

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (В. В. Аяри)

1) Из условий задачи ясно, что рассматриваемая смесь содержит растворимые и нерастворимые соли угольной кислоты. В число растворимых солей входят карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов, гидрокарбонаты металлов иных групп неустойчивы в твердом виде, а их карбонаты если и существуют, то нерастворимы. Обозначим за x , y и z , соответственно, количества веществ, относящихся к трем типам – гидрокарбонаты, растворимые карбонаты, нерастворимые карбонаты – и содержащихся в 0,1 г исходной смеси.

При титровании с соляной кислотой реагируют только растворимые соединения (нерастворимые компоненты отфильтровывают). При этом, поскольку с использованием метилового оранжевого титрование протекает до угольной кислоты, гидрокарбонаты реагируют с HCl в соотношении 1 : 1, а карбонаты – 1 : 2. Поэтому количество затраченной на титрование HCl может быть представлено как: $x + 2y = c_T V_{T1}$, где c_T – концентрация раствора титранта, V_{T1} – его объем.

Прокаливание при 200 °С приводит к разложению гидрокарбонатов в соответствии с уравнением: $\text{HCO}_3^- \rightarrow 1/2\text{CO}_3^{2-} + 1/2\text{CO}_2\uparrow + 1/2\text{H}_2\text{O}\uparrow$. Вследствие этого происходит уменьшение массы смеси. Из каждых 0,1 г

исходной смеси получается $[0,1 - (M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{CO}_2)) \cdot \frac{x}{2}]$ грамм новой. На

титрование новой смеси такой массы пойдет $\frac{x}{2} \cdot 2 + 2y$ моль HCl. Но по условию

для титрования берут 0,1 г не исходной, а новой (полученной после прокаливания) смеси, поэтому количество титранта будет равно:

$c_T V_{T2} = (x + 2y) \cdot \frac{0,1}{0,1 - (M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{CO}_2)) \cdot \frac{x}{2}}$. Подставив вместо $x + 2y$ произведение

$c_T V_{T1}$, получим уравнение с одной переменной, откуда $x = 0,373$ ммоль. Значение

у найдем из первого уравнения: $y = \frac{c_T V_{T1} - x}{2} = 0,4635$ ммоль.

Мы видим, что гидрокарбонаты и растворимые карбонаты присутствуют в смеси в сравнимых количествах. Кроме того, в ней присутствует нерастворимый компонент. Поскольку известно, что в смеси ровно три индивидуальных соединения, то приходим к выводу, что каждое из них соответствует своему типу из указанных выше, иными словами, смесь содержит один гидрокарбонат, один растворимый карбонат и один нерастворимый карбонат. Растворимые соединения – это соли щелочных металлов. Поскольку известно, что один из металлов, входящих в состав солей, щелочноземельный, то именно ему соответствует нерастворимый карбонат.

Прокаливание при 1400 °С должно приводить к разложению не только гидрокарбоната, но и карбоната щелочноземельного металла до соответствующего оксида: $MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2 \uparrow$. В этом случае из каждых 0,1 г исходной смеси будет образовываться

$[0,1 - (M(H_2O) + M(CO_2)) \cdot \frac{x}{2} - M(CO_2) \cdot z = 0,0884 - M(CO_2) \cdot z]$ грамм новой.

Руководствуясь теми же соображениями, что и раньше, приходим к уравнению

$$c_T V_{T3} = (x + 2y) \cdot \frac{0,1}{0,0884 - M(CO_2) \cdot z}, \text{ откуда } z = 0,0906 \text{ ммоль.}$$

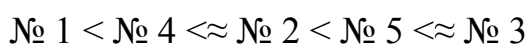
Для вычисления мольных долей компонентов найдем общее число ммоль: $\nu = x + y + z = 0,927$ ммоль. Тогда мольные доли компонентов составят: 40 %; 50 % и 10 % для гидрокарбоната щелочного металла, карбоната щелочного металла и карбоната щелочноземельного металла, соответственно.

