

Пояснительная записка

В задание теоретического тура входит 6 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов. При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы только ПЯТИ задач. Баллы за задачу с минимальным числом баллов не суммируются, то есть за теоретический тур можно получить максимум 100 баллов. Выполнение практического тура максимально оценивается в 40 баллов. Максимальное количество баллов, которое может получить участник за оба тура, составляет 140 баллов.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1 (автор: Долженко В.Д.)

1) **X**, **Y** и **Z** – это *p*-элементы, из-за большой разницы в молярных массах и различиях в температурах плавления. Для *d*-металлов характерно увеличение температуры плавления по группе сверху вниз. Лучшими кандидатами на роль **X** и **Z** являются пары **C**, **Pb** и **B**, **Tl**, т.к. только **C** и **B** среди *p*-элементов 2-го периода – твердые вещества. Рассчитаем для них отношения

$$M(\text{Pb}) / M(\text{C}) = 207.20 / 12.011 = 17.25$$

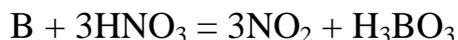
$$M(\text{Tl}) / M(\text{B}) = 204.38 / 10.811 = 18.90$$

X – бор, **Z** – таллий.

$$M(\text{Tl}) / M(\text{Ga}) = 207.20 / 69.723 = 2.9$$

Y – галлий

2) Уравнения реакций:



3) По аналогии со свинцом(IV) и висмутом(V) можно предположить, что для **Tl** в степени окисления +3 характерны окислительные свойства, для иллюстрации окислительных свойств необходимо записать реакцию с любым восстановителем, например:



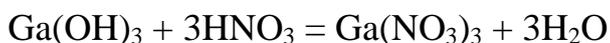
или



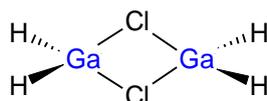
4) Гидроксид галлия проявляет амфотерные свойства по аналогии с гидроксидом алюминия в отличие от H_3BO_3 , проявляющей кислотные свойства, и $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, проявляющего основные свойства.



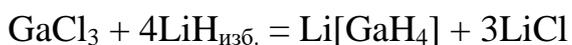
или



5) В реакции с триметилсиланом в результате обменной реакции замещается 2 хлорид-иона в окружении Ga с образованием монохлоргаллана:



Гидрид-ион имеет отрицательный заряд, что позволяет проводить реакции замещения между гидридами щелочных металлов и галогенидами. В избытке гидрида лития образуется гидридный комплекс аналогичный галогенидным комплексам галлия и алюминия, реакцию проводят с диэтиловым эфиром:



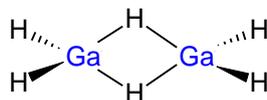
Молярная масса **E** равна $\frac{69.723}{0.6055} = 115.15$. Не трудно догадаться, что **E** кроме атомов галлия содержит и атомы хлора и лития, т.к. **D** содержит только галлий и водород. Таким образом, **E** - это $\text{Li}[\text{GaClH}_3]$

Последнюю реакцию проводят без растворителя для удобства выделения дигаллана при температуре -30°C :



Все реакции необходимо проводить при низкой температуре, в сухих и бескислородных условиях, т.к. исходные вещества и продукты реакции легко окисляются кислородом, гидролизуются водой и разлагаются при нагревании.

Как указано в условии задачи гидрид галлия имеет строение аналогичное диборану:



Система оценивания:

- | | |
|---|----------|
| 1. Определение элементов X , Y и Z по 1 баллу | 3 балла |
| 2. Уравнения реакций – по 2 балла | 6 баллов |
| 3. Указание на окислительные свойства – 1 балл
Пример реакции с восстановителем – 2 балла | 3 балла |
| 4. Указание на амфотерные свойства – 1 балл
Уравнения реакции с кислотой и щелочью по 1 баллу
<i>если, кроме этого, записаны окислительно-восстановительные реакции с участием галлия, то ответ на 4 вопрос не оценивается.</i> | 3 баллов |
| 5. Уравнение реакции (3 шт) по 1 баллу
Условия реакций (<i>низкая температура, отсутствие кислорода и воды, избыток LiH</i>) – 1 балл,
<i>дополнительные условия – катализатор, нагревание и т.п. снижают оценку до 0 за этот пункт;</i>
Строение дигаллана – 1 балл,
<i>За написание уравнений реакции с указанием мономеров GaH₂Cl и GaH₃ баллы не снижаются.</i> | 5 баллов |
| ИТОГО: 20
баллов | |

Задача 11-2 (автор: Пошехонов И.С.)

1. Начинать решение задачи удобнее всего с металла **X**, который, растворяясь в азотной кислоте, даёт нитрат. Судя по описанию (выдерживание над P₂O₅ и дальнейшее термическое разложение) **D** – это кристаллогидрат нитрата металла **X**. При выдерживании над P₂O₅ происходит отщепление нескольких молекул воды от кристаллогидрата, что позволяет вычислить молярную массу **D** и **E**:

$$M(\mathbf{D}) = n \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{0.1238} = n \frac{18.015}{0.1238} = 145.517 \cdot n, \text{ где } n \text{ – число молекул воды}$$

отщепившихся при выдерживании в эксикаторе. $M(\mathbf{E}) = M(\mathbf{D}) - 18.015 n$, т.е. $M(\mathbf{E}) = 127.502 n$, а потеря массы при нагревании равна $M(\mathbf{E}) \cdot 0.2826 = 36.032 n$, что соответствует молярной массе двух молекул воды. На отщепление молекул воды также указывает упоминание про медленное

