

Общие указания:

- если в задаче требуются расчёты, они обязательно должны быть приведены в решении. Ответ, приведённый без расчётов или иного обоснования, не засчитывается;
- из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом.

Задача 1.

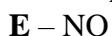
Вещество **A** состоит из трех элементов. При взаимодействии вещества **A** с водным раствором гидроксида калия получается смесь двух солей **B** и **C**. Полученный раствор обработали избытком водного раствора иодоводорода. Наблюдался выделение бесцветных газов **D** и **E**, которые собрали методом вытеснения воды. Плотность по водороду полученной газовой смеси составила 16,4 (растворимостью газов **D** и **E** в воде пренебречь). Если для сбора газов вместо воды использовать раствор щелочи, то в приемнике собирается только газ **E**, приобретающий на воздухе оранжевую окраску. Определите вещества **A–E** и запишите уравнения описанных в задаче реакций, если известно, что молярная масса **B** больше молярной массы **C**.

Решение:

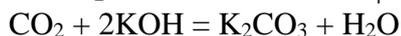
Бесцветный газ **E**, приобретающий на воздухе оранжевую окраску **NO**.

Средняя молярная масса газовой смеси составляет $15,6 \times 2 = 32,8$ г/моль, следовательно, второй газ в смеси имеет молярную массу больше 32,8 г/моль. Поскольку газ **D** образуется под действием кислоты и поглощается раствором щелочи, бесцветный и плохо растворим в воде (т.к. может быть собран методом вытеснения воды), логично предположить, что газ **D** – **CO₂**. В таком случае газы **D** и **E** образуются в соотношении 1:4. Таким образом, вещество **B** – **K₂CO₃**, а вещество **C** – **KNO₂**. Вещество **A** содержит углерод и азот в соотношении 1:4. Поскольку при реакции со щелочью образуются оксосоли, логично предположить, что третий элемент в составе **A** это кислород. Указанному составу соответствует тетранитрометан **C(NO₂)₄**.

Формулы веществ:



Уравнения реакции:



(поскольку щелочь в избытке, образование кислой соли не засчитывается)



Критерии оценивания

Формулы веществ A–E – по 2 балла (всего 10 баллов)

Уравнения реакций – по 2 балла (всего 10 баллов)

Неверно уравненные реакции оцениваются в 1 балл

Расчеты отдельными баллами не оцениваются.

Итого 20 баллов

Задача 2.

Вещество **Q** представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. 22,68 г вещества **Q** растворили в воде и добавили к полученному раствору избыток 5% раствора нитрата серебра. При этом выпало 16,45 г желтого осадка **R** (реакция 1), темнеющего на свету (реакция 2). Если такую же массу **Q** ввести в реакцию с избытком йода в среде гидроксида натрия, то выпадет 82,74 г желтого осадка **S**, обладающего характерным «медицинским» запахом (реакция 3). При прокаливании 22,68 г вещества **Q** образуется вещество **T** массой 10,5 г (реакция 4), причем известно, что вещество **T** является одним из продуктов реакции 3.

Определите вещества **Q–T** и запишите уравнения реакций 1–4. К какому классу веществ относится вещество **Q**?

Решение:

Желтое вещество, темнеющее на свету – по всей видимости – иодид серебра AgI .

$$n(\text{AgI}) = 16,45 \text{ г} / 235 \text{ г/моль} = 0,07 \text{ моль}$$

Если считать, что вещество **Q** содержит один атом иода, то молярная масса **Q** составит:

$$M(\text{Q}) = 22,68 \text{ г} / 0,07 \text{ моль} = 324 \text{ г/моль}$$

Поскольку вещество **Q** теряет массу при нагревании, можно предположить, что **Q** – кристаллогидрат неорганического иодида **T**. Тогда молярная масса **T**:

$$M(\text{T}) = 10,5 \text{ г} / 0,07 \text{ моль} = 150 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует иодиду натрия } \text{NaI}.$$

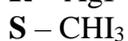
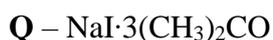
Выпадение желтого осадка с характерным запахом, образующимся при действии йода в щелочной среде на **Q**, указывает на протекание йодоформной реакции, т.е. вещество **S** – йодоформ CHI_3 .