2) Как мы видели в процессе решения задания 1, при прокаливании навески 0,1 г как при 200 °С, так и при 1400 °С общее число молей кислоты, затраченной на титрование остается равным $x + 2y$. Поэтому на титрование раствора № 4 и № 5 пойдет такой же объем титранта, что и на титрование раствора № 1, то есть 13,0 мл.

Такой ответ можно обосновать и по-другому. При прокаливании навески при 200 °С из системы удаляется CO_2 и H_2O , то есть, по сути, угольная кислота,

которая является также продуктом титрования карбонатов и гидрокарбонатов HCl. Поскольку продукт титрования не должен оказывать влияния на объем затраченного титранта, потеря угольной кислоты не изменит затраченного объема HCl, иными словами, число моль-эквивалентов присутствующих в системе оснований остается тем же. В случае прокаливания при 1400 °C также не удаляется ничего, кроме CO₂ и H₂O, а при растворении в воде в осадок выпадает все тот же карбонат щелочноземельного металла (оксид металла реагирует с водой с образованием гидроксида, который, взаимодействуя с избытком карбонат-ионов, дает карбонат, при этом выделяется эквивалентное количество гидроксид-ионов). Таким образом, в этом случае общее число моль-эквивалентов присутствующих в системе оснований останется тем же и объем затраченного титранта также составит 13,0 мл.

3) При прокаливании 0,1 г смеси гидрокарбоната и карбонатов при 200 °C происходит удаление из системы сопряженной кислоты, в растворе остается только основание (карбонат-ион), поэтому pH такого раствора (№ 4) будет больше. При прокаливании такой же навески при 1400 °C и ее последующем растворении в воде, помимо карбонатов, в растворе будет присутствовать гидроксид щелочноземельного металла, который, прореагировав с их частью, высвободит в два раза большее количество гидроксид-ионов. Гидроксид-ион – сильное основание, поэтому pH такого раствора (№ 5) будет еще выше. Растворы № 2 и № 3 отличаются от растворов № 4 и № 5, соответственно, лишь тем, что в воде растворяют несколько большее количество смеси, поэтому pH раствора № 2 несколько больше pH раствора №4, а pH раствора № 3 несколько больше pH раствора № 5. Итого, имеем следующий ряд по возрастанию pH:



Заполним таблицу ответов:

№ вопроса		Ответы		
1	Мольные доли компонентов, %:	40	50	10
2	Объемы титрантов, мл:	Раствор № 4 (200 °С): 13,0	Раствор № 5 (1400 °С): 13,0	
3	Ряд растворов по возрастанию pH:	№ 1 < № 4 ≈ № 2 < № 5 ≈ № 3		

Система оценивания

- | | |
|---|----------|
| 1. По 3 балла за каждое значение массовой доли | 9 баллов |
| 2. По 2,5 балла за каждое значение объема титранта | 5 баллов |
| 3. По 1,5 баллу за каждую правильно упорядоченную пару соседних членов ряда | 6 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-2 (В. В. Дробот)

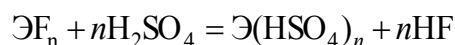
1. В реакции бинарного соединения А с концентрированной серной кислотой образуется газ В, содержащий элемент Х. Водный раствор газа В проявляет слабые кислотные свойства ($K_d = 6.8 \cdot 10^{-4}$). Значит, элемент Х – неметалл. При действии концентрированной серной кислоты на твердые галогениды и сульфиды металлов выделяются газообразные вещества, водные растворы которых проявляют кислотные свойства. Слабыми кислотами являются растворы сероводорода и фтороводорода. По способу получения простого вещества элемента Х электролизом, можно заключить, что Х – **фтор**.

Простое вещество – F₂, вещество В – фтороводород HF.

Из трех распространенных фторосодержащих минералов (плавиковый шпат, фторапатит, криолит) только плавиковый шпат является бинарным соединением. **Минерал А – плавиковый шпат, CaF₂**

К этому результату можно прийти и используя данные задачи.

