

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС.

Задача 11-1. (Р. В. Панин)

1. Кислая реакция среды исходного соединения **A**, а также **B** и **B** и низкая величина pH позволяют предположить, что речь идёт либо о достаточно сильных кислотах, либо об их кислых солях, либо о солях очень слабых оснований, сильно гидролизующихся по катиону. Последнее выглядит наименее вероятным, принимая во внимание, что слабые основания в основном образуют *d*-элементы, соединения которых в большинстве случаев окрашены. Очевидно, что термическое разложение веществ **A–B** сопровождается потерей массы, то есть удалением летучих продуктов. Расчёт потери массы даёт следующие величины: **A** → **B** 0,6525 г, **B** → **B** 0,3262 г, **B** → **Г** 1,4496 г. Нетрудно заметить, что соотношение потерь массы в ходе этих трёх процессов равно 2 : 1 : 4,44. Анализ температур, при которых протекают процессы, позволяет предположить, что превращение **A** → **B** может являться удалением воды. Но поскольку второму превращению **B** → **B** отвечает ровно вдвое меньшая потеря массы, можно сделать вывод, что оба этих превращения есть удаление в разной степени связанной воды. Тогда третьему превращению соответствует выделение вещества с молярной массой, равной или кратной $18 \text{ г/моль} \cdot 4,44 = 80 \text{ г/моль}$. Это может отвечать выделению SO_3 . Тогда разумно предположить, что речь идёт о кислой соли серной кислоты или её гидрате. На последнем этапе цепочки возникает пиросульфат, который и разлагается до сульфата с выделением SO_3 . Исходя из того, что раствор **Г** (то есть полученного сульфата неизвестного катиона) имеет нейтральную среду, можно предположить, что сульфат не гидролизуеться по катиону, а значит образован одно- либо двухзарядным катионом.

Тогда в первом случае



$$M(\text{M}_2\text{SO}_4) / M(\text{SO}_3) = m(\text{M}_2\text{SO}_4) / m(\text{SO}_3) = 2,5717 \text{ г} / 1,4496 \text{ г} = 1,774, \text{ то есть}$$

$$M(\text{M}_2\text{SO}_4) = 1,774 \cdot 80 \text{ г/моль} = 141,92 \text{ г/моль}, \text{ тогда } A_r(\text{M}) = (141,92 \text{ г/моль} - 64 \text{ г/моль} - 32 \text{ г/моль}) / 2 = 22,96 \text{ г/моль}, \text{ то есть } \text{M} = \text{Na}.$$

Во втором случае



$$M(\text{MSO}_4) / M(\text{SO}_3) = m(\text{MSO}_4) / m(\text{SO}_3) = 2,5717 \text{ г} / 1,4496 \text{ г} = 1,774, \text{ то есть } M(\text{MSO}_4)$$

$$= 1,774 \cdot 80 \text{ г/моль} = 141,92 \text{ г/моль}, \text{ тогда } A_r(\text{M}) = 141,92 \text{ г/моль} - 64 \text{ г/моль} - 32 \text{ г/моль} = 45,92 \text{ г/моль}, \text{ разумного решения нет.}$$

Таким образом, **A** = $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **B** = NaHSO_4 , **B** = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, **Г** = Na_2SO_4 .

Нагревание происходит в несколько стадий



А **Б**



Б **В**



В **Г**

2. Диссоциация гидросульфата натрия и его гидрата в водном растворе протекает с образованием иона HSO_4^- , который дальше диссоциирует в водном растворе, давая кислую среду, по уравнению $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Это превращение отвечает диссоциации серной кислоты по второй ступени (константа кислотности равна $1,2 \cdot 10^{-2}$), поэтому полученный раствор имеет кислую реакцию среды. При растворении в воде пиросульфата натрия происходит реакция $\text{S}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HSO}_4^-$, то есть образуются те же продукты, что и в случае гидросульфата натрия. Раствор сульфата натрия, напротив, даёт при растворении только ионы натрия и сульфат-ионы, которые не гидролизуются в водном растворе, поэтому раствор Na_2SO_4 имеет нейтральную реакцию среды.

3. Сульфат натрия устойчив к термической диссоциации, он плавится при 884°C и кипит около 1430°C .