$n(\text{CHI}_3) = 82,74 \text{ г} / 394 \text{ г/моль} = 0,21 \text{ моль}$, т.е. в **Q** на 1 моль NaI приходится 3 моль некоторого метилкетона. Молярная масса кетона:

$$M(\text{кетона}) = (M(\text{Q}) - M(\text{NaI})) / 3 = (324 - 150) / 3 = 58 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует ацетону.}$$

Таким образом, вещество **Q** – кристаллосольват $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Формулы веществ:



Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

Формула вещества **Q** – 4 балла (без расчетов – 0 баллов)

Формулы веществ **R–T** – по 2 балла (всего 6 баллов)

Уравнения реакций 1-4 – по 2 балла (всего 8 баллов)

Неверно уравненные реакции оцениваются в 1 балл

Класс соединения (кристаллосольват) **Q** – 2 балла

(за ответ «кристаллогидрат» – 1 балл, за ответ «соль» – 0 баллов)

Итого 20 баллов

Задача 3.

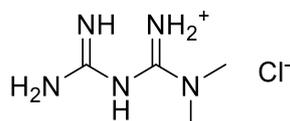
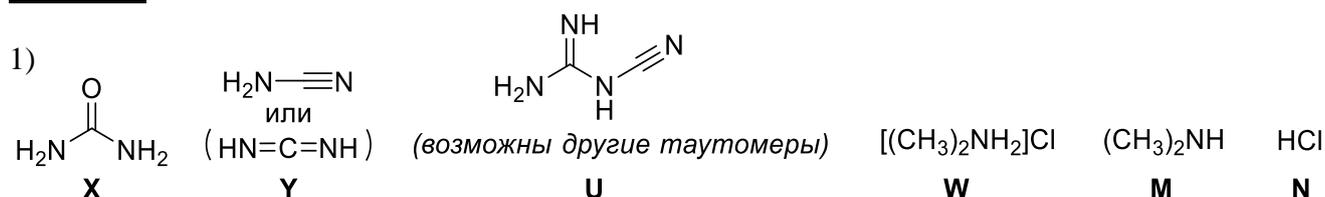
Синтез известного противодиабетического препарата **Z** проводят в две стадии.



На первой стадии вещество **X**, являющееся первым органическим веществом, полученным из неорганического, реагирует с веществом **Y**, состоящим из трех элементов. Известно, что в водном растворе вещества **Y** со временем образуется вещество **X**. Соединение **W** представляет собой белое кристаллическое вещество растворимое в воде, которое при нагревании распадается два газа **M** и **N**. Оба газа обладают резким неприятным запахом, хорошо растворимы в воде и влияют на среду раствора, причем в растворе **M** среда щелочная, а в растворе **N** кислая. Известно, что пары **M** в 1,233 раза тяжелее паров **N**, а раствор **W** дает белый творожистый осадок при взаимодействии с раствором нитрата серебра.

1. Определите неизвестные вещества **X**, **Y**, **Z**, **U**, **W**, **M**, **N**.
2. Из какого неорганического вещества было получено вещество **X**? Приведите уравнение реакции. Как звали ученого, впервые осуществившего это превращение?
3. Газ **M** применяется в синтезе ракетного топлива **O**. Приведите структуру и название соединения **O**.

Решение:

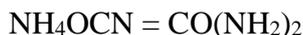


Метформин

(возможно протонирование по другому иминному азоту)

Z

2) Мочевина была получена немецким химиком Фридрихом Вёлером в 1828 году при нагревании цианата аммония:



3) Диметиламин применяется в синтезе 1,1-диметилгидразина $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$, известного также как гептил, несимметричный диметилгидразин, НДМГ.