Уравнение реакции А с концентрированной серной кислотой



Конечную концентрацию плавиковой кислоты рассчитаем по приведенной в условии формуле

$$C = 10^{\frac{0.5pK-pH}{0.5}} = 1.47 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Так как выделившийся в результате реакции газ поглотили 1 л воды и затем разбавили полученный раствор в 10 раз, то количество выделившегося фтороводорода составляет $1.47 \cdot 10^{-2}$ моль.

Молярную массу ЭF_n выразим с учетом, что

$$\nu(\text{ЭF}_n) = \frac{\nu(\text{HF})}{n}$$

$$M(\text{ЭF}_n) = \frac{m}{\nu} = \frac{m \cdot n}{\nu(\text{HF})} = \frac{0.5733n}{0.0147} = 39n$$

При $n = 2$ молярная масса соли $M(\text{ЭF}_n) = 78$ г/моль и Э это кальций.

Минерал А – плавиковый шпат, CaF_2

Уравнение реакции получения В



Оксид кремния (IV) сильно мешает получению кислоты, т. к. протекают реакции



2. В атомной энергетике производные фтора используют для обогащения урана. В быту фторопроизводные применяют в холодильных установках (фреоны), в качестве непригораемых покрытий (тефлон), широко используют зубную пасту с добавками фторидов.

3. По условию Y2 бинарное соединение и содержание фтора в нем составляет 43.77 %. Представим Y2 как ЭF_n . Тогда молярная масса Э может быть рассчитана из соотношения

$$\frac{56.23}{M(\text{Э})} = \frac{43.77}{18.99} n$$

Перебором n находим, что при $n = 5$ $M(\text{Э}) \approx 122$ г/моль. Э – Sb. **Y2 = SbF₅**.

Аналогично найдем формулу бинарного соединения Y3.

$$\frac{49.11}{M(\text{Э})} = \frac{50.89}{18.99}n$$

Перебором n находим, что при $n = 3$ $M(\text{Э}) \approx 54.9$ г/моль. Э – Mn. **Y3 = MnF₃**.

Значит, **Y1** в своем составе помимо фтора, содержит марганец. Представим соединение **Y1** как $\text{Э}_m\text{MnF}_n$

Найдем молярную массу **Y1** по содержанию фтора

$$M(\text{Y1}) = \frac{M(\text{F}) \cdot n}{\omega(\text{F})} = \frac{18.99n}{0.4615} = 41.17n$$

Выразим массу остатка (Э_m):

$$mM(\text{Э}) = M(\text{Y1}) - M(\text{Mn}) - nM(\text{F}) = 41.17n - M(\text{Mn}) - nM(\text{F}) = 22.17n - 54.9$$

Перебором n находим, что при $n = 6$ масса остатка $mM(\text{Э}) \approx 78$ г.

При $m = 2$ получаем Э – K. Таким образом, **Y1 = K₂MnF₆**.

Уравнение реакции



K_2MnF_6 – гексафтороманганат (IV) калия

SbF_5 – пентафторид сурьмы

MnF_3 – трифторид марганца

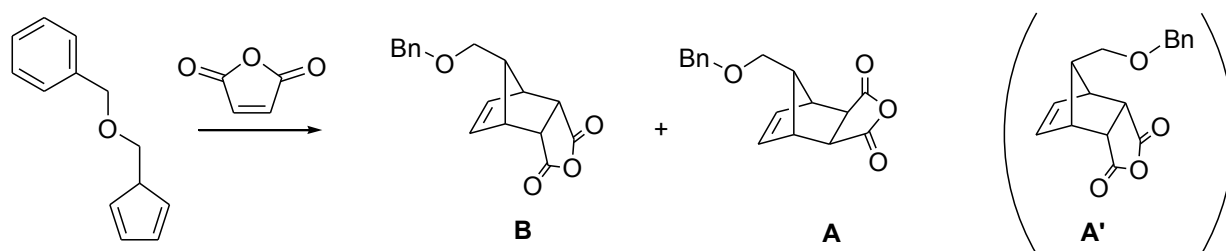
Система оценивания:

Установление элемента	2 балла
Формула простого вещества	1 балл
Состав минерала А и простого вещества В по 2 балла	4 балла
Уравнение реакции 1	2 балла
Реакции 2 и 3 по 1 баллу	2 балла
Примеры использования: 2 примера по 1 баллу	2 балла
Состав Y1, Y2, Y3 по 1.5 балла	4.5 балла
Название Y1, Y2, Y3 по 0.5 балла	1.5 балла
Уравнение реакции 4	1 балл

ИТОГО: 20 баллов

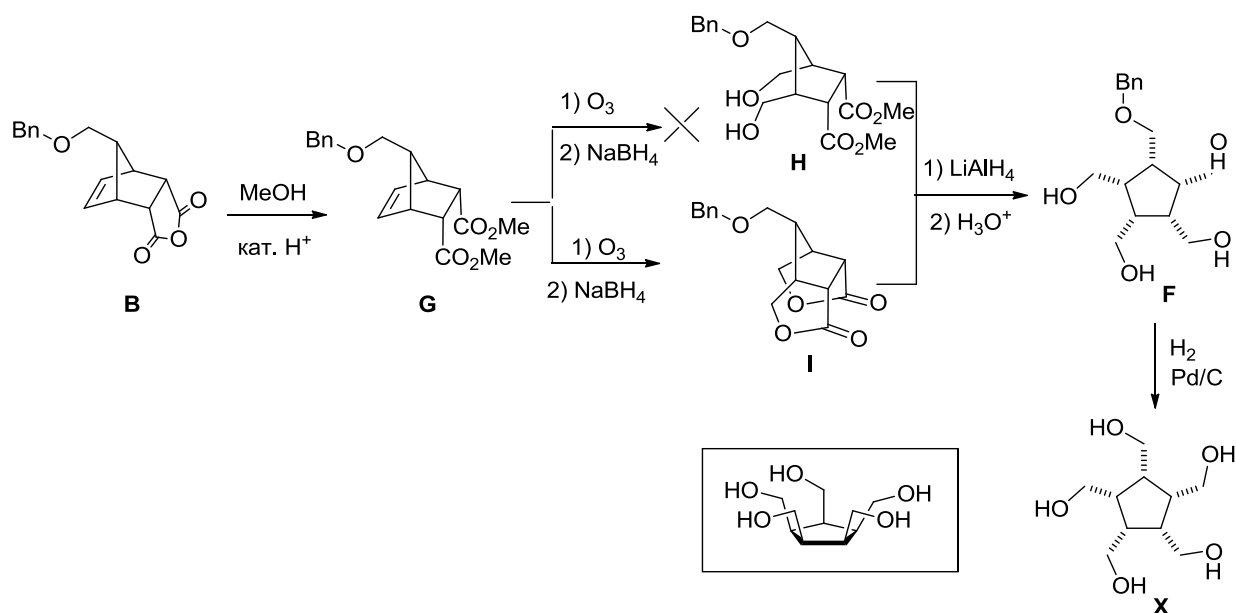
Решение задачи 11-3 (И. В. Трушков):

Первая стадия – реакция Дильса–Альдера. В данном случае можно написать 4 изомера продукта: бензилоксиметильный фрагмент направлен в сторону подходящего малеинового ангидрида (*син*-) или в противоположную сторону (*анти*-); фрагмент малеинового ангидрида имеет *экзо*- или *эндо*-ориентацию. Выбор основного изомера может быть сделан либо на знании правил реакции Дильса–Альдера, либо на основании симметрии продукта **X** (см. далее). Известно, что реакция производных циклопентадиена с типичными диенофилами дает преимущественно *эндо*-аддукт. Даже с точки зрения логики можно догадаться, что при образовании продукта диенофил подходит так, чтобы объемный бензилоксиметильный заместитель был направлен в противоположную сторону (*анти*). Таким образом, основной продукт **B** – *эндо-анти*. Минорный продукт **A**: *экзо-анти*, но за правильный ответ принимается и *эндо-син* (**A'**).



