

## Одиннадцатый класс

### Задача 11-1. (авторы А.А. Дроздов, М.Н. Андреев, О.В. Архангельская)

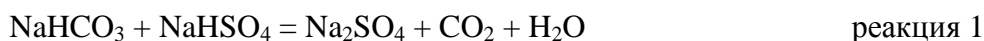
Поскольку порошки окрашивают пламя в жёлтый цвет, в их состав входят соли натрия.

Продукты прокаливания солей растворяются в воде и образуют осадок с раствором хлорида бария. Причем только часть осадка растворяется в соляной кислоте. Значит один из продуктов прокаливания содержит **сульфат** ион и образует нерастворимый в кислотах сульфат бария, а другой – **карбонат или сульфит**. Кроме того, можно сделать вывод о том, что соли натрия (А и Б) – кислые, т.к. средние соли этих кислот при прокаливании не разлагаются.

Итак возможно сочетание солей А и Б:  $\text{NaHSO}_4$  и  $\text{NaHSO}_3$  или  $\text{NaHSO}_4$  и  $\text{NaHCO}_3$

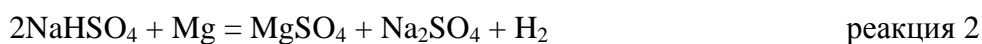
Рассмотрим для двух случаев реакцию 1:

$\text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  – реакция не идет до конца, т.к. кислоты  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$  сравнимы по силе.

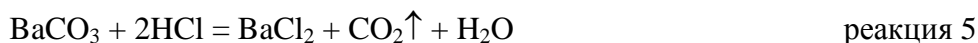
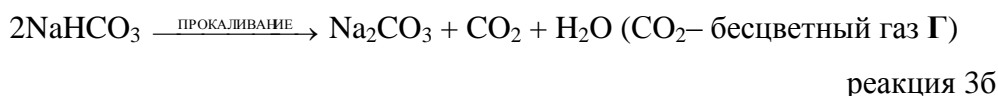
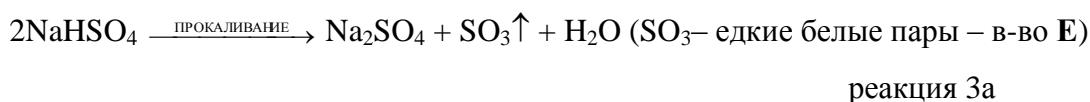


Итак соли А и Б – гидросульфат и гидрокарбонат.

Причем  $\text{NaHSO}_4$  – соль А, т.к. в водном растворе реагирует с магниевыми стружками:



Соль Б –  $\text{NaHCO}_3$  Газ Д – водород



$$m(\text{BaSO}_4) = 2.33 \text{ г}; \quad \nu(\text{BaSO}_4) = 2.33/233 = 0.01 \text{ моль} = \nu(\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

$$\nu(\text{BaCO}_3) = (3.315 - m(\text{BaSO}_4))/197 = (3.315 - 2.33)/197 = 0.005 \text{ моль} = \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$\nu(\text{NaHSO}_4) = 0.01 \cdot 2 = 0.02 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = 0.005 \cdot 2 = 0.01 \text{ моль}$$

$$\text{Масса одной навески } \text{NaHSO}_4 = 0.02 \cdot 120 = 2.4 \text{ грамма}$$

Масса одной навески  $\text{NaHCO}_3 = 0.01 \cdot 84 = 0.84$  грамма

Согласно реакции 2 при взаимодействии 0.02 моль  $\text{NaHSO}_4$  получается 0.01 моль водорода.

$$V_{\text{H}_2} = \frac{\nu RT}{P} = \frac{0.01 \cdot 8.314 \cdot 298}{101} = 0.245 \text{ л}$$

### Система оценивания.

1. Определение веществ А, Б, Г, Д и Е (по 2 б)	10 б
2. Уравнения проведённых реакций (по 0,5 б)	3,5 б
3. Массы навесок вещества А и Б (по 2 б)	4 б
4. Объем (с.у.) газа Д	2,5 б
Итого	20 б

### Задача 11-2. (авторы Плюснин П.Е., Емельянов В.А.)

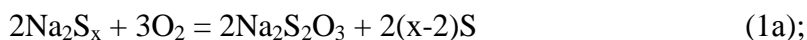
1) Возьмем 100 г вещества X. В них содержится 29,1 г или  $29,1/23 = 1,27$  моль Na, 40,5 г или  $40,5/32 = 1,27$  моль S, 30,4 г или  $30,4/16 = 1,90$  моль атомов O. Таким образом, мольное соотношение элементов в веществе X: Na : S : O = 1,27 : 1,27 : 1,90 = 1 : 1 : 1,5 или 2 : 2 : 3, т.е. его молекулярная формула  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Сейчас это вещество называется тиосульфат или триоксотисульфат натрия, а раньше его называли гипосульфит натрия или серноватистокислый натрий.