4. Моногидрат гидросульфата натрия имеет ионное строение $\text{Na}^+(\text{H}_3\text{O})^+\text{SO}_4^{2-}$, где катион гидроксоания – тригональная пирамида (аналог молекулы NH_3), анион – тетраэдр. Пиросульфат натрия имеет строение $(\text{Na}^+)_2(\text{S}_2\text{O}_7)^{2-}$. Пиросульфат-анион построен в виде двух тетраэдров SO_4 , связанных через общую вершину (через общий атом кислорода).

5. Моногидрат гидросульфата натрия благодаря наличию в структуре системы водородных связей используется в качестве материала с высокой протонной проводимостью.

Система оценивания.

1. Составы соединений **А–Г** – $4 \cdot 2$ балла = 8 баллов

Реакции 1, 2, 3 – $3 \cdot 1$ балла = 3 балла

2. Процессы в растворах **А, Б, В** и **Г** – $4 \cdot 1$ балл = 4 балла

3. Строение гидросульфат-аниона – 2 балла, строение пиросульфат-аниона – 1 балл

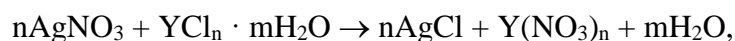
4. Термическая устойчивость – 1 балл

5. Применение – 1 балл

Итого 20 баллов

Задача 11-2. (К. А. Куриленко)

1. Исходя из условия 2, можно предположить, что белый осадок – это AgCl , тогда



где Y – группа, содержащая металл X и лиганды.

$$\nu(YCl_n \cdot mH_2O) = \frac{m(YCl_n \cdot mH_2O)}{(M(AgCl) \cdot n)} = \frac{10}{143,5 \cdot n} = \frac{0,069}{n};$$

$$M(YCl_n \cdot mH_2O) = \frac{m(YCl_n \cdot mH_2O)}{\nu(YCl_n \cdot mH_2O)} = \frac{8,29 \cdot n}{0,069} = 118,96 \cdot n;$$

$$M(YCl_n \cdot nH_2O) = M(YCl_n \cdot mH_2O) \cdot (1 - \omega_{(кр.воды)}) = 118,96 \cdot n \cdot (1 - 0,1513) = 100,96 \cdot n.$$

Составим таблицу:

| | M(YCl _n ·mH ₂ O) | M(X) | X |
|-------|--|--------|----|
| n = 1 | 118,96 | 29,46 | – |
| n = 2 | 237,92 | 58,93 | Co |
| n = 3 | 356,88 | 88,39 | – |
| n = 4 | 475,84 | 117,86 | – |

Из таблицы видно, что металл X – Co (действительно кобальт сопутствует никелю в его минералах), а вещество A содержит 2 атома хлора (n=2)

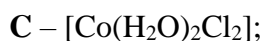
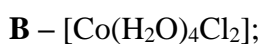
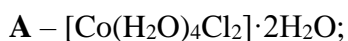
$$M(YCl_2) = 100,96 \cdot 2 = 201,92 \text{ г/моль}$$

$$M(Y) = 201,92 - 35,5 \cdot 2 = 130,92 \text{ г/моль}$$

Но так как в группе Y содержится кобальт, значит на долю лигандов приходится 130,92 – 58,93 = 72 г/моль. Исходя из этого, можно предположить, что это соответствует 4 молекулам воды, так как 4·M(H₂O) = 72 г/моль откуда Y – Co(H₂O)₄, значит веществу A соответствует состав Co(H₂O)₆Cl₂, с учетом кристаллизационной воды
A – [Co(H₂O)₄Cl₂]·2H₂O.

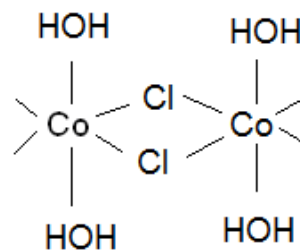
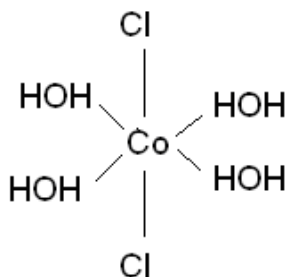
Соединение C – [Co(H₂O)₂Cl₂], так как $M(C) = \frac{58,93}{0,3551} = 166,95 \text{ г/моль}$ (условие 2).