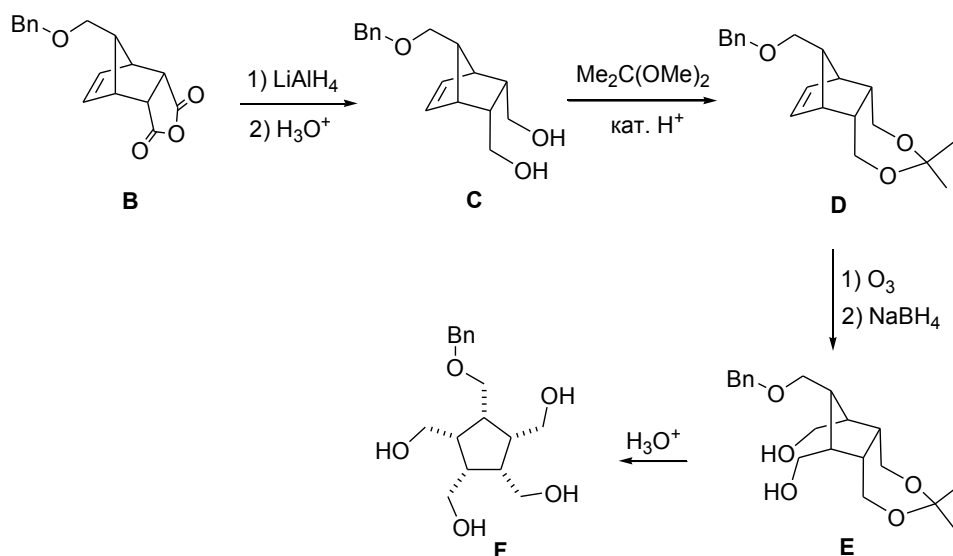
Молекулярная формула **B** – $C_{17}H_{16}O_4$, а у соединения **G** – $C_{19}H_{22}O_5$. Сравнивая эти формулы и учитывая, что **G** образуется в реакции **B** с метанолом, можно сделать вывод, что **G** – диметилловый эфир, образующийся из ангидрида **B**. Американские ученые предполагали, что после озонирования и восстановления озонида боргидридом натрия в соответствии с описанием аналогичных реакций в учебниках должен образоваться диол. Однако, как выяснили французы, вместо этого образовалось трициклическое соединение, имеющее меньше на 2 атома С, 8 атомов Н и 2 атома О. Единственное возможное объяснение – два образующихся при восстановлении озонида алкоголята внутримолекулярно атакуют соответствующие сложноэфирные фрагменты, с отщеплением двух молекул метанола. Однако и **H**, и **I** при восстановлении алюмогидридом лития дают одно и то же соединение **F**. Для

тех, кто не знает, что образуется при действии алюмогидрида лития, дана подсказка при превращении **B** в **C**: по брутто-формуле **C**, можно понять, что фрагмент ангидрида превращается в соответствующий диол. То есть восстановление **H** и **I** также приведёт к аналогичному диолу. Гидрогенолиз **F** приводит к целевому высокосимметричному соединению **X** (простейшая формула которого, как следует из содержания C и H – C₂H₄O). В принципе, формулу **X** можно написать сразу, т. к. понятно, что центральный фрагмент **X** – циклопентан, причем каждый атом углерода в цикле соединен с одним и тем же заместителем (содержащим один атом углерода, три водорода и один атом кислорода). Поскольку восстановление сложноэфирной группы дает фрагмент CH₂OH, этот заместитель – CH₂OH. Чтобы молекула **X** содержала только два типа атомов углерода и три типа атомов водорода, все заместители должны быть в *цис*-положении друг к другу. Такая молекула немного напоминает колпак шута с пятью «рогами», причем OH-группы выступают в роли «бубенчиков».