Критерии оценивания:

Структуры соединений **X**, **Y**, **Z**, **U**, **W**, **M**, **N** – по 2 балла (всего 14 баллов)

Формула цианата аммония и уравнение реакции – по 1 баллу (всего 2 балла)

Указание фамилии Вёлера – 1 балл

Структура **O** – 2 балла

Название **O** (любое верное) – 1 балл

Итого 20 баллов

Задача 4.

В вакуумированный сосуд объемом 10 л поместили 3,96 г фосгена и нагрели его до 250 °С. Определите давление в сосуде, если $K_p = 2$. Ответ приведите в атмосферах. Рассчитайте состав равновесной смеси (в мольных процентах). Затем в сосуд ввели 1 моль аргона и нагрели смесь до 300°С и общего давления 1,5 атм. K_p при таких условиях равна 1,8. Рассчитайте мольные доли всех веществ (в процентах) в полученной системе после установления нового равновесия. Обратите внимание, что после введения аргона объем сосуда мог измениться. Как влияет введение инертного газа на положение равновесия в газофазных реакциях?

Решение:

В сосуде протекает следующая обратимая реакция: $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$

Исходное количество фосгена $n_{\text{исх}}(\text{COCl}_2) = 3,96 \text{ г} / 99 \text{ г/моль} = 0,04 \text{ моль}$

Исходная концентрация фосгена $C_{\text{исх}}(\text{COCl}_2) = 0,04 \text{ моль} / 10 \text{ л} = 0,004 \text{ моль/л}$

Концентрационную константу равновесия можно найти из K_p по формуле $K_c = K_p/(RT)$ (т.к. изменение количества вещества в данной реакции равно 1). Важно обратить внимание, на то, что парциальные давления в K_p подставляются в атмосферах, а концентрации в K_c в моль/л, поэтому универсальную газовую постоянную R необходимо использовать выраженную в л·атм/(моль·К), а не стандартное значение в СИ 8,314 Дж/(моль·К). В таком случае $R = 0.0821 \text{ л}\cdot\text{атм}/(\text{моль}\cdot\text{К})$,

$$K_c = 2/(0.0821 \cdot 523) = 0,04658$$

Найдем равновесные концентрации:

	$C(\text{COCl}_2)$	$C(\text{CO})$	$C(\text{Cl}_2)$
Было	0,004	0	0
Прореагировало	x	x	x
Стало	0,004-x	x	x

$$K_c = [\text{CO}][\text{Cl}_2]/[\text{COCl}_2]$$

$$0,04658 = x^2 / (0,004 - x)$$

Получаем квадратное уравнение: $x^2 + 0,04658x - 0,0001863$, откуда

$x_1 = -0.05028$; $x_2 = 0.003705$. Из найденных корней смысл имеет только второй.

Найдем равновесные концентрации и количества веществ

$$[\text{COCl}_2] = 0,004 - 0,003705 = 0,000295 \text{ моль/л}; n(\text{COCl}_2) = 0,00295 \text{ моль}$$

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,003705 \text{ моль/л}; n(\text{CO}) = n(\text{Cl}_2) = 0,03705 \text{ моль}$$

$$\text{Общее количество вещества} = 0,00295 + 0,03705 + 0,03705 = 0,07705 \text{ моль}$$

Мольные доли веществ:

$$\chi(\text{COCl}_2) = 0,00295/0,07705 = 0,0382 = \underline{\underline{3,82\%}}$$

$$\chi(\text{CO}) = \chi(\text{Cl}_2) = 0,03705/0,07705 = 0,4809 = \underline{\underline{48,09\%}}$$

Давление в сосуде рассчитаем по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$p = nRT/V = 0,07705 \cdot 0,0821 \cdot 523 / 10 = \underline{\underline{0,3308 \text{ атм}}}$$

