

11 класс

1. Из-за развитой хемофобии многие СМИ ошибочно утверждают, что пищевая добавка **Ф** очень опасна. На самом деле, в применяемых дозах **Ф** совершенно безвредна для человека, что было подтверждено многократными испытаниями. Более того, в небольшой концентрации вещество **Ф** присутствует в каждой живой клетке. Молекула **Ф** имеет массу меньше 25×10^{-23} г и содержит в своем составе одинаковое количество атомов углерода, водорода и кислорода (а других атомов не содержит). Предложите возможную структурную формулу **Ф**, если известно, что для полной нейтрализации 1,00 г **Ф** требуется 17,2 мл одномолярного раствора NaOH. С какой целью **Ф** добавляют в продукты питания?

Решение

Для начала рассчитаем максимальную молярную массу **Ф**:

$$25 \times 10^{-23} \times 6,02 \times 10^{23} = 150 \text{ г/моль}$$

Из условия задачи известно, что брутто-формула **Ф** выражается как $C_nH_nO_n$. Число атомов водорода в такой молекуле не может быть нечётным, так как валентности остальных элементов – чётные. Поэтому, учитывая максимальную молярную массу, **Ф** может иметь формулу только $C_2H_2O_2$ или $C_4H_4O_4$.

Поскольку **Ф** нейтрализуют раствором NaOH, логично предположить, что **Ф** – карбоновая кислота, содержащая группу COOH. Карбоновой кислоты с формулой $C_2H_2O_2$ не существует, поэтому правильная формула **Ф** – $C_4H_4O_4$. Этой формуле соответствуют три изомера этилендикарбоновой кислоты (то, что **Ф** – именно дикарбоновая кислота, можно проверить по данным титрования):

$H_2C=C(COOH)_2$, цис-НООС-СН=СН-СООН и транс-НООС-СН=СН-СООН.

В качестве правильного ответа на задачу принимались все три изомера. Реальная пищевая добавка **Ф** – транс-1,2-этилендикарбоновая кислота, тривиальное название – фумаровая кислота. Она является пищевым регулятором кислотности и содержится в небольших количествах в каждой клетке, так как является промежуточным веществом в общем для всех живых организмов цикле превращений карбоновых кислот (цикл Кребса).

Задачу можно решить и другим способом, например, вычислив молярную массу **Ф** из данных о титровании.

За расчет возможной брутто-формулы **Ф** (ограничение сверху в 150 г/моль и соображения о том, что нечетного числа атомов водорода быть не может, дает формулу $C_4H_4O_4$) – **4 балла**

За возможные структуры **Ф** (малеиновая кислота, фумаровая кислота, 1,1-этилендикарбоновая кислота) – **3 балла** (1 балл за каждую структуру)

За объяснение роли **Ф** в качестве пищевой добавки (подкислитель и/или консервант) – **1 балл**

Всего максимум – 8 баллов

2. Два бесцветных газа с резким запахом реагируют друг с другом при нагревании в присутствии следов влаги, давая смесь двух твердых простых веществ и воду (других продуктов реакции нет).

Определите, о каких веществах идет речь в задаче, если известно, что из стехиометрической смеси газов объемом 5,00 л (приведено к н.у.) образуется 24,1 г смеси твердых веществ и 1,61 г воды.

Решение

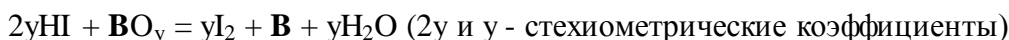
Из состава продуктов реакции логично предположить, что речь идет о взаимодействии оксида и гидрида элементов **A** и **B**:



Рассчитаем среднюю молярную массу исходной смеси газов:

$$n \text{ (смеси газов)} = 5,00/22,4 = 0,223 \text{ моль}; \quad M \text{ (смеси газов)} = (24,1 + 1,61)/0,223 = 115 \text{ г/моль}$$

Поскольку газы очень тяжелые, то логично предположить, что один из них HI. Количество йода, образовавшегося в реакции, равно количеству воды:

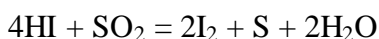


$$n \text{ (воды)} = 1,61/18 = 0,0894 \text{ моль}; \quad m \text{ (йода)} = 0,0894 \times 254 = 22,7 \text{ г}$$

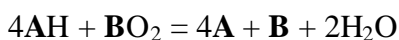
Поскольку количество второго простого вещества **B** пропорционально количеству воды и йода, мы можем оценить его молярную массу:

$$m \text{ (B)} = 24,1 - 22,7 = 1,4 \text{ г}; \quad M \text{ (B)} = 1,4/(0,0894/y) = 15,7 \times y$$

При $y = 2$ это хорошо соответствует молярной массе серы. Таким образом, ответ:



Задачу можно решить и другим способом. Например, можно вычислить стехиометрическое соотношение между количеством вещества исходных газов и продукта реакции воды – оно равно 2:5. Подставляя это соотношение в исходное уравнение реакции между гидридом AH_x и оксидом BO_y , мы сразу приходим к уравнению вида:



Отсюда можно вычислить молярные массы исходных газов.

При наличии расчетов и рассуждений, за определение веществ (SO_2 , HI, S, I_2) – **16 баллов** (4 балла за каждое вещество)

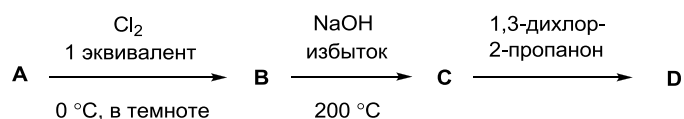
За ответ без расчетов и рассуждений – 2 балла

Если вещества не определены, за расчет средней молярной массы газовой смеси (115,2 г/моль) – 2 балла

Если вещества не определены, за соображение что загадана реакция оксида с гидридом (т.е. $\text{AH}_x + \text{BO}_y = \text{A} + \text{B} + \text{H}_2\text{O}$) – 2 балла

Всего максимум – 16 баллов

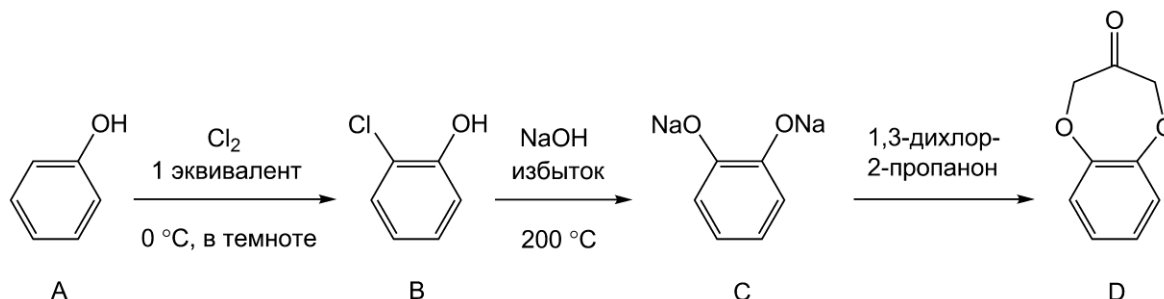
3. Производные вещества **D** обладают свежим запахом моря и поэтому широко используются в парфюмерии для создания мужских духов. Расшифруйте приведенную ниже схему синтеза **D** (состав $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$) из соединения **A** (состав $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$). Укажите, какие побочные продукты образуются на первой стадии синтеза (реакция **A** с хлором).



Решение

Самое простое и доступное вещество состава C_6H_6O – это фенол (**A**). При действии хлора он образует смесь орто- и пара-хлорфенолов, а также ди- и трихлорфенолы (соотношение продуктов зависит от растворителя). Поскольку донорная OH группа активирует электрофильное замещение, то для этой реакции не требуется катализ кислотами Льюиса (например, $FeCl_3$ или $AlCl_3$).

Действие NaOH на **B** очевидно приводит к замещению атома хлора, так как продукт **D** не содержит хлора в своем составе. Третья стадия – синтез простого эфира (реакция Вильямсона). При этом пара-изомер не сможет образовать циклический простой эфир по геометрическим соображениям. Следовательно, в задаче идет речь об орто-изомерах.



