

10 класс

Задача 10-1 (20 баллов)

Вещество **X** представляет собой бесцветные, или слабо-розовые, или слабо-желтоватые кристаллы с характерным резким запахом. **X** расплывается на воздухе. Оно растворяется в воде, очень легко растворяется в спирте, глицерине и хлористом метиле. Водный раствор **X** используется как антисептическое средство, для дезинфекции предметов домашнего и больничного обихода.

Одним из способов получения вещества **X** является взаимодействие хлорбензола с гидроксидом натрия при повышенной температуре и давлении с последующей обработкой серной кислотой (реакции 1 и 2). Одной из качественных реакций на вещество **X** является его взаимодействие с хлоридом железа(III) (реакция 3).

1. Напишите структурную формулу вещества **X**. (2 балла)
2. Напишите уравнения реакций 1-3. (6 баллов)
3. Какую окраску даёт вещество **X** с хлоридом железа: (1 балл)

- | | | |
|-------------|----------------|------------|
| а) красную; | б) белую; | в) желтую; |
| г) черную; | д) фиолетовую; | е) синюю. |

Помимо указанного выше условия получения соединения **X**, также его можно получать из алкилбензола **Y**, содержащего в составе 89,9 % углерода, окислением кислородом на катализаторе с последующей обработкой серной кислотой. Промежуточным продуктом в данном методе является соединение **Z**, содержащее 71,0 % углерода.

4. Приведите структурные формулы соединений **Y**, **Z**. Какое тривиальное название имеет соединение **Y**. (5 баллов)

В фармацевтическом анализе для установления подлинности препарата используют следующую методику: 0,5 г испытуемого образца **X** растворяют в 2 мл концентрированного раствора аммиака ($C = 13,5 \text{ M}$). Испытуемый образец растворяется полностью. Полученный раствор разводят водой до объема 100 мл. К 2 мл разведенного раствора прибавляют 0,05 мл раствора гипохлорита натрия ($\omega(\text{Cl}) = 0,03$). Появляется синее окрашивание (вещество **A**), которое со временем усиливается. В качестве промежуточных продуктов в данной реакции последовательно образуются соединения **B** и **C**.

5. Приведите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, если известно, что содержание кислорода в **A**, **B**, **C** составляет 16,1 %, 30,2 % и 14,9 % соответственно. Ответ подтвердите расчётами. Учтите, что в состав соединения **B** входят лишь два типа атомов углерода. (6 баллов)

Задача 10-2 (20 баллов)

В ходе протекания химической реакции количества реагирующих веществ меняются пока не достигнут равновесных значений. Равновесные количества веществ, участвующих в реакции, связаны между собой константой равновесия. Для реакции, протекающей в газовой фазе:



выражение константы равновесия выглядит следующим образом:

$$K_p = \frac{P^c(C) \cdot P^d(D)}{P^a(A) \cdot P^b(B)} \quad (2)$$

где $P(A)$, $P(B)$, $P(C)$ и $P(D)$ – равновесные давления веществ А, В, С и D в системе, соответственно в барах (1 бар = 10^5 Па). Как правило, в выражение для константы реакции включают только вещества, находящиеся в растворе или в газовой фазе.

Примечание: константа равновесия является безразмерной величиной, что следует из выражения (3), но не следует из выражения (2). В реальности в выражение (2) входят безразмерные активности компонентов газовой смеси и/или раствора. В данной задаче коэффициенты активности приняты равными 1. Таким образом, давление в барах, численно равно безразмерной активности. Использование давлений именно в этих единицах измерения, как указано в условии, приведет к верным расчетам через безразмерную константу равновесия.

В закрытой вакуумированной системе объемом 1.0 л находится 1.0 г кристаллического карбоната кальция.

1. Напишите уравнение реакции, происходящей в системе при нагревании. (1 балл)
2. Запишите выражение для константы равновесия для реакции, происходящей в системе. (1 балл)

Константа равновесия реакции может быть рассчитана как:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_p H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta_p S_{298}^0}{R}\right) \quad (3)$$

где $\Delta_p H_{298}^0$ – стандартное изменение энтальпии реакции, $\Delta_p S_{298}^0$ – стандартное изменение энтропии реакции.

3. Рассчитайте константу равновесия при 500 °С и 1000 °С. Примите, что изменение энтальпии и энтропии не зависит от температуры. Воспользуйтесь справочными данными. (4 балла)
4. Какое давление (бар) установится в сосуде, если его нагреть до 500 °С или 1000 °С. Примите, что продукт(ы) реакции подчиняются уравнению идеального газа. (8 баллов)
5. Изменится ли давление при 500 °С и 1000 °С, если в систему поместить 5 г, а не 1 г карбоната кальция? Подтвердите свой ответ расчетом. Изменением объема системы можно пренебречь (6 баллов).