Рассмотрим теперь систему после введения инертного газа:

	$n(\text{COCl}_2)$	$n(\text{CO})$	$n(\text{Cl}_2)$
Было	0,00295	0,03705	0,03705
Прореагировало	y	y	y
Стало	0,00295-y	0,03705 + y	0,03705 + y
Общее количество вещества	0,00295 - y + 0,03705 + y + 0,03705 + y + 1 (аргон) = 1,07705 + y		

$$K_x = K_p/p_{\text{общ}} = 1,8/1,5 = 1,2$$

$$K_x = \chi(\text{CO}) \cdot \chi(\text{Cl}_2) / \chi(\text{COCl}_2)$$

$$1,2 = \frac{\left(\frac{0,03705 + y}{1,07705 + y}\right)^2}{\left(\frac{0,00295 - y}{1,07705 + y}\right)}$$

Преобразуя данное выражение, получаем квадратное уравнение:

$$2,2y^2 + 1,36302y - 0,00244 = 0, \text{ откуда}$$

$y_1 = -0.6213$; $y_2 = 0.001785$. Из найденных корней смысл имеет только второй.

Равновесные количества веществ:

$$n(\text{COCl}_2) = 0,00295 - 0,001785 = 0,001165 \text{ моль}$$

$$n(\text{CO}) = n(\text{Cl}_2) = 0,03705 + 0,001785 = 0,03884 \text{ моль}$$

Общее количество вещества $1,07705 + 0,001785 = 1,078835$ моль

Мольные доли:

$$\chi(\text{COCl}_2) = 0,001165/1,078835 = 0,0011 = \underline{\underline{0,11\%}}$$

$$\chi(\text{CO}) = \chi(\text{Cl}_2) = 0,03884/1,078835 = 0,036 = \underline{\underline{3,6\%}}$$

$$\chi(\text{Ar}) = 1/1,078835 = 0,9269 = \underline{\underline{92,69\%}}$$

Введение инертного газа в газофазную реакцию действует аналогично понижению общего давления, поскольку при этом уменьшаются парциальные давления участников реакции.

Критерии оценивания:

Уравнение реакции – 2 балла

Верные значения равновесных мольных долей – по 2 балла (всего 6 баллов)

Верные формулы при неверном числовом ответе оцениваются в 2 балла (из 6)

Верное значение давления – 2 балла

Верные значения мольных долей после введения аргона – по 2 балла (всего 8 баллов)

Если на предыдущем этапе участником получены неверные количества веществ, но расчет для системы с инертным газом произведен верно, то за данный пункт ставится полный балл

Влияние инертных газов на равновесие – 2 балла

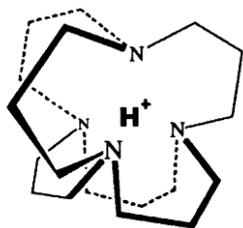
Итого 20 баллов

Задача 5.

Вещество **005**, содержащее 70,13% углерода, 11,69% водорода и 18,18% азота (по массе) и имеет плотность паров по азоту, равную 11. Молекула **005** обладает высокой симметрией, атомы азота в ней образуют тетраэдр. Соединение **005** было использовано в синтезе чрезвычайно необычного вещества **Ы**. На первой стадии **005** ввели в реакцию с эквимолярным количеством бромоводорода и получили вещество **006**. Затем раствор **006** пропустили через колонку, заполненную анионообменной смолой, предварительно промытой концентрированным раствором гидроксиацетата натрия. Получили вещество **007**. Далее вещество **007** прибавили к раствору натрия в смеси жидкого аммиака и метиламина при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом выпал осадок вещества **008**, содержащий 38,33% натрия (по массе). В растворе при этом осталось соединение **Ы**. Аккуратное упаривание летучих компонентов приводит к образованию крайне нестабильных золотистых кристаллов вещества **Ы**. Определите вещества **005** – **008** и вещество **Ы**, а также напишите уравнение реакции получения **Ы**. Вещество **Ы** часто называют «инвертированным **Ъ**». Назовите бинарное соединение **Ъ** и поясните причину такого названия.