нагревание, которое позволяет в ряде случаев избежать гидролиза кристаллогидратов по катиону. Таким образом, в общей сложности при разложении $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{F}$ отщепляется $3n$ молекул воды. $M(\mathbf{F}) = M(\mathbf{D}) - 3 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) n = 91.472 n$. Можно предположить, что при этом образуется безводный нитрат состава $\text{X}(\text{NO}_3)_m$, тогда молярная масса X может быть выражена следующим образом:

$$M(\mathbf{X}) = M(\mathbf{D}) - M(\text{NO}_3^-) = 91.472 n - 62.004 m$$

n \ m	1	2	3
1	29.47	120.94	212.41
2		58.94 (Ni,Co)	150.41 (Sm)
3			88.40 (Y)

Нет смысла считать для больших значений n , т.к. $n = 3$ уже соответствует кристаллогидрату на 9 молекул воды. Sm в степени окисления +2 не может образоваться при растворении в азотной кислоте, а Y не образует окрашенного нитрата, т.к. ион Y^{3+} имеет конфигурацию инертного газа. Для никеля характерно образование соединений, окрашенных в зеленые цвета, а красно-коричневый цвет нитрата и описанные в задаче переходы окраски при добавлении щелочи (*p-цiii* 4 и 5) характерны для кобальта.

Таким образом, $n = 2$, $m = 2$, $\mathbf{X} = \text{Co}$, $\mathbf{F} = \text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\mathbf{E} = \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\mathbf{D} = \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В условии задачи достаточно качественных указаний на окраску соединений, чего может быть достаточно для определения \mathbf{X} . В этом случае используя данные о потере массы необходимо подтвердить состав кристаллогидратов.

При добавлении к раствору нитрата кобальта избытка гидроксида натрия приводит к образования розового гидроксида кобальта (II) ($\mathbf{C} = \text{Co}(\text{OH})_2$). При его разложении в атмосфере азота образуется оксид кобальта (II) ($\mathbf{A} = \text{CoO}$). Потеря массы связана с отщеплением одной молекулы воды от гидроксида (*p-ция* 2): $\frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Co}(\text{OH})_2)} = \frac{18.015}{92.947} = 0.1938$, что согласуется с приведенным в условии значением.

$$M(\mathbf{B}) = \frac{M(\text{CoO})}{(1-0.2927)} = 105.94 \text{ г/моль, в пересчете на 1 атом кобальта.}$$

Согласно условию получения в растворе присутствуют гидроксид-ионы, фторид-ионы и карбонат ионы, образующиеся при гидролизе мочевины:



Таким образом, состав **B** может выражаться формулами $\text{CoF}(\text{OH})$, $\text{Co}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, либо другим произвольным сочетанием всех анионов. Однако, соединение $\text{Co}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ удовлетворяет вычисленной молярной массе, если её удвоить, т.к. на формульную единицу приходится два атома кобальта:

$$M(\text{Co}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2) = 211.86 \text{ г/моль} \Rightarrow \mathbf{B} = \text{Co}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2.$$

Сходство структур **B**, **C** и **G** и условия синтеза **G** позволяют предположить, что **G** – гидроксонитрат. Действительно, $\nu(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = V \cdot C = 0.11 \cdot 0.025 = 0.00275$ моль; $\nu(\text{NaOH}) = 0.0165 \cdot 0.2 = 0.0033$ моль, гидроксид натрия находится в недостатке (*p-ция* 4).

Состав **G** можно установить, используя данные о потере массы, однако следует обратить внимание, что в этом случае разложение проводится на воздухе, а значит кобальт может окисляться. Оксид Co_2O_3 термически нестабилен, поэтому единственным продуктом термического разложения может быть Co_3O_4 или $\text{CoO}_{1.333}$.

$$M(\mathbf{G}) = \frac{M(\text{CoO}_{1.333})}{(1-0.3047)} = 115.44 \text{ г/моль, в пересчете на 1 атом кобальта.}$$

Так как молярная масса близка к «полуцелой», а атомы, которые могут входить в состав имеют молярные массы близкие к целым значениям, молярную массу **G** следует удвоить, а формульная единица должна содержать 2 атома кобальта: $\mathbf{G} = \text{Co}_2(\text{OH})_q(\text{NO}_3)_{4-q}$

$$M(\mathbf{G}) = 117.866 + 17.007 q + 62.004 (4-q) = 365.882 - 44.997 q = 230.88,$$

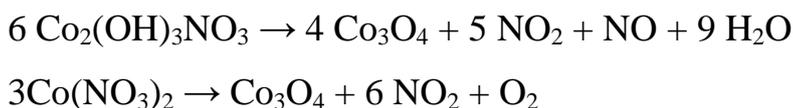
откуда находим $q = 3$, следовательно $\mathbf{G} = \text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$.

X	A	B	C	D
Co	CoO	Co ₂ (OH) ₂ CO ₃	Co(OH) ₂	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
E		F		G
Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O		Co(NO ₃) ₂		Co ₂ (OH) ₃ (NO ₃)

2. Уравнения реакций:

1. $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{CoO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
2. $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$
3. $3\text{Co} + 8\text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow 3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
или
 $4\text{Co} + 10\text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow 4\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{NaOH} \rightarrow 3\text{NaNO}_3 + \text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \downarrow$
5. $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + 2\text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$
6. $12 \text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 8\text{Co}_3\text{O}_4 + 12\text{NO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$

3. Получить оксид кобальта (II) при разложении нитрата в инертной атмосфере не удастся, т.к. при нагревании будет протекать реакция окисления нитрат-ионом, даже в отсутствии кислорода:



Для получения оксида кобальта (II) необходимо проводить разложение в восстановительной атмосфере, например H₂/H₂O.

4. Согласно условию минимальное расстояние между слоями в гидроксиде кобальта (II), в Co₂(OH)₂CO₃ это расстояние больше, а в Co₂(OH)₃(NO₃) еще больше, т.е. расстояние между слоями зависит от природы аниона. Для **H** расстояние между слоями почти в 2 раза больше чем в гидроксиде кобальта, если осадить гидроксосоли из раствора соли кобальта с более крупным чем нитрат-ион анионом, то расстояние между слоями увеличится.