Справочные данные:

Соединение	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К
CaCO ₃ (тв)	–1207.6	91.7
CaO(тв)	–634.9	38.1
CO ₂ (г)	–393.5	213.8

Уравнение идеального газа:

$$PV = nRT$$

где P – давление газа, V – объем газа, n – химическое количество газа, R – универсальная газовая постоянная ($8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), T – температура.

Задача 10-3 (20 баллов)

Анисовое масло – это эфирное масло, получаемое из аниса, бадьяна, эстрагона, укропа и других растений. Оно обладает характерным сладковатым, пряным, освежающим ароматом, напоминающим лакрицу. Основное применение анисовое масло нашло в парфюмерии и медицине.

Главной составной частью анисового масла (80-90 %) является соединение **A**, представляющее собой летучую бесцветную жидкость, обладающую сладким вкусом и характерным запахом, который мы ассоциируем с запахом аниса. Массовые доли углерода, водорода и кислорода в данном соединении составляют 81,08 %, 8,11 % и 10,81 % соответственно.

1. Приведите молекулярную формулу вещества A. (2 балла)

Соединение **A** не дает реакции серебряного зеркала, не взаимодействует с натрием, но обесцвечивает бромную воду, с образованием соединения **B**, и легко гидрируется, причем при гидрировании 2,5 г этого соединения над палладиевым катализатором расходуется 378 мл (н.у.) водорода и образуется вещество **B**. Если исходное вещество **A** прокипятить с подкисленным раствором перманганата калия, то в качестве основных продуктов образуются две кислоты **Г** и **Д**. Кислота **Г** используется при приготовлении и консервировании пищевых продуктов. При бромировании кислоты **Д** происходит преимущественное образование одного монобромпроизводного **Е**.

2. Приведите структурные формулы соединений A-E. (12 баллов)

Соединение **A** имеет геометрические изомеры, причем в природных источниках преобладает *транс*-изомер.

3. Напишите структурные формулы геометрических изомеров соединения A (2 балла).

Помимо соединения **A** в состав анисового масла входит соединение **A'**, являющееся изомером соединения **A**. Известно, что **A'** также не взаимодействует с натрием и не дает реакцию серебряного зеркала, но обесцвечивает бромную воду, образуя соединение **B'**, являющиеся изомером **B**. В отличие от **A**, соединение **A'** не имеет геометрических изомеров, а при кипячении вещества **A'** со спиртовым раствором щелочи происходит изомеризация в соединение **A**.

4. Изобразите структурные формулы соединений A', B'. (4 балла)

Задача 10-4 (20 баллов)

Для количественного анализа четырехкомпонентного (Au, Pd, Ni, Ag) сплава «белое золото» образец сплава массой 2,500 г выдержали в горячей концентрированной азотной кислоте до прекращения реакции.

1. *Напишите протекающие уравнения реакций. (4 балла)*

Выделяющийся при этом газ (образовался только один продукт восстановления) полностью поглотили раствором гидроксида калия. К полученному раствору добавили 42,8 мл раствора перманганата калия ($C(\text{KMnO}_4) = 10 \text{ г/дм}^3$) и избыточное количество серной кислоты (раствор при этом приобрел розовую окраску и кислую среду). Раствор количественно перенесли в мерную колбу (на 100 см^3), объем раствора довели до метки, отобрали аликвоту (10 см^3) и оттитровали 0,1 М раствором щавелевой кислоты (объем израсходованного титранта составил $2,5 \text{ см}^3$, титрование вели до исчезновения окраски).

2. *Напишите протекающие в ходе исследования реакции. Рассчитайте количество (ммоль) выделившегося в пункте а) газа. (5 баллов)*

Для дальнейшего исследования приготовили раствор сульфата железа(II), растворив 10,000 граммов железного купороса в воде (приготовление раствора вели в мерной колбе на 100 см^3 , объем раствора довели до метки).

3. *Рассчитайте концентрацию (моль/дм³) сульфата железа(II) в полученном растворе. (1 балл)*

Суспензию, полученную после выдерживания сплава в азотной кислоте, отфильтровали, отделили осадок, и по каплям добавляли в фильтрат приготовленный раствор сульфата железа(II) до прекращения выделения осадка (потребовалось $22,8 \text{ см}^3$ раствора), осадок отделили, высушили и взвесили (масса осадка составила 525 мг).