Видно, что при постепенном нагревании A происходит отщепление воды. Сначала удаляется кристаллизационная вода, а затем происходит удаление воды из внутренней сферы данного комплекса.



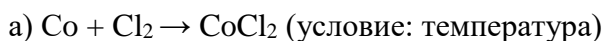
E – CoCl_2 .

2. При нагревании происходит изменение геометрии с октаэдрической на тетраэдрическую, так **A** имеет форму тетрагонально-искажённого октаэдра с атомом Co в центре, в то время как вещество **C** имеет полимерное строение.

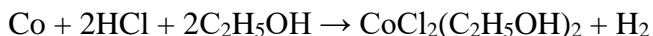


3. Кристаллогидраты солей кобальта имеют розовую окраску, соль **E** окрашена в синий цвет. О потере воды свидетельствует изменение окраски.

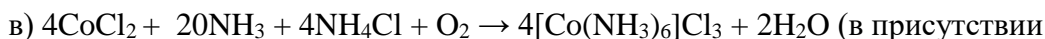
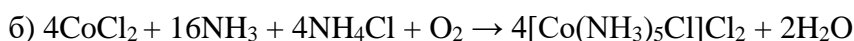
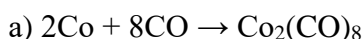
4.



б) Кобальт растворяют в спиртовом растворе HCl , при этом образуется сольват $\text{CoCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$, который при дальнейшем слабом нагревании в вакууме разлагается.



5.



активированного угля)

Система оценивания:

1. Металл **X** + расчёт = 3 балла + 2 балла = 5 баллов

5 соединений = $5 \cdot 1$ балл = 5 баллов

2. Геометрия **A** и **C** = $2 \cdot 1$ балла = 2 балла

3. Цвета **A** и **E** = $2 \cdot 1$ балл = 2 балла

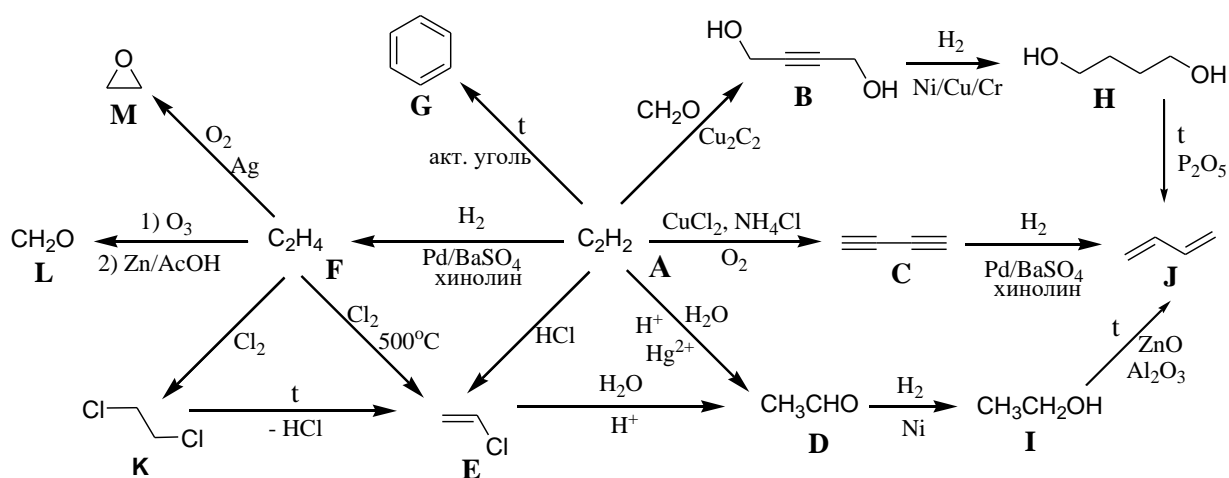
4. 2 способа получения б/в **E**: а) + б) = 1 балл + 2,5 балла = 3,5 балла (без условий проведения 50 %)