Участники олимпиады могут предлагать любые анионы, (кроме ClO_4^- , SO_4^{2-} и т.п., сопоставимых по размеру с NO_3^- и CO_3^{2-}), например EtCOO^- , PrCOO^- , $^-\text{SO}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$ и д.р.

Например, при добавлении недостатка щелочи к горячему раствору ацетата кобальта, осаждается $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OOCCH}_3)$.



Система оценивания:

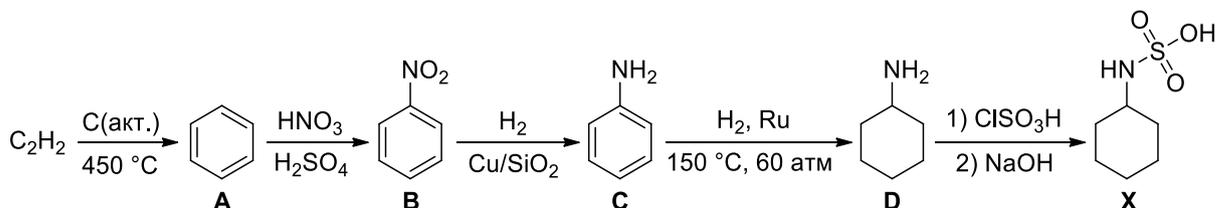
1. Вещества **X**, **A** – **G**, подтвержденные расчётами по 1 баллу **8 баллов**
2. Уравнения реакций **1- 6** по 1 баллу **6 баллов**
3. Утверждение, что в инертной атмосфере нельзя -1 балл **4 балла**
Уравнения реакций по 1 баллу
Предложение нагревать в восстановительной атмосфере - 1 балл
4. Идея о влиянии природы аниона на межплоскостное расстояние – 0.5 балла, **2 балла**
соль для получения **H**, удовлетворяющего условию – 0.5 балла
метод синтеза с указанием на недостаток щелочи – 1 балл.

ИТОГО: 20 баллов

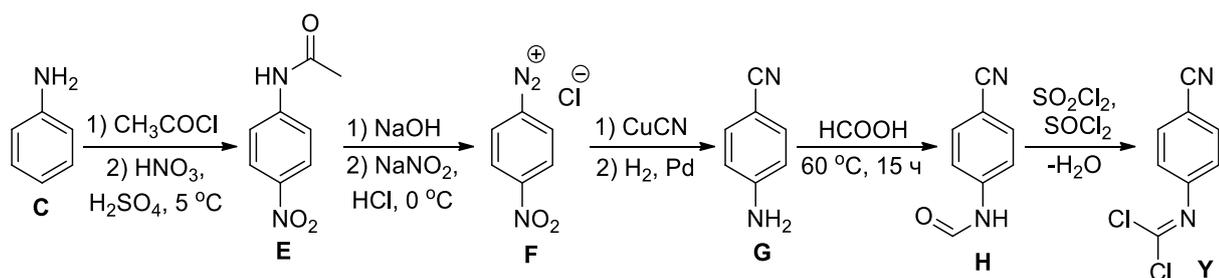
Задача 11-3 (автор: Зима А.М.)

1. На первой стадии синтеза цикламовой кислоты **X** проводят получение бензола **A** по известной из школьного курса реакции тримеризации ацетилена. Далее бензол нитруется с образованием нитробензола **B**, который восстанавливается в мягких условиях водородом на нанесённом медном катализаторе до анилина **C**. Затем в жёстких условиях при повышенной температуре и давлении происходит восстановление водородом ароматического кольца, в результате чего получается циклогексиламин **D**. На этой стадии в качестве побочных продуктов могут образовываться вторичные амины, однако их можно исключить из рассмотрения на основании брутто-формулы цикламовой кислоты, которая содержит только

шесть атомов углерода. На заключительной стадии синтеза получается *N*-циклогексилсульфаминовая кислота **X**. Догадаться, что под действием хлорсульфоновой кислоты происходит образование амидной связи, можно по брутто-формуле **X**.