4. *Определите процентное содержание металлов в «белом золоте» ($E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$; $E^0(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = 0,99 \text{ В}$; $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ В}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ В}$). Примите, что значение потенциала полуреакции в данных условиях соответствует стандартному и от концентрации не зависит. (6 баллов)*

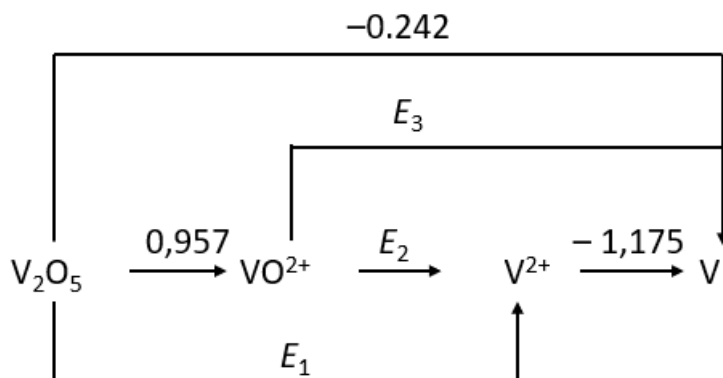
5. *Рассчитайте минимальное количество (см^3) царской водки ($n(\text{HCl}):n(\text{HNO}_3) = 4:1$, $C(\text{HNO}_3) = 4 \text{ М}$) необходимое для растворения содержащегося в 2,5 г «белого золота». Назовите золотосодержащий продукт этой реакции, укажите его геометрию. (4 балла)*

Задача 10-5 (20 баллов)

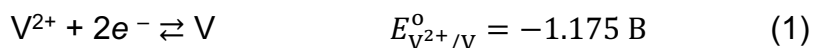
В настоящее время ведутся интенсивные исследования по поиску альтернатив литий-ионным аккумулятором. Одной из перспективных идей является замена лития на цинк. Цинк-ионные аккумуляторы функционируют в водной среде, что снижает факторы риска при их использовании, а сам цинк более распространен и дешевле, чем литий. Перспективными электродными материалами для водных цинк-ионных батарей являются системы на основе оксидов ванадия. Таким образом, понимание их электрохимических свойств в водных растворах является ключевой точкой в этих исследованиях.

Одним из способов представить разнообразие окислительно-восстановительных форм одного элемента является диаграмма Латимера. На ней отображены

формы одного элемента, соединенные стрелкой. Число над стрелкой соответствует величине стандартного окислительно-восстановительного потенциала для равновесия между этими двумя формами. Ниже приведена диаграмма Латимера для некоторых форм ванадия в кислой среде.



К примеру, из этой диаграммы мы можем понять, что потенциал -1.175 В соответствует следующему равновесию.



Потенциал окислительно-восстановительной полуреакции связан с изменением свободной энергии Гиббса следующим образом.

$$\Delta_r G^0 = -nFE^0 \quad (2)$$

Используя следствия из закона Гесса для полуреакций с известным значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала, можно рассчитать недостающие значения.

1. Рассчитайте недостающие значения стандартных потенциалов на диаграмме Латимера. (6 баллов)

Концентрационная зависимость потенциалов электрохимических полуреакций подчиняются уравнению Нернста.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_i c_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{\prod_i c_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}} \right) \quad (2)$$

где E – потенциал полуреакции, E^0 – стандартный потенциал полуреакции, n – количество электронов, участвующих в полуреакции, $\prod_i c_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}$ – произведение концентраций всех окисленных форм, $\prod_i c_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}$ – произведение концентраций всех восстановленных форм.

2. Рассчитайте потенциал электрода, в растворе, содержащем 0.05 моль/л VO^{2+} и 0.001 моль/л V^{2+} при $\text{pH} = 2$. Если вы не определили потенциал для этой полуреакции из предыдущего задания, то используйте значение 0.1 В. (3 балла)

Оценить устойчивость окислительно-восстановительных форм элемента можно при помощи другого вида диаграмм – диаграмм Фроста. Диаграмма Фроста –

это зависимость произведения $N \cdot E(X(N) / X^0)$ от N , где N – это степень окисления элемента X в форме $X(N)$, а $E(X(N) / X^0)$ – это стандартный электродный потенциал полуреакции, в которой участвуют форма $X(N)$ и X^0 .

3. Заполните таблицу в листе ответов и постройте диаграмму Фроста на основе диаграммы Латимера. Обратите внимание, что точка (0, 0) уже внесена в таблицу и ваша диаграмма должна состоять из 4 точек. (5 баллов)

Минимум на диаграмме Фроста соответствует самой устойчивой окислительно-восстановительной форме. Чтобы определить форму, устойчивую или неустойчивую к диспропорционированию, необходимо провести прямую линию, между двумя не соседними формами, например $X(+1)$ и $X(+3)$. Если форма $X(+2)$, находящаяся между ними находится над проведенной линией, то $X(+2)$ склонна к диспропорционированию на $X(+1)$ и $X(+3)$. Если $X(+2)$ окажется под прямой линией, то $X(+1)$ и $X(+3)$ склонны сопропорционировать в $X(+2)$.