2) Тиосульфат натрия обычно получают кипячением порошка серы в водном растворе сульфита натрия:

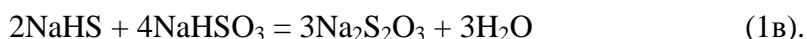


Альтернативные способы получения:

- окисление полисульфидов натрия на воздухе:



- взаимодействие сероводорода с сернистым газом в щелочном растворе или с сульфитом натрия:



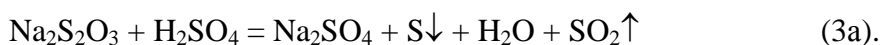
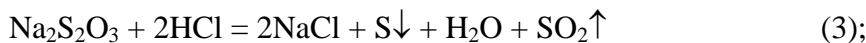
3) Формула Y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Массовое содержание кислорода в нем  $100 \cdot 16 \cdot (3+n) / (158+18n) = 51,6$ . Решая это уравнение, получаем:  $1600n + 4800 = 8152,8 + 928,8n$ , откуда  $n = 3352,8/671,2 = 5,0$ . Таким образом, формула Y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , её название – пентагидрат тиосульфата натрия.

4) Молярная масса декагидрата карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  составляет 286 г/моль, из которых 106 г/моль приходится на безводную соду и 180 г/моль – на воду. Следовательно, в 270 г кристаллической соды содержится  $270 \cdot 106 / 286 = 100$  г соды безводной и  $270 \cdot 180 / 286 = 170$  г воды. Глицерина по массе требуется столько же, сколько безводной соды, т.е. 100 г, вещества У – в 3 раза больше, т.е. 300 г. Воды требуется в 7 раз больше, чем безводной соды, т.е. 700 г, но 170 г воды уже содержится в кристаллической соде, поэтому ее нужно  $700 - 170 = 530$  г.

5) Избыток хлора:



В случае избытка тиосульфата (а так обычно и бывает, поскольку хлор поступает через маску, содержащую весь тиосульфат), кислоты, образующиеся в результате предыдущей реакции, реагируют с тиосульфатом. Реакция сопровождается выделением газообразного оксида серы (IV), который менее ядовит, чем хлор, но также поражает дыхательную систему человека:



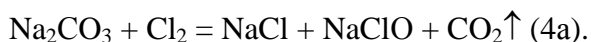
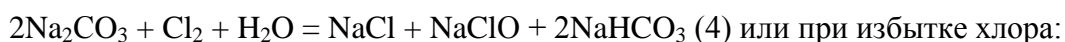
Если просуммировать реакции 2, 3, 3a получится:



При большом избытке тиосульфата возможна и такая реакция:

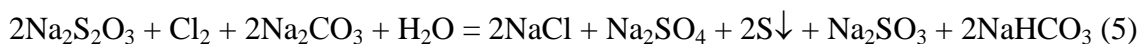


б) Хлор реагирует и с раствором соды:



Поэтому защиту органов дыхания такая маска Вам на какое-то время обеспечит. Однако, ожоги слизистой оболочки губ и ротовой полости Вы получите, поскольку образующийся в этой реакции гипохлорит натрия – очень сильный окислитель.

7) Щелочной раствор соды препятствует кислотному разложению тиосульфата с выделением  $\text{SO}_2$ :



или при избытке хлора:

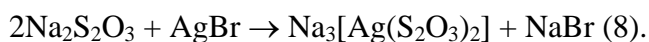
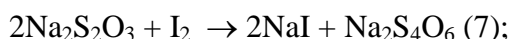
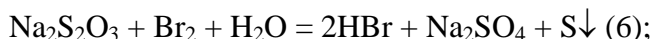


В качестве правильного ответа можно засчитывать и взаимодействие соды с образующимися в реакции тиосульфата с хлором кислотами:



или запись одной из этих реакций в ионном виде.