5. а) + б) + в) = 0,5 балла + 1 балл + 1 балл = 2,5 балла

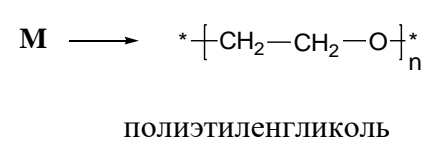
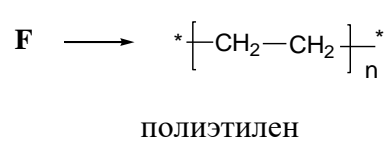
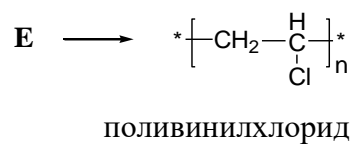
Итого 20 баллов

Задача 11-3. (И. В. Трушков)

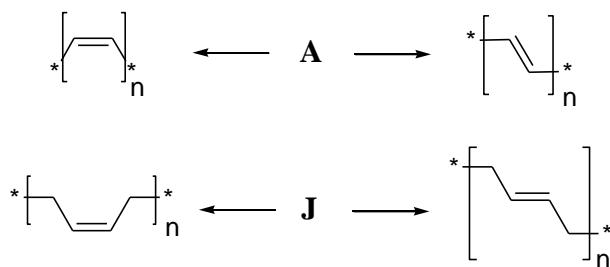
1. По превращению **A** в **D** можно предположить, что **A** – алкин, вступающий в реакцию гидратации по Кучерову, однако для того, чтобы сказать, каким именно алкином является **A**, необходимо иметь больше информации. По массовому содержанию углерода и водорода можно определить простейшие формулы соединений **C** и **J** как C_2H и C_2H_3 . Как следует из схемы, соединение **K** содержит C, H и Cl (71,72 %). То есть простейшая формула **K** – CH_2Cl . Единственным возможным вариантом молекулярной формулы **K** является $C_2H_4Cl_2$. Следовательно, **A** – ацетилен C_2H_2 , **F** – этилен C_2H_4 . Гидрирование ацетилена над Pd/BaSO₄ в присутствии хинолина приводит к образованию этилена **F**, который при действии хлора образует 1,2-дихлорэтан **K**. Если последнюю реакцию проводить при очень высокой температуре (500 °C), то продуктом реакции является винилхлорид **E**, образующийся также из **K** при отщеплении молекулы HCl. Далее, **D** – уксусный альдегид CH_3CHO , **E** – этанол CH_3CH_2OH , **C** – диацетилен C_4H_2 , а **J** – 1,3-бутадиен C_4H_6 . Действительно, пропуская пары этанола (**E**) над оксидным катализатором С. В. Лебедев получил бутадиен **J**. Бутадиен **J** образуется также из **A** последовательностью превращений **A** → **B** → **H** → **J**. Соединение **B** образуется при взаимодействии **A** с **L** (ацетилена с формальдегидом), причем логично предположить, что в реакцию вступают две молекулы формальдегида, т. к. на других стадиях невозможно увеличение числа атомов углерода от 3 до 4. Следовательно, **B** – 1,4-дигидроксибутин-2 (продукт реакции Фаворского–Реппе). Тогда **H** – 1,4-бутандиол, который при нагревании с водоотнимающим средством даёт бутадиен. Озонирование этилена с последующим восстановительным расщеплением озонида даёт формальдегид **L**, а окисление этилена над серебром представляет собой промышленный метод получения окиси этилена **M**. Наконец, нагревание ацетилена над активированным углём сопровождается его тримеризацией с образованием бензола **G**.



2.



3.



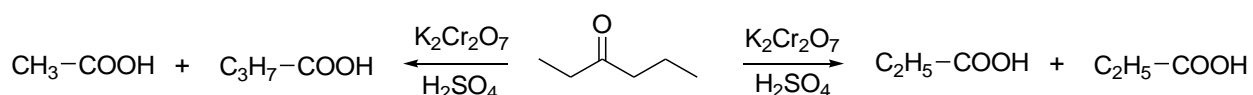
Система оценивания

1. 13 структур по 1 баллу. Всего 13 баллов.
2. 3 структуры мономерных звеньев по 1 баллу. Всего 3 балла.
3. 4 структуры мономерных звеньев по 1 баллу. Всего 4 балла.