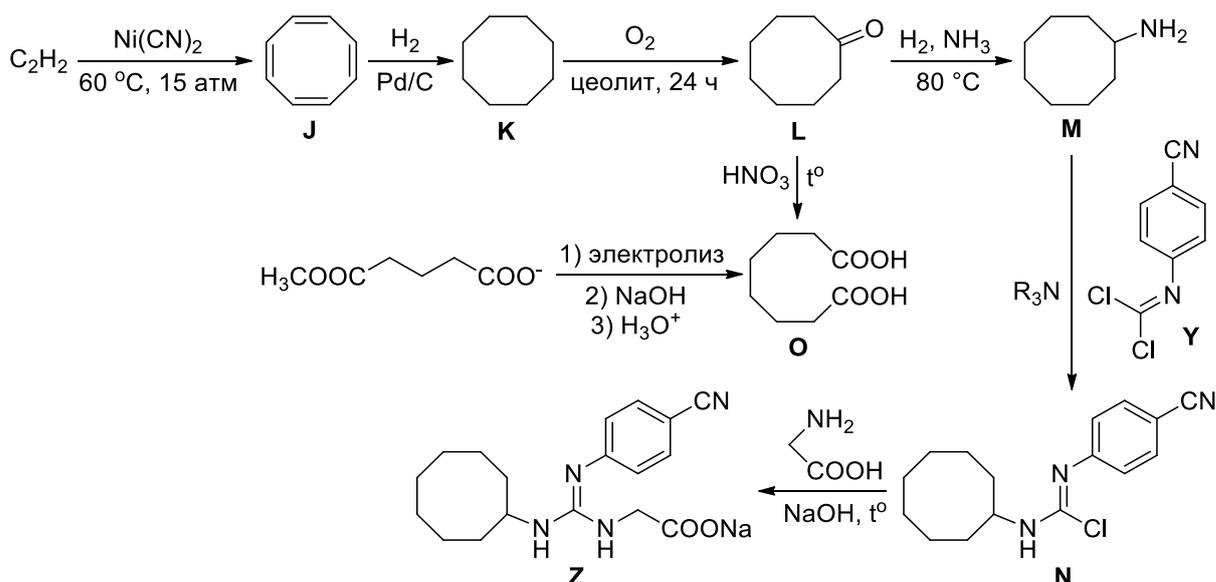


2. Вещество **C** уже было определено в предыдущей цепочке и является анилином. На первой стадии проводят защиту аминогруппы ацилированием во избежание её окисления азотной кислотой на следующей стадии, сопровождающегося осмолением реакционной смеси. Таким образом, вещество **E** представляет собой *para*-нитроацетанилид. Затем защитная группа снимается в щелочной среде, после чего свободная аминогруппа вступает в реакцию диазотирования с образованием соли диазония **F**. На первой стадии получения вещества **G** протекает замена диазогруппы на цианогруппу. На второй стадии происходит мягкое восстановление нитрогруппы в **F** до аминогруппы без затрагивания цианогруппы, о чём свидетельствует брутто-формула соединения **G**. Далее при взаимодействии с муравьиной кислотой при длительном нагревании образуется амид **H**. Судя по брутто-формуле вещества **Y**, на заключительной стадии его синтеза произошла замена фрагмента H_2O на фрагмент Cl_2 . Тионилхлорид реагирует с вторичными амидами с образованием иминохлоридов, а сульфурилхлорид часто используется для превращения $C-N$ связей в $C-Cl$. Дополнительно уточнить строение **Y** можно на основании обобщённой формулы **Z**, указанной в условии, поскольку для составления гуанидинового фрагмента требуется наличие двух функциональных групп (атомов хлора) у одного углеродного центра.



Синтез Реппе представляет собой промышленный способ получения циклооктатетраена **J** из ацетилена с высоким выходом. Об образовании восьмичленного цикла также можно догадаться на основании структуры соединения **O**, которое, как следует из способа его получения электролизом по Кольбе, является октандиовой (субериновой) кислотой. Также подсказками для определения циклооктатетраена служат условия реакции, характерные для циклоолигомеризации, и косвенно вопрос 5 о критериях ароматичности. Циклооктатетраен **J** затем гидрируется до циклооктана **K**, который далее окисляется кислородом. Из массовой доли кислорода в **L** находим, что в расчёте на один атом кислорода молярная масса **L** составляет $16.00 / 0.1268 = 126.2$ г/моль. Скорее всего, **L** содержит 8 атомов углерода. Тогда несложно получить, что его брутто-формула $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, что соответствует циклооктанону. Действительно, при окислении циклооктанона азотной кислотой получается субериновая кислота **O**, которую можно получить встречно электролизом. Восстановительное аминирование вещества **L** приводит к получению циклооктиламина **M**, который далее замещает один атома хлора в веществе **Y** с образованием продукта **N**. Заключительная стадия приводит к получению подсластителя **Z**, обобщённая формула которого уже была приведена в условии.

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2018–2019 учебный год
Решения задач экспериментального тура*



3. Хлорангидрид уксусной кислоты необходим для защиты аминогруппы анилина. Азотная кислота способна не только нитровать анилин, но и окислять его с осмолением реакционной смеси. Таким образом, при отсутствии первой стадии получить *para*-нитроанилин будет невозможно.

4. В одной чайной ложке сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) содержится $5 / 342 = 0.0146$ моль вещества, что при растворении в чашке чая даст концентрацию сахарозы $0.0146 / 0.25 = 0.0585$ М. Молярная концентрация 2%-го раствора сахарозы составляет $2 / 342 / 0.1 = 0.0585$ М, т. е. она такая же, как в чашке чая. Поэтому цикламата для подслащивания чая необходимо взять $5 / 30 = 0.167$ г, а 5 г вещества **Z** могло бы хватить на $5 \times 170000 = 850$ тысяч чашек чая!

5. Сопряжённая π -система молекулы циклооктатетраена содержит 8 π -электронов, что по правилу Хюккеля должно было бы соответствовать антиароматическим свойствам ($8 = 4n$, где $n = 2$). В таком случае этот углеводород должен быть достаточно нестабильной частицей, легко претерпевающей различные превращения. Однако, циклооктатетраен устойчив (например, его получают в промышленности), значит, он является неароматическим соединением. Неароматичность молекулы

циклооктатетраена объясняется тем, что она не является плоской, а, следовательно, правило Хюккеля к ней не применимо.

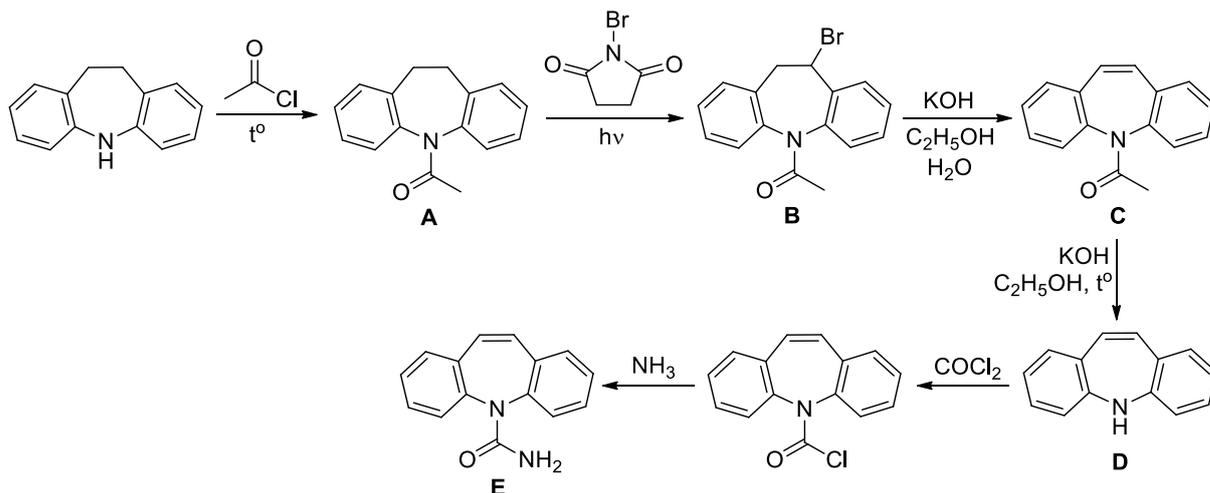
Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Вещества A – D и X – по 1 баллу | 5 баллов |
| 2. Вещества E – O , Y и Z – по 1 баллу | 12 баллов |
| 3. Защита и последствия её отсутствия – по 0.5 балла | 1 балл |
| 4. Масса цикламата и количество чашек чая – по 0.5 балла | 1 балл |
| 5. Неароматичность и объяснение – по 0.5 балла | 1 балл |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Задача 11-4 (автор: Качмаржик А.Д.)