За определение веществ (фенол, орто-хлорфенол, орто-дигидроксибензол или его натриевая соль, циклический кето-диэфир **D**) – **16 баллов** (4 балла за каждое вещество)

За побочные продукты на первой стадии синтеза – **2 балла** (1 балл за пара-изомер, 1 балл за любой полихлорфенол или дихлорхинон, но 0 баллов за мета-изомеры)

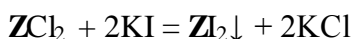
За пара-изомеры **B**, **C** и **D** вместо орто-изомеров – по 1 баллу.

Всего максимум – 18 баллов

4. В середине двадцатого века для повреждения вражеских самолетов предлагалось подсыпать в авиационную краску вещество **X**. Известно, что при добавлении к водному раствору **X** избытка нитрата серебра выпадает белый творожистый осадок, а при добавлении стехиометрического количества иодида калия выпадают желтые кристаллы (причем из 1,000 г вещества **X** можно получить 1,673 г желтых кристаллов). Определите формулу вещества **X** и подтвердите свой ответ расчетом. Объясните, каким образом наличие **X** в краске может приводить к разрушению обшивки самолетов. Какое вещество можно добавить в краску, чтобы нейтрализовать действие **X**?

Решение

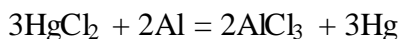
Проще всего предположить, что при добавлении нитрата серебра к раствору **X** выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра, а при добавлении иодида калия – иодид какого-либо металла. В стандартной таблице растворимости есть только два металла, хлориды которых растворимы в воде, а иодиды – нерастворимы; это свинец и ртуть. Обозначим этот неизвестный металл за **Z** и рассчитаем его молярную массу:



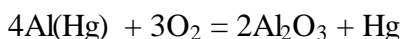
$$1,000 / (M(Z) + 2 \times 35,45) = 1,673 / (M(Z) + 2 \times 126,9)$$

откуда $M(Z) = 200,9$ г/моль, что гораздо ближе к молярной массе ртути (200,6 г/моль), чем к молярной массе свинца (207,2 г/моль).

Что происходит при попадании HgCl_2 на обшивку самолета, которая в основном состоит из алюминия? Вначале происходит окислительно-восстановительная реакция:



Однако этот процесс не может нанести существенного вреда обшивке. Более важным является образование амальгамы алюминия, которая окисляется кислородом воздуха:



Ртуть в этой реакции не расходуется (выступает в роли своеобразного катализатора) и поэтому даже небольшие количества HgCl_2 в краске могут привести к сильному окислению всей обшивки самолета.

Для нейтрализации действия HgCl_2 лучше всего добавить растворимый сульфид (например, Na_2S), который переведет HgCl_2 в нерастворимый и инертный HgS .

За расчет возможной молярной массы **X** (или проверку ответа расчетом) – **2 балла**

За формулу **X** (HgCl_2) – **6 баллов**

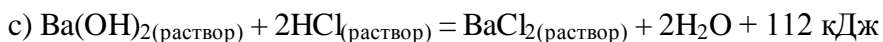
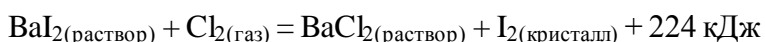
За объяснение как **X** разрушает обшивку (при указании восстановления HgCl_2 до ртути и образования амальгамы) – **8 баллов**

За вещество для нейтрализации **X** (любые растворимые сульфиды или фосфаты) – **2 балла**

За ответ PbCl_2 вместо HgCl_2 – 2 балла

Всего максимум – 18 баллов

5. С помощью расчетов и рассуждений оцените, сколько тепла выделится при образовании 1 моль иодоводорода по реакции: $\text{H}_2(\text{газ}) + \text{I}_2(\text{кристалл}) = 2\text{HI}(\text{раствор})$, если известно, что:

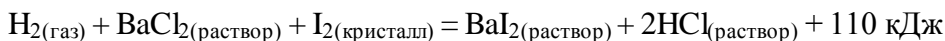


Решение

Согласно закону Гесса тепловые эффекты реакций можно суммировать для получения теплового эффекта суммарной реакции. В нужном нам уравнении реакции: $\text{H}_2(\text{газ}) + \text{I}_2(\text{кристалл}) = 2\text{HI}(\text{раствор})$, водород и иод находятся в левой части. Поэтому возьмем уравнение а) со знаком минус и уравнение б) со знаком плюс:



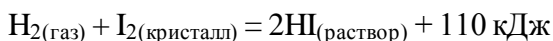
Сократим $\text{Cl}_2(\text{газ})$ в обеих частях уравнения и суммируем тепловые эффекты:



Теперь заметим, что для водного раствора справедливо следующее:

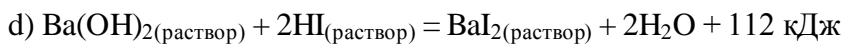


Сложим это уравнение с предыдущим и получим искомое:



На 1 моль HI тепловой эффект реакции составит 55 кДж.

Задачу можно решить и другим способом, например, дописав уравнение нейтрализации $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при помощи HI :



Тепловой эффект этой реакции равен тепловому эффекту реакции с).

За указание на аддитивность теплового эффекта – **1 балл**

За указание на равновесие $\text{BaCl}_2 + \text{HI} = \text{BaI}_2 + \text{HCl}$ (или переход к ионным уравнениям, или другой обоснованный подход к решению) – **5 баллов**

За правильный численный ответ (55 кДж) – **10 баллов**

За «невнимательный» ответ из расчета на 2 моль HI (110 кДж) – 9 баллов

За ответ без внятных рассуждений (например, «334–244 = 110») – 2 балла

Всего максимум – 16 баллов

6. Твердое органическое вещество **Ё** при нагревании разлагается с образованием жидкости **К** и газа **Л** (других продуктов реакции нет). Жидкость **К** реагирует со смесью цинка и водной щелочи давая газ **М**. При пропускании газа **Л** через водный раствор газа **М** и последующем аккуратном выпаривании воды образуется твердое вещество **Н** состава $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_3$. При нагревании выше 100°C вещество **Н** разлагается обратно на **М**, **Л** и воду. Определите, о каких веществах идет речь, если для полного сгорания 1,05 г **Ё** требуется 168 мл кислорода (н.у.) и при этом образуется 560 мл газовой смеси (н.у.) и 0,27 г воды.

Решение

В школьной программе приводится только две реакции термического разложения органических веществ без действия дополнительных реагентов – это дегидратация и декарбоксилирование. Поэтому проще всего предположить, что газ **Л** – это CO_2 , а вещество **Ё** – карбоновая кислота.

Тогда при пропускании **Л** через водный раствор **М**, вероятно, получается гидрокарбонат **Н**, который при нагревании выше 100°C разлагается обратно на **М**, CO_2 и воду. Вычитая остаток HCO_3 из формулы **Н**, получаем CH_6N , что соответствует катиону метиламмония CH_3NH_3^+ . Следовательно, газ **М** – это метиламин CH_3NH_2 .

По условию задачи метиламин получают восстановлением жидкости **К** под действием водорода в момент выделения из цинка и водной щелочи. Это условия реакции Зинина – восстановления нитросоединений. Следовательно, **К** – это нитрометан CH_3NO_2 , а вещество **Ё** – нитрометан-карбоновая кислота или нитроуксусная кислота $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$. Это решение можно проверить расчетом массы продуктов сгорания **Ё**.

За расчет возможной брутто-формулы вещества **Ё** (или другой расчет для оценки состава) – **6 баллов**

За формулу вещества **Л** (CO_2) – **2 балла**

За структурные формулы веществ **Ё**, **К**, **М**, **Н** ($\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, CH_3NO_2 , CH_3NH_2 , $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{HCO}_3]$) – **16 баллов** (по 4 балла за вещество)

Всего максимум – 24 балла

Всего за все задачи – 100 баллов