В «исправленной» версии французские ученые восстановили ангидрид **B** в диол **C**. Превращение **C** в **D** – введение в молекулу 3 атомов C и 4 атомов H. Это – образование кетала (замещение в Me₂C(OMe)₂ двух метокси-групп на спиртовые фрагменты **C**). Далее идет озонирование и восстановление озонида NaBH₄. Поскольку в **D** нет функций, которые могли бы прореагировать с образующимися в ходе восстановления алкоголятами, расщепление связи C=C

дает, очевидно, два фрагмента CH_2OH . Гидролиз кеталя приводит к уже известному нам соединению **F**.

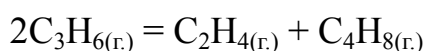


Система оценивания:

10 структурных формул по 2 балла. Всего 20 баллов. В случае, если формулы **C–H** написаны с неправильной стереохимией или без указания стереохимии (но правильно во всем остальном), то за них ставится неполный балл.

Решение задачи 11-4 (О. Г. Сальников)

1. Реакция метатезиса пропена протекает по следующему уравнению:



Для данной реакции $\Delta_r G^\circ_{298} = 62.94 + 68.14 - 2 \cdot 62.70 = 5.68$ кДж/моль.

Тогда константа равновесия $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5680}{8.314 \cdot 298}\right) = 0.101$.

Количество молекул в газовой фазе в ходе реакции не меняется. Обозначив

мольную долю этена в равновесной смеси через X , получаем $K_p = \frac{X^2}{(1-2X)^2} =$

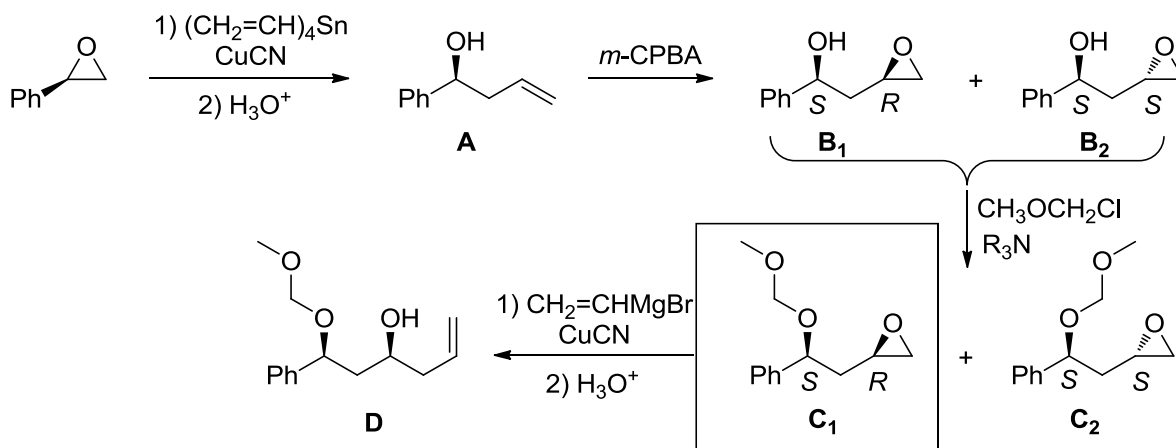
0.101. Тогда $\frac{X}{1-2X} = 0.318$, $X = 0.194$. То есть в равновесной смеси будет

содержаться 61.2 % пропена, 19.4 % этена и 19.4 % *транс*-бутена-2.

