

Задание 1.

Смесь нитратов меди и серебра прокалили при 400°C . При этом было получено 7,0 г твердого остатка. Газообразные продукты реакции пропустили в раствор, содержащий избыток гидроксида калия. Объем не поглотившегося газа на выходе составил 280 мл (н.у.). В поглотительном растворе нитрит-ионов обнаружено не было.

1) Определите массу каждой соли в исходной смеси.

2) Напишите уравнения упомянутых реакций.

Приведите необходимые рассуждения и расчеты.

Решение.



Так как в поглотительном растворе нет нитрит-ионов, то при поглощении идет реакция:



Газ на выходе из склянки — кислород.

Пусть в смеси x моль нитрата меди и y моль нитрата серебра.

Тогда массу твердого остатка можно записать как

$$80x + 108y = 7,0$$

Количество кислорода на выходе равно общему количеству O_2 , полученному в двух реакциях, за вычетом количества, поглощенного вместе с NO_2 : NO_2 получено $2x + y$ моль. Он поглотился полностью. В соответствии с реакцией со щелочью, при этом поглотилось и $0,25(2x + y)$ моль кислорода.

Тогда

$$(x/2 + y/2) - 0,25(2x + y) = 0,0125;$$

Отсюда $0,25y = 0,0125$, $y = 0,05$; $x = 0,02$ (из первого уравнения)

(Так как при разложении нитрата меди NO_2 и кислород получаются как раз в нужном соотношении, его можно здесь сразу не учитывать, тогда второе уравнение будет проще).

Масса нитрата серебра: 8,5 г, масса нитрата меди: 3,76 г.

Критерии оценки:

Реакции:

Разложение нитратов 4 балла (по 2 балла за реакцию)

Реакция с КОН 2 балла

Вывод, что остался кислород 2 балла

Составление уравнений 4 балла

Решение, ответ 3 балла

Пересчет в массу 1 балл

Всего 16 баллов

Задание 2.

Смесь двух жидких изомерных углеводородов **A** и **B** ($M_r < 120$) массой 6,56 г взаимодействует с раствором брома, при этом она может присоединить 17,6 г брома.

При полном сжигании такой же массы смеси образуется 10,752 л (н.у.) углекислого газа и 7,2 мл воды. При окислении данной смеси раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты были выделены две двухосновные карбоновые кислоты **B** и **Г** (**Г** имеет неразветвленную углеродную цепь и молекулярную массу на 56 больше, чем молекулярная масса **B**), кетон **Д** и углекислый газ.

1) Определите углеводороды **A** и **B**, изобразите их структурные формулы. Определите вещества **B**, **Г** и **Д**.

2) Определите состав смеси углеводородов **A** и **B** в % по массе.

3) Напишите уравнения упомянутых реакций.

Приведите необходимые рассуждения и расчеты.

Решение.

1) При сжигании образуется 0,48 моль CO_2 и 0,4 моль H_2O , что соответствует $C : H = 0,48 : 0,8$, в целых числах 6 : 10.

Возможная формула углеводородов **A** и **B** — C_6H_{10} . $M_r = 82$, т.е. это истинная формула, иначе будет больше 120.

2) Навеска углеводорода 6,56 г соответствует 0,08 моль. Если это диены или алкины, то каждый должен присоединить 2 моль брома на моль углеводорода, то есть количество брома должно составить 0,16 моль, а оно составляет 0,11 моль. Это позволяет предположить, что только один из углеводородов — диен или алкин, а второй циклоалкен (циклогексен или метилциклопентен).

Рассчитаем их соотношение:

Пусть углеводорода **A**, который присоединяет два моль брома, в смеси x моль, а углеводорода **B**, который присоединяет один моль брома, в смеси y моль. Тогда

$$x + y = 0,08$$

$$2x + y = 0,11$$

отсюда $x = 0,03$ и $y = 0,05$.

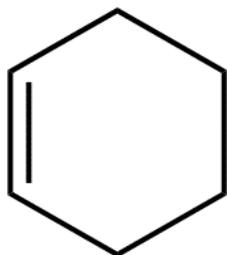
37,5% **A** и 62,5% **B**. Так как углеводороды изомерные, то их соотношение по массе будут таким же, что и по молям.

3) Строение углеводородов можно определить на основе окисления.