Итого 20 баллов

Задача 11-4. (И. В. Трушков)

1. При окислении гексано-3 возможно образование: а) уксусной и масляной кислот; б) пропионовой кислоты, причем из одной молекулы гексано-3 образуется две молекулы пропионовой кислоты.

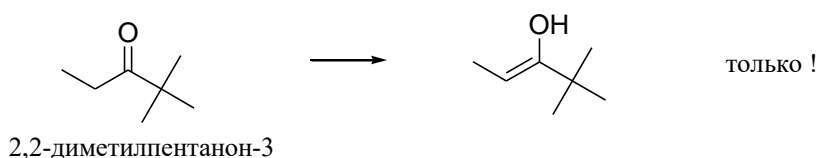
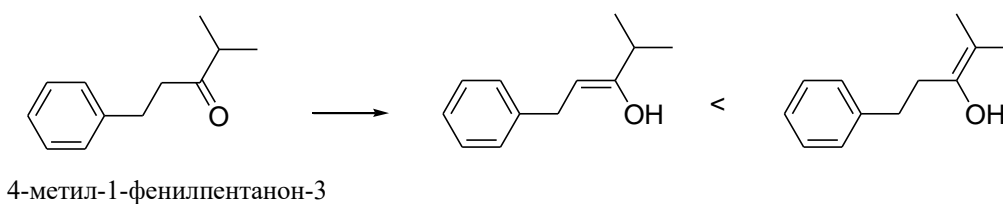
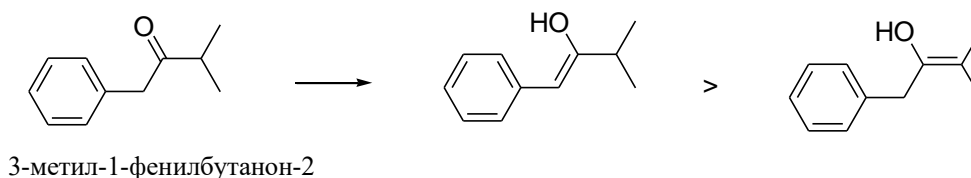
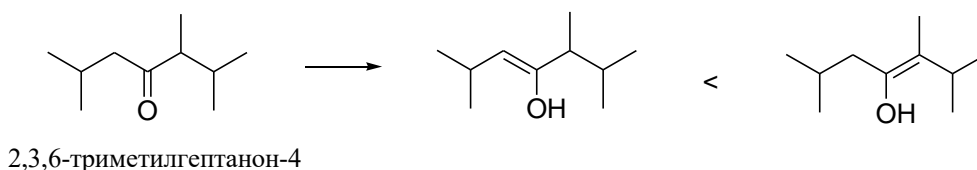


2. Поскольку экспериментально обнаруженное соотношение кислот равно 1 : 1 : 1, можно сделать вывод, что реакция образования пропионовой кислоты протекает в 2 раза медленнее, чем реакция образования уксусной и масляной кислот.

3. В соответствии с правилом Зайцева, в реакциях элиминирования преимущественно образуется наиболее замещённый алкен («водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода»), что обусловлено тем, что такой алкен обычно является более стабильным, чем изомер с менее замещённой двойной связью. Поскольку из двух изомерных енолов более стабильным будет более замещённый (водород отщепится от менее гидрогенизированного атома углерода), то формулировка данного правила принимает следующий вид: «При неодинаково гидрогенизированных прикарбонильных атомах углерода окисляется и отщепляется при главном направлении реакции тот из них, который менее гидрогенизирован, при второстепенном направлении, наоборот, – более гидрогенизированный».

4. В соответствии с приведенным правилом, основной будет реакция образования ацетона и пропионовой кислоты, а минорной – реакция образования уксусной и изомасляной кислот. Следовательно, скорость образования пропионовой кислоты в 4 раза выше, чем скорость образования уксусной и изомасляной кислот. В любой момент времени молярная концентрация пропионовой кислоты в 4 раза больше молярной концентрации уксусной или изомасляной кислот. Молярные массы уксусной, пропионовой и изомасляной кислот равны, соответственно, 60, 74 и 88. Следовательно, массовое соотношение этих кислот будет равно $(60 \cdot 1) : (74 \cdot 4) : (88 \cdot 1) = 60 : 296 : 88 = 15 : 74 : 22$, или $1 : 4,93 : 1,47$.