8) Уравнения реакций:

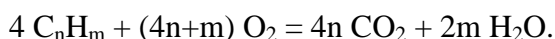


### Система оценивания.

1. Молекулярная формула X 2 б, любое верное название 1 б	3 б
2. Одно из уравнений реакции 1 (1, 1а, 1б, 1в) 1 б, условия реакции 1 б	2 б
3. Молекулярная формула Y 2 б, название 1 б	3 б
4. Расчет масс каждого из компонентов (по 1 б)	3 б
5. Сернистый газ 1 б, уравнение реакции (2) 1 б, любое одно из уравнений 3 (3, 3а, 3б, 3в) 1 б	3 б
6. Любое одно из уравнений реакций 4 (4, 4а) 1 б, ожоги 1 б	2 б
7. Любое одно из уравнений реакций 5 (5, 5а, 5б, 5в) 1 б	1 б
8. Каждое из уравнений реакций (6-8) (по 1 б)	3 б
Итого	20 б

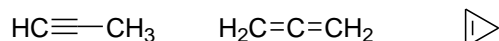
### Задача 11-3. (автор И.В. Трушков)

1) Уравнение сгорания углеводорода

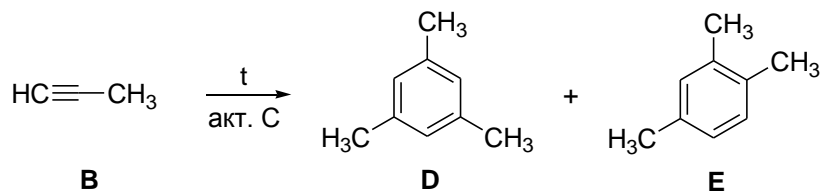


Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, определим количество образовавшегося  $\text{CO}_2$ .  $n = PV/RT = 83,5 \times 9 / (8,31 \times 603) = 0,15$  моль. При сгорании образовалось 0,1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, простейшая формула углеводородов А –  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Поскольку при н.у. А находятся в газовой фазе, молекулярная формула именно  $\text{C}_3\text{H}_4$ .

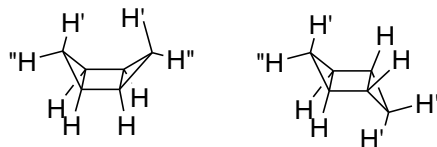
2) Молекулярную формулу  $\text{C}_3\text{H}_4$  могут иметь три изомерных вещества:



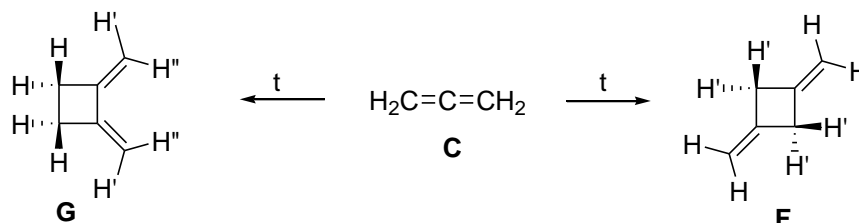
Пропин – стабильное соединение, которое не может давать циклодимеры, т.к. производные циклобутана являются антиароматическими и крайне нестабильными, но, как известно, превращается в смесь 1,3,5-триметил- и 1,2,4-триметилбензола в результате циклотримеризации. 1,3,5-Триметилбензол содержит два типа атомов водорода. Это – соединение Д. Значит, 1,2,4-триметилбензол – соединение Е.



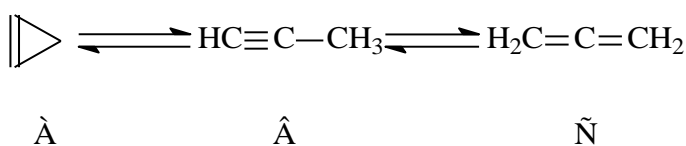
Из двух оставшихся изомеров оба теоретически возможных циклодимеров циклопропена имеют по три типа атомов водорода:



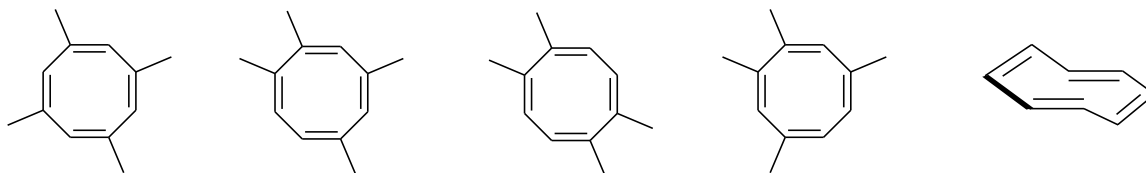
Напротив, один из циклодимеров аллена (пропа-1,2-диена) имеет именно два типа атомов водорода. Следовательно, **С** – аллен, **Г** – 1,3-, а **В** – 1,2-бис(метилен)циклобутан.



Следовательно, **А** – циклопропен.



3) Продукты тетрамеризации алкинов – производные циклооктатетраена. Как и в случае тримеризации, возможно образование нескольких изомеров: 1,3,5,7-, 1,2,4,6, 1,2,5,6- и 1,2,4,7-тетраметилциклооктатетраены. В отличие от циклобутадиена, они не являются антиароматическими, поскольку могут принять неплоскую конформацию.



### Система оценивания.

- |  |      |
|--|------|
| 1. Расчет молекулярной формулы               | 2 б  |
| 2. Структурные формулы семи веществ (по 2 б) | 14 б |

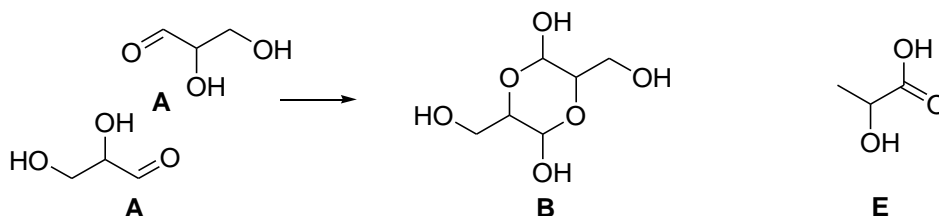
Примечание: если правильно указаны структурные формулы трех соединений  $C_3H_4$ , но неправильно сделаны отнесения, то за правильно отнесенную формулу – 2 балла, за неправильно отнесенную – 1 балл.

3. Четыре структурные формулы (по 1 б)	4 б
Итого	20 б

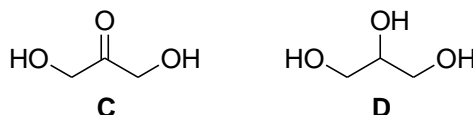
**Задача 11-4. (автор И.В. Трушков)**

- 1) В реакции серебряного зеркала образуется 3,24 г осадка, что соответствует 0,03 моль Ag. Поскольку в этой реакции на 1 моль альдегида выделяется 2 моль Ag, можно сделать вывод, что в реакцию вступает 0,015 моль альдегидной группы, что соответствует  $M_A = 90$  (при наличии одной альдегидной группы). Молекулярная масса RCHO равна  $M_R + 29$ . Тогда  $M_R = 61$ .

На титрование 1,35 г E требуется  $5,7 \times 1,053 = 6$  г раствора NaOH, т.е. 0,6 г или 0,015 моль NaOH. Поскольку E, очевидно, кислота, и  $M_{R'COOH} = 90$ , получаем  $M_{R'} = 45$ . Этой массе соответствует фрагмент  $C_2H_5O$  (а R в альдегиде –  $C_2H_5O_2$ ). Учитывая, что A существует в виде двух энантиомеров, т.е. содержит асимметрический атом углерода, единственным вариантом является  $HOCH_2CH(OH)CHO$  для A и  $CH_3CH(OH)CO_2H$  для E. Таким образом, A – глицириновый альдегид, а E – молочная кислота. Циклический димер B – полуацеталь

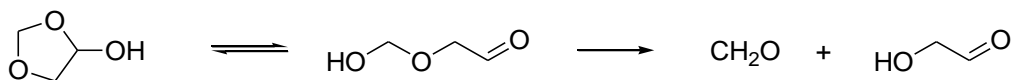


Восстановление A дает глицерин ( $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$ , D). Поскольку изомерное вещество C при восстановлении  $NaBH_4$  или  $H_2/Pd$  также образует глицерин, единственным возможным вариантом является дигидроксиацетон –  $HOCH_2-C(O)-CH_2OH$ .

