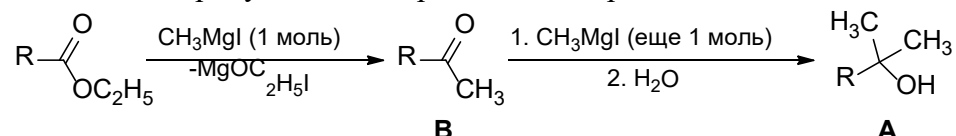
### Решение

1) Количество соляной кислоты:

$$n(\text{HCl}) = 0.02125 \cdot 0.4 = 0.0085 \text{ (моль)} \text{ или } 8.5 \text{ ммоль.}$$

2) Сложные эфиры реагируют с реактивами Гриньяра в соотношении 1:1 или 1:2 с образованием кетонов или третичных спиртов соответственно. После гидролиза водой 1 моль исходного магнийорганического соединения дает ровно 1 моль основной соли  $\text{Mg}(\text{OH})\text{I}$ , которая может быть оттитрована соляной кислотой. Следовательно, количество исходного  $\text{CH}_3\text{MgI}$  было также 8.5 ммоль.

Из органического слоя было выделено два соединения, свойства которых соответствуют ожидаемым продуктам **A** — третичный спирт и **B** — метилкетон.



Следовательно, исходного эфира было больше, чем 8.5 ммоль, но меньше 17 ммоль.

3) Выразим молярные массы и количества веществ **A–D** через две неизвестные.

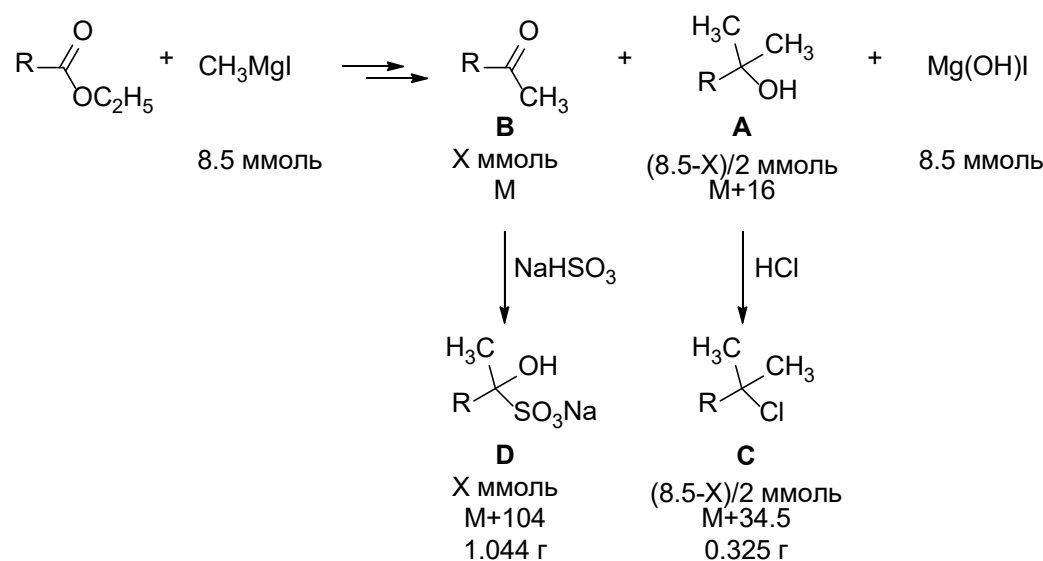
Пусть  $X$  моль — количество кетона **B**. Тогда количество спирта **A** —  $(0.0085 - X)/2$ .

Пусть  $M$  г/моль — молярная масса кетона **B**. Тогда молярная масса спирта **A** —  $M + 16$ .

Количество третичного хлорида **C** равно количеству спирта **A** ( $(0.0085 - X)/2$  моль).

Количество гидросульфитного производного **D** равно количеству кетона **B** ( $X$  моль).

Молярная масса гидросульфитного производного **D** равна  $M + 104$  г/моль, а третичного хлорида **C** —  $M + 34.5$  г/моль.



4) Зная массы продуктов **C** и **D** составим и решим систему уравнений:

$$X \cdot (M + 104) = 1.044; \quad ((0.0085 - X)/2) \cdot (M + 34.5) = 0.325.$$

Выразим из первого уравнения  $X$  и подставим выражение во второе уравнение:

$$X = 1.044 / (M + 104); \quad ((0.0085 - (0.522 / (M + 104))) \cdot (M + 34.5)) = 0.325.$$

Упростив второе выражение, получим приведенное квадратное уравнение:

$$M^2 - 60.794 \cdot M - 8602.35 = 0,$$

решая которое, получаем один положительный корень  $M = 128$ .  $X = 4.5$  ммоль.