5. В случае 2,3,6-триметилгептанона-4 и 4-метил-1-фенилпентанон-3 правило, сформулированное Вагнером, выполняется, т. к. более стабильными будут более замещённые енолы. Для 3-метил-1-фенилбутанона-2 правило не выполняется, т. к. наличие сопряжения между двойной связью C=C и ароматическим кольцом делает соответствующий енол более стабильным. В случае 2,2-диметилпентанона-3 окисление может протекать только по менее замещённому (более гидрогенизированному) атому углерода.



Система оценивания

1. Три структуры по 2 балла. Два уравнения по 2 балла. Всего 10 баллов.
2. Быстрее протекает реакция образования уксусной и масляной кислот. 2 балла.

3. Правильный выбор – 2 балла.

4. Расчёт – 2 балла.

5. Правильный выбор 2 структур с объяснением: 4 балла. Правильный выбор 1 структуры с объяснением – 2 балла. Если одна структура выбрана правильно, а одна неправильно – 1 балл. Правильно выбраны 2 структуры без объяснения – 3 балла; одна без объяснения – 1 балл. Максимум за вопрос – 4 балла.

Итого 20 баллов

Задача 11-5. (С. И. Каргов)

1. Записав уравнение Аррениуса в логарифмической форме

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

для двух значений констант скорости k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2 , получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right),$$

откуда

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

С учётом того, что $\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \gamma$ при $T_2 = T_1 + 10$, получаем

$$E_A = \frac{RT(T+10)}{10} \cdot \ln \gamma.$$

2. Расчёт энергии активации для двух крайних значений γ (т. е. $\gamma = 2$ и $\gamma = 4$):

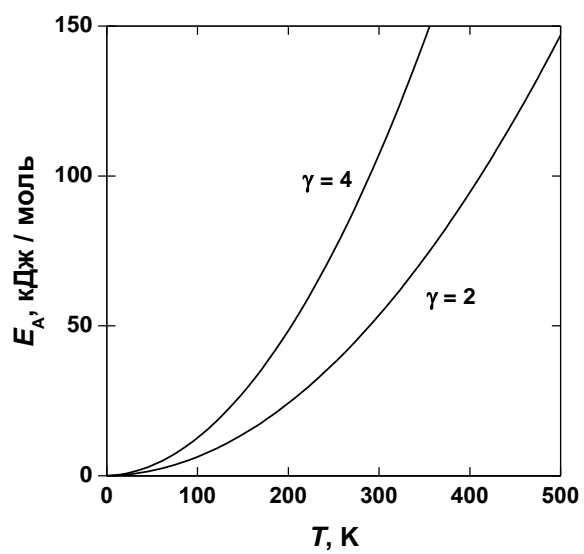
$$\text{Для } \gamma = 2 \text{ и } T = 298 \text{ К } E_A = \frac{RT(T+10)}{10} \ln 2 = \frac{8,31 \cdot 298 \cdot 308}{10} \cdot \ln 2 = 52,9 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{Для } \gamma = 4 \text{ и } T = 298 \text{ К } E_A = \frac{RT(T+10)}{10} \ln 4 = \frac{8,31 \cdot 298 \cdot 308}{10} \cdot \ln 4 = 106 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, для реакции, подчиняющейся правилу Вант-Гоффа при температурах, близких к комнатной, энергия активации находится в диапазоне от 53 до 106 кДж/моль.

3. Построенные по уравнению $E_A = \frac{RT(T+10)}{10} \cdot \ln \gamma$ графики зависимостей E_A от

температуры для двух крайних значений γ ($\gamma = 2$ и $\gamma = 4$) приведены на рисунке.



Система оценивания

1. За правильный вывод формулы 8 баллов
2. За правильный расчёт $2 \cdot 4$ балла = 8 баллов
3. За правильный график 4 балла

Итого 20 баллов