Образование CO_2 означает терминальную двойную связь, кетон (ацетон) означает замещенную двойную связь, две двухосновные кислоты, судя по всему щавелевая и адипиновая.

Все вместе предполагает **A**: $CH_2 = CH - CH = C(CH_3)_2$

Б: циклогексен (судя по образованию адипиновой кислоты при окислении с разрывом цепи)



В = щавелевая кислота, **Г** = адипиновая кислота, **Д** = ацетон.

Для полного решения необходимо написать уравнения реакций: горение, присоединение брома к обоим углеводородам и реакции окисления перманганатом калия с разрывом цепи.

Критерии оценки:

- | | |
|--|---|
| 1) брутто-формулы А и Б | 2 балла (при наличии расчета) |
| 2) строение А и Б | 4 балла (2 + 2) |
| 3) соотношение в смеси | 3 балла (при наличии расчета) |
| 4) В , Г и Д | 6 баллов (2 + 2 + 2) |
| 5) реакции горения и присоединение брома | 3 балла (1 + 1 + 1) |
| 6) реакции с $KMnO_4$ | 4 балла (2 + 2 при наличии коэффициентов) |

Всего: 22 балла

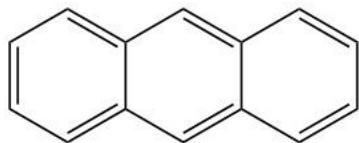
Задание 3.

При действии амальгамы лития на дигалогенпроизводное **А** (содержание галогенов: $\omega(F) = 10.86\%$, $\omega(Br) = 45.71\%$) образуется нестабильное соединение **И**. Если эту реакцию проводят в присутствии антрацена*, то **И** сразу присоединяется к нему, образуя углеводород **К** ($\omega(C) = 94.49\%$, $M_r = 254$), молекула которого имеет ось симметрии третьего порядка**. Соединение **И** существует в свободном состоянии очень короткое время, поэтому в отсутствие антрацена или других молекул, оно образует димер (**Ж**₁) либо тример (**Ж**₂).

Считается также, что **И** образуется в качестве промежуточного продукта в реакции превращения хлорбензола в фенол под действием гидроксида натрия при 360°C и повышенном давлении.

- 1) Определите вещества **А**, **И** и **К**, изобразите их структурные формулы.
- 2) Предложите структурные формулы для **Ж**₁ и **Ж**₂.
- 3) Почему реакция превращения 2,6-диметилхлорбензола в 2,6-диметилфенол под действием NaOH, включающая образование **И**, невозможна?

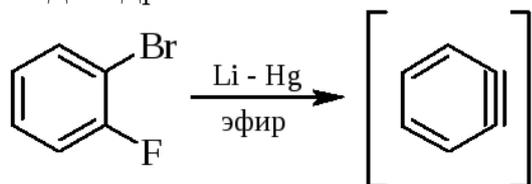
* Антрацен



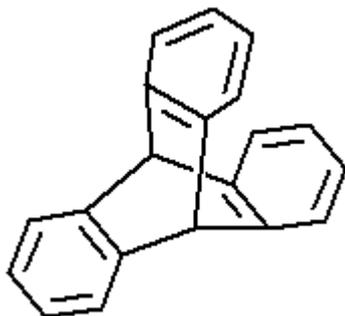
** Молекула имеет ось симметрии третьего порядка, если совмещается сама с собой при повороте на 120° .

Решение.

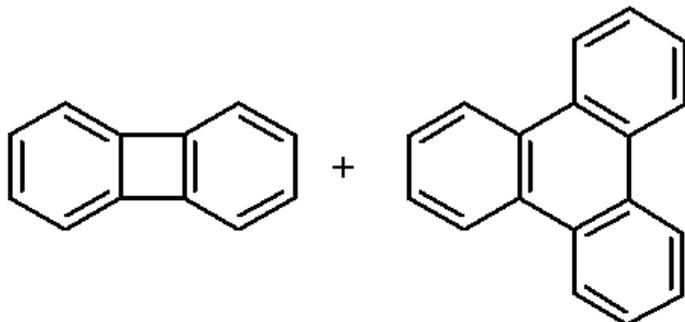
1) Вещество **A** можно представить себе как C_xH_yBrF , на основании содержания любого из галогенов его молекулярная масса составляет 175. Вычтем по одному атому фтора и брома, получим 76 г/моль, что укладывается в 4 атома водорода и 6 атомов углерода. Тогда $A = C_6H_4FBr$, и заместители находятся в *орто*-положении друг к другу, поскольку должно образоваться что-то нестабильное при отщеплении. В реакции с амальгамой лития образуется дегидробензол **I**.