2. В данной реакции одним из продуктов является этилен, который

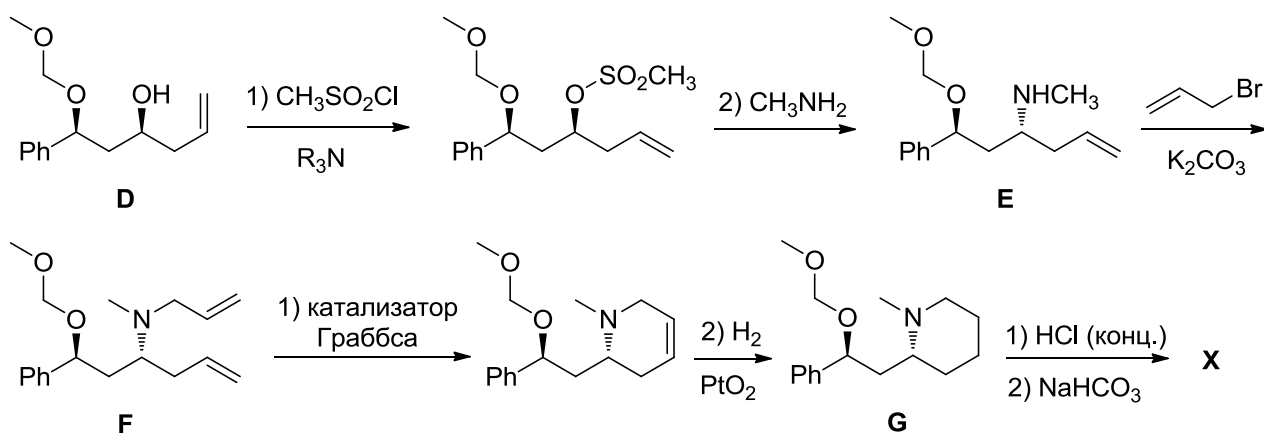
переходит в газовую фазу. В результате равновесие в жидкой фазе постоянно смещается в сторону продуктов.

3. На первой стадии молекулярная формула увеличивается на 2 атома углерода и 4 атома водорода. Учитывая реагенты, можно сделать вывод, что это – реакция нуклеофильного раскрытия эпоксида медьорганическим соединением, образующимся из винилолова и цианида меди (I). Из структуры (+)-аллоседамина следует, что атака нуклеофила идёт по CH_2 группе эпоксида, то есть по стерически менее затруднённому атому углерода, что согласуется с $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизмом. Образующийся гидроксиалкен **A** подвергается эпоксированию под действием *мета*-хлорнадбензойной кислоты (реакция Прилежаева). Поскольку эпоксирирование приводит к возникновению второго хирального центра, образуется смесь диастереомеров **B**₁ и **B**₂. Далее гидроксигруппа алкилируется метоксиметилхлоридом. Из образующейся смеси диастереомеров выделяют целевой изомер **C**₁, в котором один хиральный центр имеет *R*-, а другой – *S*-конфигурацию. Во втором изомере (**C**₂) оба хиральных центра имеют *S*-конфигурацию. Затем вновь происходит раскрытие эпоксида медьорганическим реагентом с образованием спирта **D**.



Действием мезилхлорида **D** превращают в метансульфонат, являющийся хорошей уходящей группой. Нуклеофильное замещение мезилата на фрагмент – NHCH_3 происходит с обращением конфигурации хирального центра ($\text{S}_{\text{N}}2$ реакция). Полученный вторичный амин **E** алкилируют аллилбромидом. Продукт **F** вступает в реакцию метатезиса. Синтез завершают гидрирование

двойной связи в образовавшемся шестичленном цикле и снятие защиты с гидроксигруппы (расщепление ацетала) под действием концентрированной HCl.



Система оценивания:

- | | |
|---|-----------|
| 1. Расчёт степени превращения | 2 балла |
| 2. Объяснение высокой селективности в указанной реакции | 2 балла |
| 3. Структурные формулы A , B₁ , C₁ , D–G – по 2 балла | 16 баллов |
| структурные формулы B₂ , C₂ – по 1 баллу | |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-5 (О. Г. Сальников, В. А. Емельянов).

