Одиннадцатый класс

#### *Задача 11-1*

Белые порошки солей А, В и С имеют одинаковый качественный состав. Известно, что одним из элементов в их составе является натрий, массовая доля которого в соли А составляет 32,39 %, в соли В — 36,50 %, в соли С — 26,13 %.

При взаимодействии водного раствора AgNO3 с растворами этих солей наблюдаются следующие явления:

* с солью А — выпадает осадок жёлтого цвета *реакция* 1);
* с солью В — белый осадок *реакция* 2), причём нагревание полученной смеси раствора с осадком приводит к его потемнению за счёт образования частиц серебра *реакция* 3);
* с солью С — сразу начинают образовываться частицы серебра *реакция* 4), причём процесс значительно ускоряется при нагревании до 50 °С.

Безводные кислоты, соответствующие солям А (Ан) В (Ви) и С (Си) при 20 °С представляют собой неокрашенные, легкоплавкие, хорошо растворимые в воде твёрдые вещества. При нагревании расплавов кислот Ви и Си образуется газ D с запахом гнилой рыбы *реакции $ и* 6), плотность которого при нормальных условиях составляет 1,518 г/мл.

1. Остановите формулы и напишите названия солей А, В, С и газа D.
2. Приведите структурные формулы и названия кислот Ви и Си-
3. Напишите уравнения реакций 1—6, а также реакций, которые будут протекать при:
   * нагревании соли А *реакция* 7);
   * взаимодействии щелочного раствора (среда NaOH) соли В с HgCl *l)эеакция* 8);
   * взаимодействии водного раствора кислоты Cp с иодом *реакция* 9);
   * взаимодействии газа D с иодоводородом *і)эеакция* 10);
   * взаимодействии газа D с избытком хлора при нагревании *реакция* 11).

#### *Задача 11-2*

Бурое вещество А переменного состава существует только в наноразмерном состоянии (диаметр частиц < 10 им), а также непременно присутствует в живых организмах в виде белковых комплексов, обеспечивающих хранение и межклеточную транспортировку жизненно важного элемента Х.

Вещество А может быть получено в лаборатории при действии избытка водного аммиака на раствор соли В *іqэеакция 1).* Свежеприготовленное вещество А легко растворяется

в серной кислоте с образованием соли В *реакция 2).* Взаимодействие В с ЅО2 даёт растворимую в воде соль С *реакция 3),* которая из водных растворов выделяется в форме кристаллогидрата (массовая доля Х 20,1 %, кристаллизационной воды 45,3 %). Кроме того, В в водном растворе переводит иодид и сульфид ионы в свободные йод *реакция 4)* и cepy *реакция 5).*

Из концентрированных растворов соли В при добавлении насыщенного раствора сульфата калия *реакция 6)* можно выделить светло-фиолетовые кристаллы смешанного сульфата D (массовая доля Х 11,1 %, кристаллизационной воды 42,9 %).

Вещество А в концентрированном растворе щёлочи может быть окислено хлором *реакция 7) с* образованием красно-фиолетового раствора соединения Е, которое можно осадить гидроксидом бария *реакция 8)* в виде соединения F. При обработке 1,37 г F избытком соляной кислоты *l)эеакция 9)* выделяется 179 мл удушливого жёлто-зелёного газа с плотностью 3,17 г/л (н. у.).

### Вопросы:

1. Определите неизвестный элемент Х, ответ обоснуйте;
2. Определите вещества A—F, ответ обоснуйте. Состав D и кристаллогидрата С подтвердите расчётом;
3. Напишите уравнения *pспкqпи 1—9* (в ионной или молекулярной форме);
4. Растворение кристаллов D в воде даёт раствор жёлтого цвета, характерного для водных растворов солей, содержащих элемент Х. Объясните изменение окраски при растворении D (приведите уравнения реакций).
5. Нагревание при 70 °С в течение суток вещества А в 1 М растворе NaOH приводит к образованию жёлтых игольчатых кристаллов соединения G (массовая доля Х 62,9 %), которое широко распространено в природе в форме минерала, названного в честь великого немецкого поэта. Тот же процесс при 100 °С даёт в результате вещество Н красно- коричневого цвета (массовая доля Х 70,0 %), также часто встречающееся в природе в форме различных минералов. Определите состав G и Н.

#### *Задача 11-3*

Для промышленного получения вещества Х в России используются два основных способа.

*Cnoco6 1:* реакция вещества А (85,6 % С, 14,4 % Н по массе) с водой в паровой фазе при 300 °С, катализатор — нанесенная на силикагель фосфорная кислота (стандартная энтальпия



реакции А//° = —43.7 кДж в расчёте на 1 моль вещества А).

*Способ 2:* гидролиз распространённого в природе вещества В (44,5 % С, 6,2 % Н, 49,3 % О) под действием водного раствора серной кислоты при 250 °С под давлением до вещества С (40,0 % С, 6.7 % Н, 53,3 % О; А//° = —26,2 кДж/моль на 1 моль вещества С), затем ферментативное разложение вещества С в подкисленном водном растворе (А//° =

—67,7 кДж/моль на 1 моль вещества С).