K = триптицен



2) димер и тример дегидробензола **J₁** и **J₂**



3) Реакция превращения 2,6-диметилхлорбензола в 2,6-диметилфенол под действием $NaOH$ не может включать образование дегидробензола, потому что в нужном положении нет атома водорода для отщепления.

Критерии оценки:

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------|
| 1) А | 3 балла (при наличии расчета) |
| I | 3 балла |
| K | 3 балла |
| 2) J ₁ и J ₂ | 6 баллов (3 + 3) |
| 3) ответ на вопрос | 3 балла |

Всего: 18 баллов

Задание 4.

Металл желтого цвета **X** образует два бромида с содержанием металла 71,12% и 45,08% (по массе). Этот металл часто находится в природе в виде простого вещества, его содержание в рудах обычно очень низкое.

Для перевода природного **X** в растворимую форму измельченную руду выдерживают в растворе цианида натрия, через который пропускают кислород. При этом образуется соединение **Y**, содержащее 72,43% металла **X**. Количество металла, извлеченного из руды, определяют несколькими способами. Согласно одному из них, к раствору вещества **Y** прибавляют бром, по окончании реакции избыток брома удаляют кипячением. Затем раствор подкисляют, вносят избыток иодида калия и крахмал, при этом выпадает лимонно-желтый осадок соли металла **X** и выделяется иод, который сразу же титруют тиосульфатом натрия до исчезновения синей окраски крахмала.

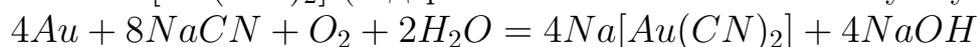
- 1) Определите металл **X** и вещество **Y**.
- 2) Напишите уравнения упомянутых реакций.
- 3) Почему выделившийся иод надо титровать немедленно? Что может произойти, если титрование проведено не сразу?
- 4) При извлечении металла **X** из образца руды было получено 500 мл раствора. После проведения реакции с бромом отобрали 20 мл раствора для титрования. На титрование было израсходовано 9,6 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л. Определите содержание металла **X** в образце руды (в граммах).

Приведите необходимые рассуждения и расчеты.

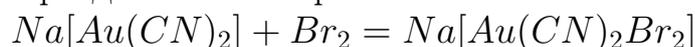
Решение.

Описание металла указывает на золото, бромиды — $AuBr$ и $AuBr_3$ (содержание в них металла соответствует условию), $X = Au$

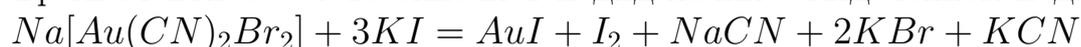
$Y = Na[Au(CN)_2]$ (содержание металла соответствует условию)



При добавлении брома золото окисляется до трехвалентного

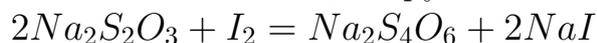


Трехвалентное золото окисляет иодид калия с выделением иода



или в ионной форме (окисление иода и восстановление золота от +3 до +1)
 $Au^{3+} + 3KI = AuI + I_2 + 3K^+$

Выделившийся иод титруется тиосульфатом.



Титровать надо сразу, так как AuI неустойчив, распадается на металл и свободный иод, и дополнительный иод искажает результаты анализа.

Расчет:

Кол-во тиосульфата 0,96 ммоль, кол-во иода 0,48 ммоль, золота 0,48 ммоль.

В исходном образце (пересчет на 500 мл) золота содержится 12 ммоль = 2,364 г.

Критерии оценки:

1) X и Y по 3 балла (при наличии расчета)	всего 6
2) реакции: перевод золота в раствор	3 балла
реакция с бромом	2 балла
реакция выделения иода с восстановлением золота	3 балла
реакция иода с тиосульфатом	1 балл
3) предположение о разложении AuI	3 балла
4) расчет	6 баллов
Всего: 24 балла	