Решение:

На основании данных элементного анализа соединение **005** имеет состав $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4$ или $\text{N}_4(\text{CH}_2)_{18}$. Поскольку молекула обладает тетраэдрической симметрией, а тетраэдр имеет 6 рёбер, можно сделать вывод, что атомы азота в **005** соединены мостиками из трех метиленовых групп ($18/6 = 3$).



- вещество **005**. Внутри молекулы **005** есть полость, которая прочно связывает ион водорода.

Вещество **006**: $[\text{HN}_4(\text{CH}_2)_{18}]^+\text{Br}^-$

На анионообменной смоле происходит замена бромида на гидроксиацетат

Вещество **007**: $[\text{HN}_4(\text{CH}_2)_{18}]^+\text{HOCH}_2\text{COO}^-$

Осадок **008** – это динатриевое производное гидроксиуксусной кислоты $\text{NaOCH}_2\text{COONa}$

Вещество **Ы** представляет собой натрид (класс алкалиды): $[\text{HN}_4(\text{CH}_2)_{18}]^+\text{Na}^-$

Уравнение реакции:



Ы называют «инвертированным гидридом натрия», поскольку в его состав входят H^+ и Na^- , в степенях окисления противоположенных таковым в классическом гидриде натрия.

Таким образом, вещество **Ъ** – NaNH

Критерии оценивания:

Определение брутто-формулы **005** – 2 балла

Определение веществ **005-008**, **Ы**, **Ъ** – по 2 балла (всего 12 баллов)

Уравнение реакции получения **Ы** – 4 балла (без коэффициентов 2 балла)

Причина названия **Ы** – 2 балла

Итого 20 баллов

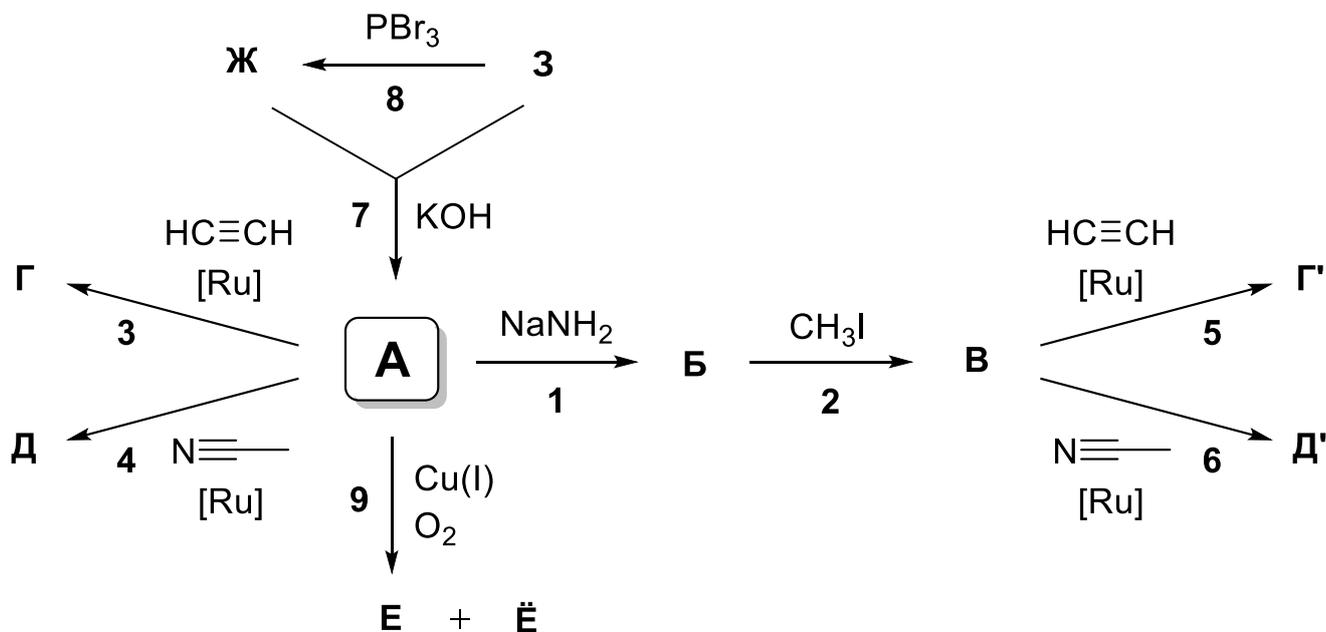
Задача 6.