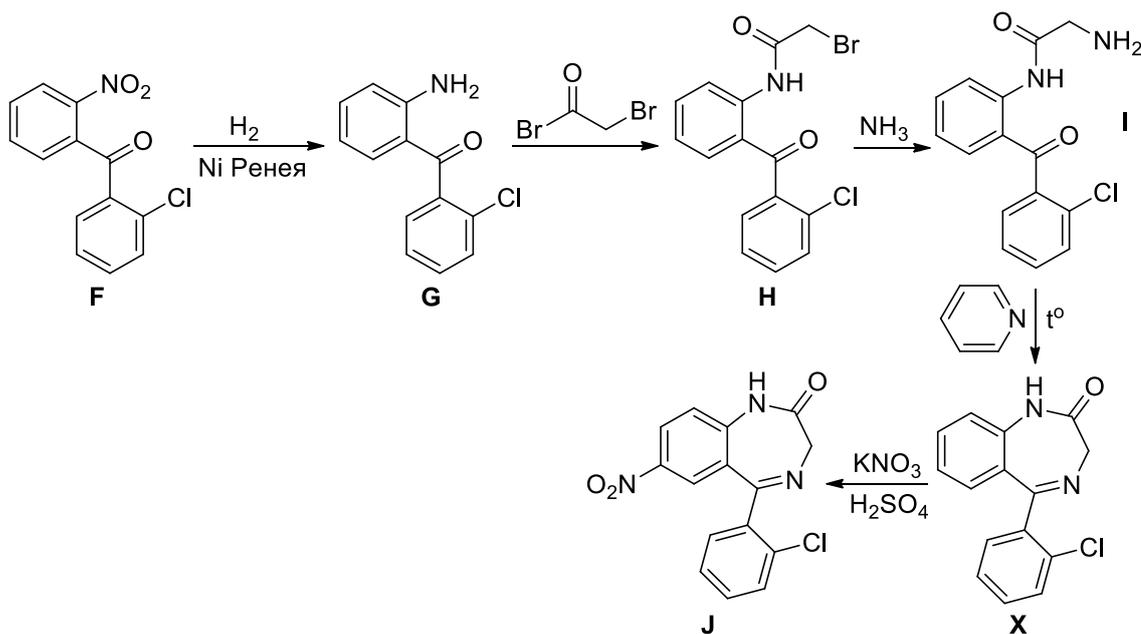
1. На первой стадии синтеза аминогруппа дигидродибензазепина ацилируется хлорангидридом уксусной кислоты (ацилирование ароматического кольца является менее предпочтительным процессом). Образующееся при этом соединение **A** бромруют в бензильное положение *N*-бромсукцинимидом (NBS) по радикальному механизму (на что указывает тот факт, что реакция проводится при облучении). На следующих двух стадиях проводится обработка спиртовым раствором КОН – вначале без повышения температуры, а затем при нагревании. В принципе, при действии щёлочи на соединение **B** может произойти либо элиминирование HBr , либо расщепление амидной группы. Воспользуемся данными элементного анализа для соединения **C**. Если при первой обработке КОН происходит расщепление амидной группы, то **C** должно содержать 14 атомов углерода. Тогда $M(\text{C}) = 12.01 \times 14 / 0.8168 = 208.85$ г/моль. На остальные атомы, кроме **C** и **H**, приходится $208.85 \times (100 - 81.68 - 5.57) / 100 = 26.63$ г/моль, что не соответствует ни одному разумному варианту. Если же при первой обработке КОН происходит элиминирование HBr , а амидная группа не реагирует, то **C** содержит 16 атомов углерода, $M(\text{C}) = 12.01 \times 16 / 0.8168 = 235.26$ г/моль. На остальные атомы, кроме **C** и **H**, приходится $235.26 \times (100 - 81.68 - 5.57) / 100 =$

30.00 г/моль, что соответствует одному атому N и одному атому O. Тогда брутто-формула **C** $C_{16}H_{13}NO$, что совпадает с нашим предположением о последовательности протекания реакций. Таким образом, соединение **C** является продуктом элиминирования HBr , а соединение **D** – дибензазепином. Далее под действием фосгена соединение **D** превращается в хлорангидрид-амид угольной кислоты (в принципе, можно было бы предположить замещение обоих атомов хлора молекулами дибензазепина, однако такой вариант не согласуется с брутто-формулой соединения **E**). На последней стадии атом хлора замещается на аминогруппу под действием аммиака, давая карбамазепин **E**.