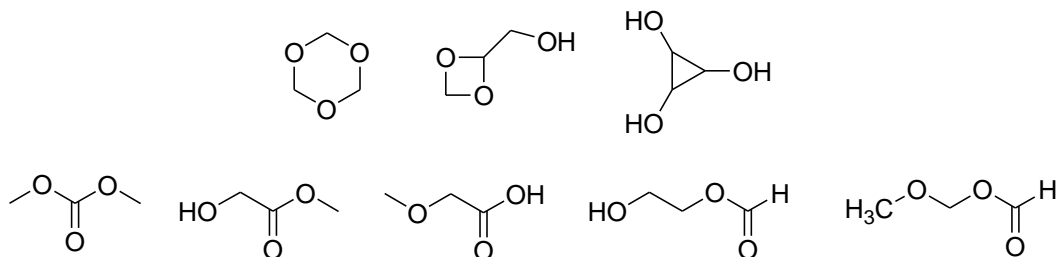


- 2) Итак, молекулярная формула A –  $C_3H_6O_3$ . Соединения с этой формулой имеют одну степень ненасыщенности, т.е. содержат одну двойную связь или один цикл. Поскольку в молекуле имеется 6 неводородных атомов, максимальный размер цикла – 6. Единственный 6-членный цикл без связей O–O – 1,3,5-триоксан (тример

формальдегида, один цикл, три ацетальных фрагмента). Пятичленные циклы должны либо содержать связь О-О, либо группу –ОН и группу –OR у одного атома углерода. Поскольку в открытой форме полуацетала снова будет иметься фрагмент HO-C-OR, такая молекула будет разлагаться.



Среди других циклических структур условию задачи удовлетворяют еще две – 2-(гидроксиметил)-1,3-диоксетан (один цикл, два ацетальных фрагмента, спирт) – и циклопропан-1,2,3-триол (цикл и три спиртовых функции). Из ациклических соединений условиям задачи удовлетворяют метиловый эфир 2-гидроксиуксусной (гликолевой) кислоты (сложный эфир и спирт), 2-метоксиуксусная кислота (кислота + простой эфир), 2-гидроксиэтилформиат (спиртовая, сложноэфирная и альдегидная функции), метоксиметилформиат (простой эфир, сложный эфир, альдегид) и диметилкарбонат (эфир угольной кислоты).



3-Гидроксипропионовая кислота имеет те же функциональные группы, что и молочная кислота. Аналогично, не могут быть использованы остальные изомеры.

### Система оценивания.

1. Расчеты масс остатков R и R' в альдегиде и кислоте (по 1 б). Структурные формулы соединений А-Е (по 2 б)	12 б
2. Структурные формулы 8 изомеров (по 1 б)	8 б
Итого	20 б

### Задача 11-5. (автор Ерёмин В. В.)

1) Реакция *орто*-ксилол  $\rightleftharpoons$  *пара*-ксилол:

$$K_1 = \frac{[пара]}{[орто]} = \frac{N(пара)}{N(орто)} = \frac{6}{5} = 1.20$$

Реакция *мета*-ксилол  $\rightleftharpoons$  *пара*-ксилол:

$$K_2 = \frac{[пара]}{[мета]} = \frac{N(пара)}{N(мета)} = \frac{6}{19} = 0.32$$

2) Больше всего в смеси – самого устойчивого изомера, обладающего наименьшей энергией Гиббса (*мета*-ксилола), а меньше всего – изомера с наибольшей энергией Гиббса (*орто*-ксилола).

3) а) Количества изомеров связаны между собой через константы равновесия:

$$N(орто) = \frac{N(пара)}{K_1}$$

$$N(мета) = \frac{N(пара)}{K_2}$$

Тогда молярные доли изомеров равны:

$$x(пара) = \frac{N(пара)}{N(орто) + N(мета) + N(пара)} = \frac{1}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} + 1} = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2 + K_1 K_2}$$

$$x(мета) = x(пара) \frac{N(мета)}{N(пара)} = \frac{K_1}{K_1 + K_2 + K_1 K_2}$$

$$x(орто) = x(пара) \frac{N(орто)}{N(пара)} = \frac{K_2}{K_1 + K_2 + K_1 K_2}$$

б) Найдём константы равновесия  $K_1$  и  $K_2$  при 700 К.