Тогда исходный эфир — этилгептаноат, а структурные формулы соединений **A–D** выглядят следующим образом:



0.5 атм. Коэффициент Вант-Гоффа для данной реакции в выбранном интервале температур равен 2.

### 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 2 раза. Температура выросла на 30 °С, т.е. скорость возрастёт в  $2 \cdot 2 \cdot 2 = 8$  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 2. Тогда

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot 2^{\frac{30^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}}{10^\circ\text{C}}} = v_{T_1} \cdot (2)^3 = 8v_{T_1}.$$

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

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

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

$$v = kc,$$

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

Согласно уравнению Менделеева-Клапейрона

$$pV = nRT,$$

откуда можно найти

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

Тогда

$$c_1 = \frac{p_1}{RT_1} = \frac{2 \cdot 101325 \text{ Па}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (273 + 0)\text{К}} \approx 89,3 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = 0,0893 \text{ моль/л},$$

$$c_2 = \frac{p_2}{RT_2} = \frac{0,5 \cdot 101325 \text{ Па}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (273 + 30)\text{К}} \approx 20,1 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = 0,0201 \text{ моль/л},$$

Таким образом, скорость из-за уменьшения концентрации снизится в  $c_1/c_2 = 89,3/20,1 \approx 4,44$  раза.

1.3. Таким образом, при температуре 30 °С и давлении 0,5 атм начальная скорость реакции составит:

$$v_{30^\circ\text{C}, 0,5 \text{ атм}} = v_{0^\circ\text{C}, 2 \text{ атм}} \cdot 8/4,44 \approx 1,80 \cdot 0,015 \frac{\text{моль/л}}{\text{мин}} = 0,027 \frac{\text{моль/л}}{\text{мин}}.$$

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

2.1. Израсходование 30 % вещества X при 30 °С, 0,5 атм означает уменьшение его концентрации на  $\Delta c = 0,3 \cdot 0,0201 = 0,00603$  моль/л.

2.2. Учитывая, что скорость реакции пропорциональна концентрации, то в момент, когда концентрация составит 70 % от начальной, скорость также составит 70 % от начальной. Тогда средняя скорость реакции при изменении концентрации от 100 % до 70 % (по отношению к начальной) составит  $(100 \% + 70 \%) / 2 = 85 \%$  от начальной скорости и будет равна  $0,85 \cdot 0,027 \approx 0,023$  (моль/л)/мин.

2.3. Таким образом, учитывая, что  $v = \Delta c / \Delta t$ , время, необходимое для израсходования 0,00603 моль/л вещества X составит:

$$\Delta t = \frac{\Delta c}{v} = \frac{0,00603 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}}{0,023 \frac{\text{Л}}{\text{МИН}}} \approx 0,26 \text{ мин} \approx 15,7 \text{ с.}$$

### **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  $\Delta t \approx 0,223 \text{ мин} \approx 13,4 \text{ с}$ ), то ставится **2 балла** за пп.2.2 и 2.3 вместе.

### **Задание 11-4**

Хлорид тетраамминникеля(II) при нагревании (200...400 °С) разлагается. Получаемый при этом безводный хлорид никеля(II) является катализатором окислительного хлорирования органических соединений. Аммиак, выделившийся при разложении 11,6 г хлорида тетраамминникеля(II), полностью поглотили 1 л соляной кислоты с концентрацией 0,1 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 никеля в комплексной частице и геометрическую структуру комплексной частицы.

### **Решение**

1) Определение состава раствора

$$M\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2\} = 198 \text{ г/моль}$$

$$n\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2\} = 11,6 / 198 = 0,0586 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_3) = 0,0586 \cdot 4 = 0,234 \text{ моль}$$



$$n(\text{HCl})_{\text{исходн.}} = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_3)_{\text{исходн.}} = 0,234 \text{ моль} - \text{избыток}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{образ.}} = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_3)_{\text{остаток}} = 0,234 - 0,1 = 0,134 \text{ моль}$$

Раствор содержит  $\text{NH}_3$  с концентрацией 0,134 моль/л и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией 0,1 моль/л.

2) Определение pH раствора

*Первый способ* - по выражению для константы диссоциации.

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_d[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,134}{0,1} = 2,35 \cdot 10^{-5}$$
$$\text{pOH} = 4,63$$
$$\text{pH} = 9,37$$

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

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

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

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

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

$$\text{pH} = 9,24 + \lg \frac{0,134}{0,1} = 9,24 + 0,127 = 9,37$$

3) Тип гибридизации орбиталей атома никеля в комплексе  $sp^3$ ; геометрическая структура – тетраэдр (допускается ответ с указанием типа гибридизации  $dsp^2$  и квадратной структурой комплекса).