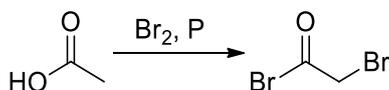


2. Соединение **F** содержит 13 атомов углерода, соединения **I** и **X** (для удобства обозначим так соединение, структура которого приведена в условии) – по 15 атомов углерода. Из схемы синтеза видно, что добавление двух атомов углерода произошло в реакции **G** с бромангидридом бромуксусной кислоты. Соответствующий фрагмент в структуре **X** легко узнаётся – это два атома углерода в семичленном цикле между двумя атомами азота. Тогда углеродный скелет соединения **F** должен представлять собой два бензольных кольца, связанных с одним атомом углерода (образование бензольного кольца в ходе приведённого синтеза выглядит маловероятным). Брутто-формула **F** – $C_{13}H_8ClNO_3$, при этом все 8 атомов

водорода в нём связаны с атомами углерода ароматических циклов. Единственный разумный вариант с нужным углеродным скелетом, удовлетворяющий этому условию – это производное бензофенона, в котором два атома водорода замещены на нитрогруппу и атом хлора. Из структуры **X** логично сделать вывод, что эти функциональные группы находятся в разных ароматических кольцах и в орто-положениях к карбонильному углероду. Таким образом, **F** – 2-нитро-2'-хлорбензофенон. На первой стадии синтеза происходит восстановление нитрогруппы до аминогруппы водородом на металлическом катализаторе с образованием 2-амино-2'-хлорбензофенона **G** (гидрирование карбонильной группы протекает в более жёстких условиях). Далее аминогруппа ацилируется бромангидридом бромуксусной кислоты (о том, что идёт ацилирование, а не алкилирование аминогруппы, можно догадаться по структуре **X**). В образующемся в результате амиде **H** проводят нуклеофильное замещение атома брома на аминогруппу при действии аммиака (замещение атома хлора не происходит, так как он связан с ароматическим кольцом, а нуклеофильное ароматическое замещение в неактивированном ароматическом цикле протекает только в жёстких условиях). Судя по брутто-формуле соединения **I**, аминогруппа и карбонильная группа на этой стадии между собой не взаимодействуют. Эти группы реагируют на следующей стадии при нагревании **I** с пиридином, в результате чего образуется семичленный циклический имин **X**. На последней стадии происходит мононитрование одного из ароматических колец. Из-за сильных электронодонорных свойств атома азота амидной группы более активным в реакциях электрофильного замещения должно быть ароматическое кольцо, конденсированное с семичленным циклом. При этом реакция преимущественно должна идти в пара-положение к амидной группе, так как она является орто-, пара-ориентантом, а пара-положение стерически более доступно.

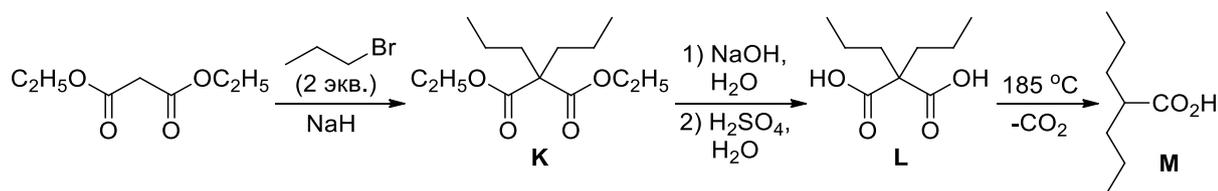


3. Бромангидрид бромуксусной кислоты можно получить из уксусной кислоты в одну стадию по реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского (при использовании стехиометрических количеств фосфора):



4. Логично предположить, что вальпроевая кислота относится к классу карбоновых кислот. Судя по тому, что на последней стадии произошло декарбоксилирование, а также по структуре исходного малонового эфира, соединение **L** является дикарбоновой кислотой. Тогда **L** должно содержать 9 атомов углерода (на один больше, чем **M**). Исходный эфир содержал 7 атомов углерода. Поскольку единственным углеродсодержащим реагентом в схеме является содержащий 3 атома углерода *n*-пропилбромид, очевидно, что в ходе синтеза произошло отщепление двух этильных фрагментов и присоединение двух пропильных фрагментов. Тогда на первой стадии происходит диалкилирование диэтилового эфира малоновой кислоты *n*-пропилбромидом. Далее в щелочной среде гидролизуются сложноэфирные группы с образованием дикарбоновой кислоты **L**. На последней стадии

синтеза происходит декарбоксилирование **L** с образованием вальпроевой кислоты **M**.



Система оценивания:

- | | |
|--|-------------------|
| 1. Структурные формулы A – E по 1.5 балла | 7.5 баллов |
| 2. Структурные формулы F – J по 1.5 балла | 7.5 баллов |
| 3. Способ получения бромангидрида бромуксусной кислоты – 0.5 балла | 0.5 балла |
| 4. Структурные формулы K – M по 1.5 балла | 4.5 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Задача 11-5 (автор: Трофимов И.А.)

1. Так как алкан газообразный при н. у., ясно, что это метан, этан, пропан или бутан. Так как в задаче упомянуто четыре изомера одного ряда, их минимум четыре. Это значит, что **X** – пропан или бутан. Для точного ответа рассчитаем состав **A**:

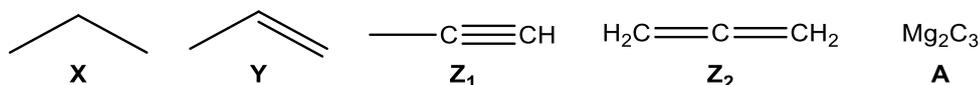
$$v(\text{газа}) = \frac{0.267 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 1.19 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

Так как карбиды при гидролизе сохраняют число атомов углерода на формульную единицу:

$$M(\text{A}) = \frac{1.00 \text{ г}}{0.0119 \text{ моль}} = 84.0 \text{ г/моль.}$$

Такая молярная масса соответствует карбиду магния состава Mg_2C_3 . Тогда можно легко понять, что **X** – пропан и **Y** – пропен. **Z₁** реагирует с реактивом Толленса – значит, это пропин. Его изомером может быть или пропадиен или циклопропен. Последний крайне неустойчив и существует

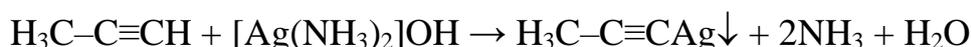
только при низких температурах, значит, Z_2 – пропадиен. К верным ответам также отсылает название смеси MAPD – **methylacetylene-propadiene**.