4. Определите самую устойчивую форму ванадия, из присутствующих на диаграмме Латимера. (2 балла)
5. Определите формы ванадия, устойчивые к диспропорционированию. (2 балла)
6. Определите формы ванадия, склонные к сопропорционированию. Напишите реакции сопропорционирования. (2 балла)

Задача 10-6 (20 баллов)

Существует миф, согласно которому случайное употребление в пищу нескольких яблочных косточек может закончиться отравлением со смертельным исходом. Доля правды в этом мифе есть: в косточках яблок содержится амигдалин – органическое вещество, состоящее из двух остатков глюкозы и нитрила миндальной кислоты. При повреждении косточек амигдалин под действием ферментов начинает разлагаться и выделять синильную кислоту – один из сильнейших ядов. Правда, случайно отравиться все-таки вряд ли возможно – для этого потребуется примерно 15 г косточек или 60 целых яблок.

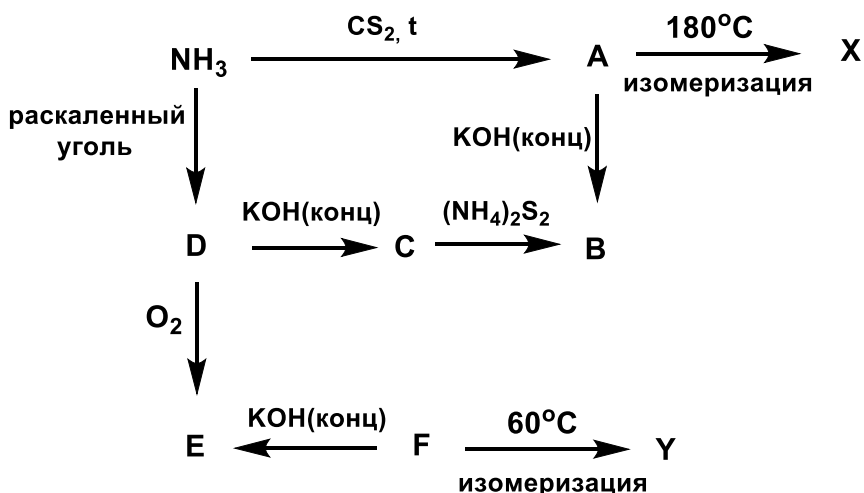
Миндальная кислота – соединение, о котором можно сказать следующее:

- является α -гидроксикарбоновой кислотой с $M < 200$ г/моль;
- обладает оптической изомерией;
- не дегидратируется внутримолекулярно;
- обесцвечивает раствор бромной воды;
- при полном сгорании ее образца массой 38 г образуется вода массой 18 г и углекислый газ объемом 44,8 л (н.у.).

1. На основании этих данных приведите структурные формулы миндальной кислоты и ее нитрила. (3 балла)
2. Учитывая природное происхождение амигдалина, определите, какой из энантиомеров – D- или L-глюкоза, входит в ее состав. Приведите структурную формулу соответствующего изомера в проекциях Фишера и Хеуорса. (4 балла)
3. Два остатка глюкозы в молекуле амигдалина связаны $\beta(1 \rightarrow 6)$ -гликозидной связью, такой дисахарид называется генциобиоза. А какие названия имеют

два более распространенных дисахарида глюкозы – с $\beta(1\rightarrow4)$ - и $\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями? (2 балла)

Токсическое действие синильной кислоты обусловлено ее диссоциацией и образованием цианид-иона (CN^-), собственно, поэтому ядовита не только сама кислота, но и все ее растворимые соли. Цианид-ион можно отнести к классу так называемых псевдогалогенидов – ионов, которые по своим химическим свойствам подобны галогенид-ионам. В эту группу так же входят азид-ион (N_3^{3-}), роданид-ион (SCN^-) и цианат-ион (OCN^-). Схема некоторых из превращений представлена ниже:



- Приведите структуры Льюиса для вышеупомянутых псевдогалогенид-ионов, а также соответствующих им резонансных структур. Предположите наиболее устойчивую резонансную структуру для роданид-, цианат- и азид-ионов. (3 балла)
- Расшифруйте соединения **A-F** и **X-Y**. Учтите, что соединения **A-F** содержат псевдогалогенид-ионы, а вещества **X** и **Y** – органические. Массовая доля азота и водорода в **F** равны 46,7% и 6,67% (8 баллов)