Запишем уравнение  $\ln K(T) = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$  для двух значений температуры –  $T_1$  и

$T_2$ :

$$\ln K(T_1) = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1},$$

$$\ln K(T_2) = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_2}.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) + \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Для реакции *орто*-ксилол  $\rightleftharpoons$  *пара*-ксилол  $\Delta H_1 = 11.3 - 11.8 = -0.5$  кДж/моль.



$$\ln K_1(700) = \ln 1.2 + \frac{(-500)}{8.314} \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{700} \right) = 0.148$$

$$K_1(700) = 1.16$$

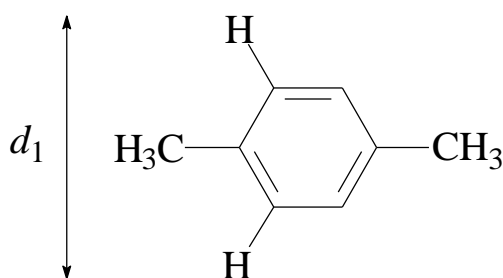
Аналогично, для реакции *мета*-ксилол  $\rightleftharpoons$  *пара*-ксилол  $\Delta H_2 = 11.3 - 10.3 = +1.0$  кДж/моль.

$$\ln K_2(700) = \ln 0.32 + \frac{1000}{8.314} \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{700} \right) = -1.07$$

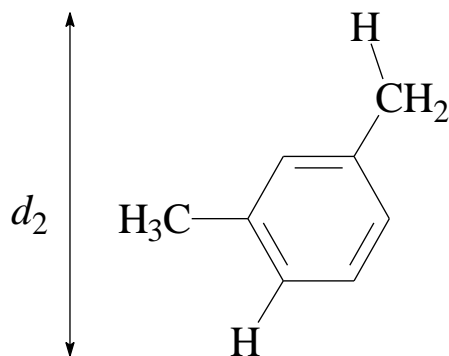
$$K_2(700) = 0.34$$

Подставляя эти константы в формулы п. 3а), находим, что в равновесной смеси при 700 К содержалось 18 % *орто*-ксилола, 61 % *мета*-ксилола и 21 % *пара*-ксилола. Качественные соображения основаны на принципе Ле Шателье. Превращение *орто*-изомера в *пара*-изомер – реакция экзотермическая, а *мета*- в *пара*- – эндотермическая, поэтому при нагревании равновесие *орто-пара* смещается влево, а *мета-пара* – вправо, следовательно доля *орто*-изомера вырастет сильнее всего, доля *пара*-изомера также вырастет, но в меньшей степени, а доля *мета* – уменьшится.

4) Сравним «ширину» молекул *пара*- и *мета*-ксилола:



$$d_1 = 2l_{\text{аром}}(\text{C}-\text{C}) \cdot \sin 60^\circ + 2l(\text{C}-\text{H}) \cdot \sin 60^\circ = (2 \cdot 140 + 2 \cdot 109) \cdot 0.867 = 431 \text{ пм} = 0.431 \text{ нм}.$$



$$d_2 = 2l_{\text{аром}}(\text{C}-\text{C}) \cdot \sin 60^\circ + l(\text{C}-\text{H}) \cdot \sin 60^\circ + l_{\text{пред}}(\text{C}-\text{C}) \cdot \sin 60^\circ + l(\text{C}-\text{H}) \cdot \sin(109.5^\circ/2) = (2 \cdot 140 + 109 + 154) \cdot 0.867 + 109 \cdot 0.817 = 559 \text{ пм} = 0.559 \text{ нм}.$$

Таким образом, диаметр пор должен удовлетворять неравенству:

$$431 \text{ нм} < d < 559 \text{ нм}.$$

Принимается также любая разумная оценка без тригонометрических функций – даже просто с длинами связей.

#### Система оценивания.

1. По 2 балла за каждую константу	4 б
2. За правильный ответ 1 б, за объяснение 2 б	3 б
3. а) За определение мольной доли (по 1 б)	3 б
б) За правильный расчёт	5 б
<i>Примечание: за качественные соображения без расчёта 3 б</i>	
4. За разумную оценку (по 2,5)	5 б
Итого	20 б