2. Найдём количество вещества смеси Z_1 и Z_2 :

$$\nu(\text{смеси}) = \frac{0.100 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 4.46 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

В реакции



при пропускании смеси через реактив Толленса образуется осадка:

$$\nu(278) = \frac{0.5978 \text{ г}}{108 + 39 \text{ г/моль}} = 4.07 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\nu(543) = \frac{0.5376 \text{ г}}{108 + 39 \text{ г/моль}} = 3.66 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Таким образом легко рассчитать константы равновесия в разных условиях:

$$K_p = \frac{p(\text{пропадиена})}{p(\text{пропина})} = \frac{\nu(\text{пропадиена})}{\nu(\text{пропина})};$$

$$K_p(278) = \frac{4.46 - 4.07 \text{ моль}}{4.07 \text{ моль}} = 9.58 \cdot 10^{-2}$$

$$K_p(543) = \frac{4.46 - 3.66 \text{ моль}}{3.66 \text{ моль}} = 0.219.$$

3. Поскольку равновесие $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ смещается к пропину при нагревании, можно сделать вывод о том, что прямая реакция эндотермическая. Значит, $\Delta_r H^\circ > 0$.

Так как количество молекул реагентов и продуктов одинаково, можно сказать, что $\Delta_r S^\circ \approx 0$. Однако, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ является менее «беспорядочной»,

чем молекула $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (с точки зрения симметрии молекулы). Так что ответ $\Delta_r S^\circ < 0$ также засчитывается верным, если он обоснован.

4. Получим выражение для $K_p(T)$:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln(K_p) \rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}}.$$

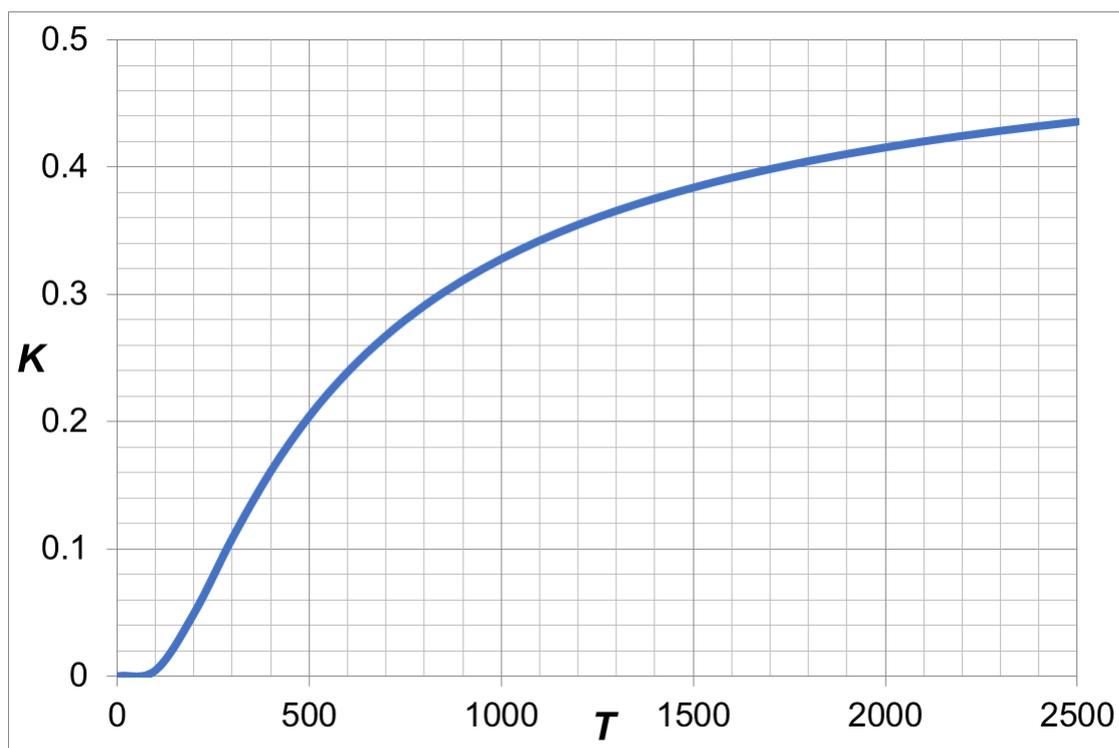
При стремлении температуры к нулю

$$K_p(T \rightarrow 0) = \lim_{T \rightarrow 0} e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = 0.$$

Найдём асимптоту графика, устремив температуру к бесконечности:

$$K_p(T \rightarrow \infty) = \lim_{T \rightarrow \infty} e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}} = e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}.$$

График имеет следующий вид:



При установившемся в смеси равновесии невозможно добиться преобладания в ней пропандиена над пропином, если $\Delta_r S^\circ < 0$. Если принять оценку (см. пункт 3 задачи), что $\Delta_r S^\circ \approx 0$, соотношение компонентов МАРД всё равно не может сместиться дальше эквимолярного.