Вещество **А** (массовая доля водорода 6,383%) обесцвечивающее бромную воду и подкисленный раствор перманганата калия, при реакции с одним эквивалентом амида натрия дает вещество **Б** (реакция 1). **Б** вступает в реакцию с метилиодидом с образованием **В** (реакция 2). Вещество **А** взаимодействует с ацетиленом и ацетонитрилом в присутствии рутениевого катализатора с образованием **Г** и **Д**, соответственно (реакции 3 и 4). Соединение **В** также вступает в аналогичные реакции, давая **Г'** и **Д'**, являющиеся гомологами **Г** и **Д** (реакции 5 и 6). Известно, что соединения **Г**, **Г'**, **Д** и **Д'** не обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия.

Вещество **А** получают реакцией **Ж** с **З**, в присутствии одного эквивалента KOH (реакция 7). **Ж** можно получить из **З** действием PBr_3 (реакция 8). Известно, что **З** обладает слабым цветочным запахом.

В концентрированных растворах под действием кислорода и солей меди (I) соединение **А** превращается в **Е** с молекулярной массой в несколько тысяч г/моль (реакция 9), при этом также образуется побочный продукт **Ё** (молярная масса менее 200 г/моль), раствор которого не дает осадок с аммиачным раствором оксида серебра.

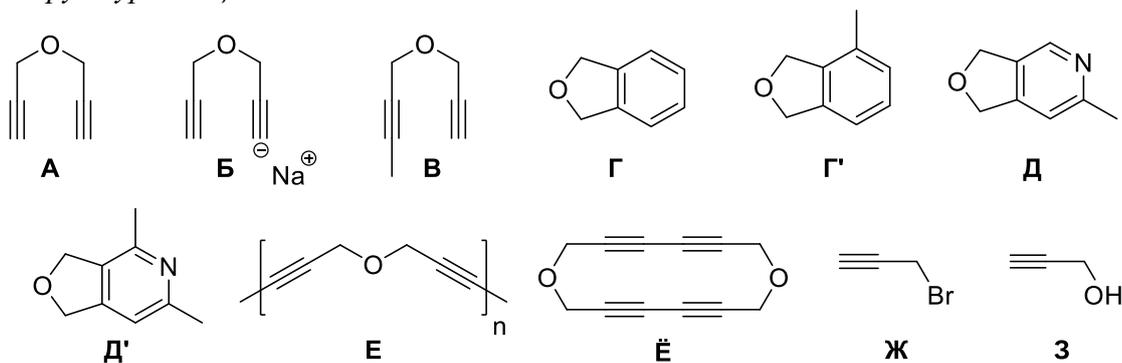
Приведите структурные формулы 11-ти неизвестных веществ и напишите уравнения реакций 1–9.