1. В соответствии с принципом Ле Шателье: а) уменьшение давления приведёт к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению выхода этилена, т. к. в ходе процесса число молекул в газовой фазе увеличивается; б) уменьшение температуры приведёт к смещению равновесия влево, т. е. к уменьшению выхода этилена, так как реакция – эндотермическая ($\Delta_r H^\circ > 0$).

2. Стадии инициирования цепи – 1 и 2 (приводят к образованию радикалов $C_2H_5^\bullet$, являющихся переносчиками цепи; радикалы CH_3^\bullet переносчиками цепи не являются); стадии продолжения цепи – 3 и 4 (за счёт радикалов $C_2H_5^\bullet$ и H^\bullet цепь растёт); стадия обрыва цепи – 5 (радикалы $C_2H_5^\bullet$ рекомбинируют).

3. Наибольшей энергией активации характеризуются реакции разрыва связей с участием устойчивых, валентно-насыщенных молекул. В данном случае это – реакция 1 (реакция 3 засчитывается как частично правильный ответ). Наименьшая энергия активации – у реакций между свободными радикалами (реакция 5).

4. При малых степенях превращения в чистом этане в наибольшей концентрации находится этан, поэтому именно он будет выступать в качестве частицы М, участвующей в инициировании цепи. Тогда $[M] = [C_2H_6]$, и реакция имеет первый порядок по этану. В случае же высокой степени превращения или при сильном разбавлении азотом в качестве М будут выступать продукты реакции или молекулы азота, что приведёт к снижению порядка реакции по этану до $1/2$.

5. а) Для расчёта состава смеси через 2 мин необходимо воспользоваться уравнением кинетической кривой для реакции первого порядка, не забыв перевести минуты в секунды:

$$p_{C_2H_6} = 0,361 \cdot e^{-5,54 \cdot 10^{-4} \cdot 120} = 0,339 \text{ бар},$$

$$p_{C_2H_4} = p_{H_2} = 0,361 - 0,339 = 0,022 \text{ бар}.$$

б) Для расчёта состава равновесной смеси необходимо использовать термодинамические данные. Вначале рассчитаем $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 148300 - 873 \cdot 141.7 = 24600 \text{ Дж/моль.}$$

Отсюда можно рассчитать константу равновесия:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p,$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{24600}{8,314 \cdot 873}} = 0,0337.$$

Предположим, что в результате реакции прореагировало x бар этана. Тогда

$$K_p = \frac{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2}}{p_{C_2H_6}},$$

$$0,0337 = \frac{x^2}{0,361 - x},$$

откуда $x = 0,095$. Равновесные давления компонентов реакционной смеси: $p(C_2H_4) = p(H_2) = 0,095$ бар, $p(C_2H_6) = 0,361 - 0,095 = 0,266$ бар.

6. Катализатор влияет на кинетические и не влияет на термодинамические характеристики реакции. О порядке по этану сказать ничего нельзя, так как механизм каталитической реакции в условии не приведён.

$\Delta_r H^\circ$	K_p	Кинетический порядок по этану	Константа скорости	Равновесный выход этилена	Выход этилена через 2 мин
-	-	?	+	-	+

Система оценивания:

1. Верные ответы с пояснением по 1 баллу, без пояснения – 2 балла
НОЛЬ
2. Отнесение каждой стадии к верному типу по 0,5 балла 2,5 балла
3. За каждую правильную реакцию – по 1 баллу 2 балла
4. Объяснение порядка реакции по этану – 2 по 1 баллу 2 балла
5. а) Расчёт состава смеси через 2 мин – 3 балла 8 баллов
б) Расчёт $\Delta_r G^\circ$ 1 балл,
расчёт K_p 1 балл,
расчёт равновесного состава – 3 балла
6. каждый правильный плюс или минус – по 0,5 балла, знак вопроса – 1 балл 3,5 балла

ИТОГО: 20 баллов