### **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**

Тетрахлорид кремния  $\text{SiCl}_4$  используется при производстве диоксида кремния для оптоволоконных кабелей, поликристаллического кремния для солнечных батарей.

Вы располагаете следующими данными:

- стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H^\circ[\text{SiCl}_4(\text{жидк.})] = -687 \text{ кДж/моль}$ ;
- энтальпия фазового перехода из кристаллического состояния в газообразное  $\text{SiCl}_4(\text{жидк.}) \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{газ})$  равна 30 кДж/моль;
- энергия связи Si–Cl в молекуле  $\text{SiCl}_4$  равна 399 кДж/моль;

- энергия связи Cl–Cl в молекуле Cl<sub>2</sub> равна 243 кДж/моль.

Задание:

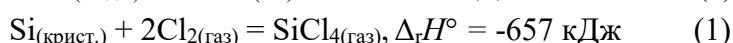
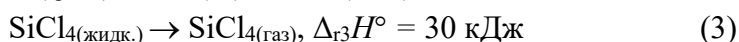
- 1) Определите стандартную энтальпию образования SiCl<sub>4(газ)</sub> и составьте термохимическое уравнение реакции, энтальпия которой соответствует стандартной энтальпии образования SiCl<sub>4(газ)</sub>;
- 2) Рассчитайте энтальпию фазового перехода кристаллического кремния в газообразное атомарное состояние Si<sub>(крист.)</sub> → Si<sub>(газ)</sub>. Приведите все необходимые логически обоснованные вычисления.
- 3) Соединение молекулярного строения содержит кремний, водород и еще один неметалл. Найдите химическую формулу вещества, если относительная плотность его паров по воздуху равна 9.793. Напишите уравнение гидролиза этого вещества.

### Решение

1)  $\Delta_f H^\circ[\text{SiCl}_4(\text{газ})]$  – это энтальпия реакции получения 1 моль SiCl<sub>4(газ)</sub> из простых веществ, взятых в их стандартных состояниях:



Энтальпию реакции (1) получим, используя следствие из закона Гесса: термохимическое уравнение (1) получается при сложении уравнений (2) и (3):



2) Энергия, которая выделяется в реакции (1), равна разности между энергиями химических связей в продуктах реакции и в исходных веществах.

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

Энергия химических связей в продукте реакции - в 1 моль SiCl<sub>4</sub>:

$$W_{\text{св. продукт.}} = W_{\text{св.}}(\text{SiCl}_4) = 4 \cdot 399 = 1596 \text{ кДж/моль}$$

Затраты энергии на разрыв связей для 2 моль Cl<sub>2</sub> составляют 2·243 = 486 кДж/моль.

Энергия, необходимая для разрыва химических связей в 1 моль Si<sub>(крист.)</sub> и перехода его в газообразное атомарное состояние нам неизвестна, обозначим ее за  $x$ .

Тогда

$$W_{\text{св.·исх. в-в}} = x + 486$$

$$W_{\text{реакц.}} = 1596 - x - 486$$

Учитывая, что в реакции (3) выделяется 657 кДж, получаем

$$657 = 1596 - x - 486, \text{ и } x = 453 \text{ (кДж)}$$

Получаем, что энтальпия перехода Si<sub>(крист.)</sub> → Si<sub>(газ)</sub> равна **-453 кДж/моль**

$$3) M = D \cdot 29 = 9,793 \cdot 29 = 284 \text{ г/моль}$$

X- обозначение неметалла. Формула вещества SiH<sub>k</sub>X<sub>4-k</sub>, где k = 1; 2 или 3.

$$28 + k + (4 - k) M(X) = 284$$

$$k + (4 - k) M(X) = 256$$

Перебираем значения k:

k	1	2	3
(4 - k) · M(X)	255	254	253
M(X)	85	127	253

Разумное значение для  $k = 2$ . Неметалл – иод

Реакция гидролиза:  $\text{SiH}_2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{HI} + 2\text{H}_2$

**Критерии оценивания**

1) На основе закона Гесса вычислена энтальпия образования  $\text{SiCl}_4(\text{газ})$  - **4 балла**

Составлено термохимическое уравнение, соответствующее, энтальпии образования  $\text{SiCl}_4(\text{газ})$  - **3 балла**

2) Вычислена энтальпию фазового перехода для 1 моль кремния – **7 баллов:**

- вычислена энергия разрыва связей для 2 моль  $\text{Cl}_2(\text{г})$ ;

- вычислена энергия всех связей в 1 моль  $\text{SiCl}_4(\text{газ})$  ;

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

3) Вычислена молярная масса и определена формула неизвестного соединения кремния - **4 балла**

Написано уравнение гидролиза - **2 балла.**