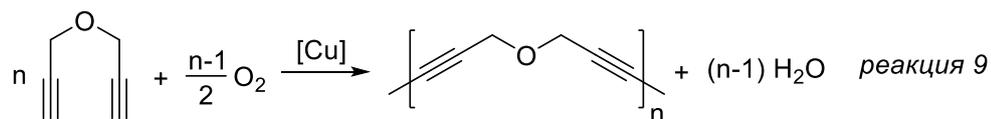
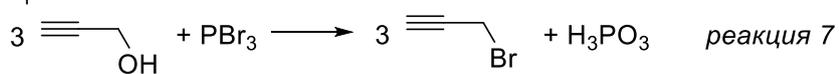
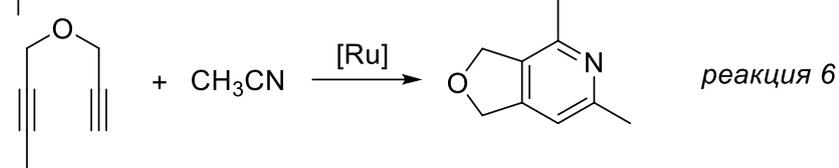
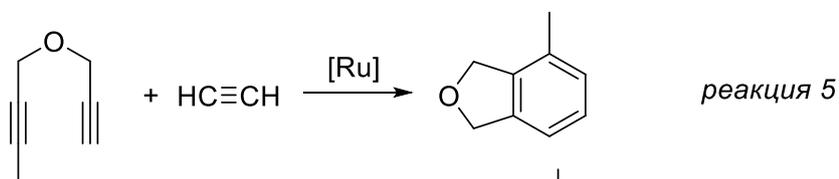
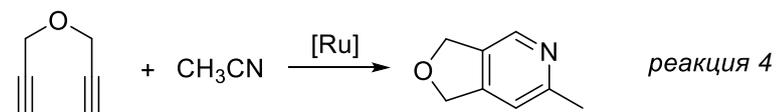
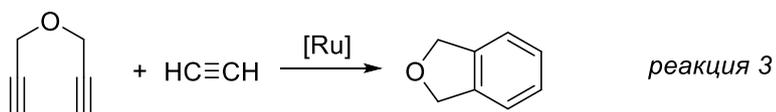
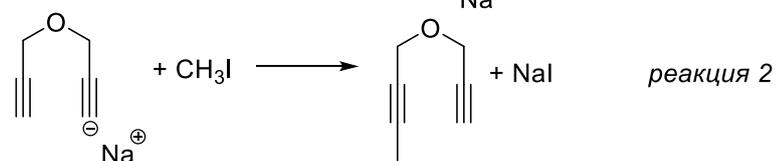
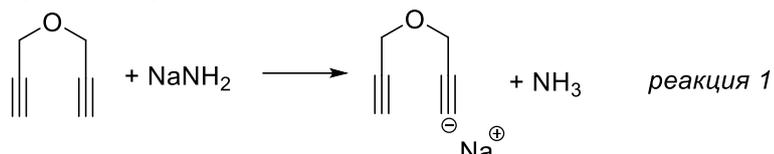
Решение:

На основании массовой доли водорода найдем молярную массу соединения **А**, получим 15,666 г/моль на каждый атом водорода в молекуле. Следовательно, количество водородов кратно 3. Однако, если в соединении **А** только три атома H , то $M(\text{A}) = 47$ г/моль, однако нет разумной структуры удовлетворяющей данной молярной массе. Если атомов водорода шесть, то $M(\text{A}) = 94$ г/моль, что соответствует формуле $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$. По описанным в задаче свойствам можно предположить, что **А** – терминальный алкин, а поскольку данный алкин может полимеризоваться в условиях реакции Глазера (реакция 9), то алкин **А** дважды терминальный, что соответствует дипропаргиловому эфиру. Данный факт подтверждается тем, что вещество **А** получают путем взаимодействия спирта и бромпроизводного в присутствии щелочи (реакция 7).

Структуры веществ:



Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

Структурные формулы веществ – по 1 баллу (всего 11 баллов)

Уравнения реакций – по 1 баллу (всего 9 баллов)

Итого 20 баллов