5. Рассчитаем значения по известной формуле:

$$\Delta_r G^\circ_{278} = -8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 278 \text{ К} \cdot \ln(0.0958) = 5.42 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta_r G^\circ_{543} = -8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 543 \text{ К} \cdot \ln(0.219) = 6.86 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Теперь составим систему из двух уравнений и вычтем одно из другого:

$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ - 278 \cdot \Delta_r S^\circ = 5.42 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \\ \Delta_r H^\circ - 543 \cdot \Delta_r S^\circ = 6.86 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ - 278 \cdot \Delta_r S^\circ = 5.42 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \\ 270 \cdot \Delta_r S^\circ = -1.44 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{cases} \Rightarrow \Delta_r S^\circ = -5.33 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Итак, мы нашли значение $\Delta_r S^\circ$. Теперь подставим это значение в любое из исходных уравнений (например, первое), чтобы найти $\Delta_r H^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ + 278 \text{ К} \cdot 5.33 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 5.42 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta_r H^\circ = 3.94 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Система оценивания:

1. Структурные формулы веществ **X**, **Y**, **Z₁** и **Z₂** – по 1 **5 баллов**
 баллу
 Формула вещества **A** с обоснованием – 1 балл
 Без обоснования – 0 баллов
2. Расчёт констант равновесия – по 2 балла **4 балла**
3. Знаки ΔH и ΔS с обоснованием – по 2 балла **4 балла**
 Без обоснования – 0 баллов
4. График зависимости K_p от T : **3 балла**
 стремится к $e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}$ при $T \rightarrow \infty$ – 1 балл
 стремится к 0 при $T \rightarrow 0$ – 1 балл
 Пропадиен не может быть основным компонентом смеси
 – 1 балл
5. Расчёт значений энергий Гиббса – по 1 баллу **4 баллов**
 Расчёт функций $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ – по 1 баллу

ИТОГО: 20 баллов

Задача 11-6 (автор: Еремин В. В.)

1. Через 2.5 мин концентрация **A** уменьшилась в 2 раза: $C(A) = C_0 / 2$.

Скорость реакции пропорциональна концентрации в n -й степени:

$$r_0 \sim C_0^n,$$

$$r_1 \sim (C_0/2)^n = r_0 / 2.83.$$

$$2^n = 2.83,$$

$$n = \lg(2.83) / \lg(2) = 1.5. \text{ Полуторный порядок.}$$

2. Определим давление вещества **B** через 5.0 мин. Пусть оно уменьшилось по сравнению с начальным на x кПа, тогда

$$p(\mathbf{B}) = (30 - x) \text{ кПа}, p(\mathbf{X}) = p(\mathbf{Y}) = x \text{ кПа},$$

$$50 = (30 - x) + x + x,$$

$$x = 20$$

$$p(\mathbf{B}) = 30 - 20 = 10 \text{ кПа.}$$

Если бы реакция имела 1-й порядок, то через 2 периода полураспада давление было в 4 раза меньше первоначального, т. е. 7.5 кПа. Если порядок отличен от 1-го, можно использовать следующее уравнение:

$$\frac{1}{p(t)^{n-1}} = \frac{1}{p_0^{n-1}} + (n-1)kt.$$

В этом уравнении – два неизвестных, n и k . Чтобы определить n , уравнение надо записать два раза – при $t = 2.5$ мин и $t = 5.0$ мин:

$$\frac{1}{15^{n-1}} = \frac{1}{30^{n-1}} + (n-1)k \cdot 2.5$$

$$\frac{1}{10^{n-1}} = \frac{1}{30^{n-1}} + (n-1)k \cdot 5.0$$

Умножим первое уравнение на 2 и вычтем второе:

$$\frac{2}{15^{n-1}} - \frac{1}{10^{n-1}} = \frac{1}{30^{n-1}}$$

Умножим обе части уравнения на 30^{n-1} :

$$2^n = 3^{n-1} + 1$$

$n = 2$. Второй порядок.

3. Для реакций 1-го порядка период полураспада не зависит от концентрации. Если порядок отличен от 1-го, то зависимость периода полураспада от начальной концентрации следует из уравнения:

$$\frac{1}{\left(\frac{C_0}{2}\right)^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1)kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}} \sim \frac{1}{C_0^{n-1}}$$

При уменьшении начальной концентрации в 2 раза период полураспада увеличился в 2 раза:

$$2.5 \sim 1 / (0.2)^{n-1},$$

$$5.0 \sim 1 / (0.1)^{n-1},$$

делим вторую пропорцию на первую:

$$2 = 2^{n-1},$$

$n = 2$. Второй порядок.

4. За первые 2.5 мин прореагировало 50 % вещества, за вторые 2.5 мин – такое же количество. Скорость реакции не зависит от времени, следовательно, порядок равен 0.

5. Данное свойство справедливо только для реакций 1-го порядка. Докажем это. Запишем зависимость давления вещества **Е** от времени через период полураспада:

$$p(t) = 30 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/(2.5 \text{ мин})}, \text{ тогда}$$

$$p(5 \text{ мин}) = 30 \left(\frac{1}{2}\right)^2,$$

$$p(10 \text{ мин}) = 30 \left(\frac{1}{2}\right)^4,$$

$$p(15 \text{ мин}) = 30 \left(\frac{1}{2}\right)^6.$$

Через два периода полураспада давление уменьшится в 4 раза, через четыре периода полураспада – в 16 раз, через шесть периодов полураспада – в 64 раза. Значения давления составляют геометрическую прогрессию со знаменателем 1/4.

Таким образом, реакция разложения **Е** действительно имеет первый порядок.

Вещество	A	B	C	D	E
Порядок реакции разложения	1.5	2	2	0	1

Система оценивания:

1. Составление уравнения для n – 2 балла (из них 1 балл – за запись закона действующих масс) **4 балла**
 Решение уравнения и нахождение порядка – 2 балла.
 Ответ без обоснования – 0 баллов
2. Расчет давления В через 5 мин – 2 балла **6 баллов**
 Вывод о том, что порядок не равен 1 – 1 балл
 Составление уравнения для n – 1 балл
 Решение уравнения и нахождение порядка – 2 балла
 Ответ без обоснования – 0 баллов
3. Вывод о том, что порядок не равен 1 – 1 балл **4 балла**
 Вывод или утверждение о зависимости периода полураспада от начальной концентрации – 2 балла
 Нахождение порядка – 1 балл
 Ответ без обоснования – 0 баллов
4. Нахождение порядка с обоснованием – 2 балла **2 балла**
 Ответ без обоснования – 0 баллов
5. Идея о первом порядке – 1 балл **4 балла**
 Доказательство первого порядка – 3 балла.
 Ответ без обоснования – 0 баллов

ИТОГО: 20 баллов