Энтальпия образования из элементов при стандартных условиях вещества А АД° = 1,87 кДж/г, вещества В АД° = —5,93 кДж/г, вещества С АД° = —7,07 кДж/г.

* 1. Определите брутто-формулы веществ Х, A—C, напишите их названия. Запишите уравнения упомянутых реакций.
  2. Вычислите стандартную энтальпию образования вещества Х. Приведите расчёты.
  3. Вещество А всегда содержит примесь ближайшего гомолога. Какая основная примесь будет присутствовать в продукте синтеза по методу 1?
  4. Какой из методов более выгоден экономически в России и Европе, если пренебрегать энергетическими затратами, неколичественным выходом и стоимостью катализаторов, а рыночная цена 1 тонны вещества А в России составляет 15 000 рублей, в Европе 1 000 евро; вещества В в России 40 000 рублей, в Европе 600 евро. Подтвердите ответ расчётом.
  5. Ещё один распространённый способ получения вещества Х основан на гидролизе изомера вещества В с образованием на первой стадии того же самого продукта С. Как называется этот изомер? Требуются ли для его гидролиза более жёсткие условия, чем в случае В?

Вещество Х может использоваться в качестве альтернативного экологически чистого топлива (хотя и требует несколько модифицированные версии двигателей).

* 1. При какой цене за тонну использование Х станет экономически выгодно по сравнению с бензином, если себестоимость бензина АИ-95 в России составляет 8 рублей за литр, а теплота сгорания 33 МДж/л? Подтвердите ответ расчётом.

#### *Задача 11-4*

Тетрагидридоалюминат лития (Li[A1H 4], алюмогидрид лития) часто используется в органическом синтезе в качестве эффективного восстановителя самых разнообразных органических соединений. В лабораторной практике это соединение можно получить при взаимодействии безводного хлорида алюминия с гидридом лития в абсолютном (безводном) диэтиловом эфире.

1. Почему получение Li[AlH4] важно осуществлять в безводных условиях? Поясните свой ответ с помощью соответствующего уравнения реакции.
2. Можно ли получить безводный AlCl а) при взаимодействии металлического алюминия с концентрированной соляной кислотой, 6) при взаимодействии металлического алюминия с хлором, в) при прокаливании кристаллогидрата AlCl 6H2O на воздухе? Дайте необходимые пояснения и напишите уравнения упомянутых в пунктах а—в реакций.

На приведенной ниже схеме превращений соединения I—VII получены с помощью восстановления алюмогидридом лития соединений A—3, принадлежащих к восьми различным классам органических соединений.

I II **III** IV

# Li[AlЩ]

Li[AlЩ]

## AgNO2

(C 2H5 2

# Li[AlЩ]

KCN ДМФА

Li[AlЩ]

F C—Cg



O—OH

R 2 2

## Н C—CH CII2

Li[AlЩ]

### CH2Йl2

H 2 4 води.

# Li[AlЩ]

2H ОН

H 2 4 ко

# Li[AlЩ]

## CHзNH2

### Примечание: R = C,H,CO—; ДМФА — диметилформамид (растворитель)

1. Напишите структурные формулы органических соединений A—3 и I—VII.
2. Напишите уравнение реакции (со всеми продуктами и стехиометрическими коэффициентами) окисления пропена перманганатом калия в сернокислой среде (получение соединения Е).

#### *Задача 11-5*

**Равновесие изомеризации**

В реакции изомеризации, протекающей в газовой фазе, участвуют три изомера А, В и С. При некоторой температуре *Т* в системе устанавливается равновесие:

А В



Реакциям А m В, А ж С и В ж С соответствуют константы равновесия *К , Кz* и АЗ. Вопросы:

* 1. Выразите константы равновесия *К , Кz* и *К* через равновесные мольные доли

изомеров, содержащихся в смеси.

* 1. Сколько из этих констант равновесия (одна, две или три) необходимо для расчёта состава равновесной смеси в указанной системе? Объясните свой ответ.
  2. Выведите формулы для расчёта равновесных мольных долей изомеров А, В и С в смеси через константы равновесия.
  3. Изомер А нагревали при температуре 500 К до достижения равновесия. Выход изомера В составил 28 %, а изомера С 56 %. Рассчитайте значения констант Ai *Кz* и *К .*
  4. При 600 К стандартные энергии Fиббса образования трёх изомерных веществ А, В

и С — н-пентана, изопентана (2-метилбутана) и неопентана (2,2-диметилпропана) равны 141, 138 и 145 кДж/моль соответственно. Рассчитайте значения констант равновесия Ai *Kz п К* и мольные доли изомерных пентанов в равновесной смеси.

Необходимые знания.

Стандартная энергия Гиббса образования вещества — изменение энергии Гиббса для реакции образования данного вещества из простых веществ при стандартных условиях. Обозначается АД° (индекс *f* обозначает «formation» (образования), значок ° обозначает стандартные условия).

AG°

*kG° = —R-T-ln К,* или *К ——е ят*

Л = 8.314 Дж/(моль -К)