

ВОПРОСЫ ПО ХИМИИ 2 ЭТАП

Вариант 1

ОТВЕТЫ

Задача 1

Соль А окрашивает пламя в желтый цвет, а при нагревании ее с концентрированной серной кислотой отгоняется жидкость, в которой растворяется медь с выделением бурого газа. Соли В и С содержат одинаковый катион. При нагревании соли В наблюдается явление, напоминающее извержение вулкана с выделением бесцветного малоактивного газа. Соль С, взаимодействуя с раствором нитрата серебра, дает белый творожистый осадок. Какие вещества зашифрованы под буквами А, В и С. Напишите уравнения реакций, упомянутых в задании.

Ответ:

А – NaNO_3 , В – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, С – NH_4Cl (3 балла)

$\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{HNO}_3 + \text{NaHSO}_4$ (2 балла)

$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (2 балла)

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (2 балла)

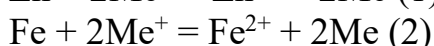
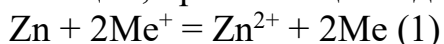
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$ (1 балл)

Задача 2

В два раствора соли одновалентного металла одинаковой концентрации поместили цинковую и железную пластинки. Когда пластинки вынули, масса цинковой пластинки увеличилась на 15,1 г, а масса железной пластинки – на 8 г. Определите, соль какого металла находилась в исходном растворе, если взаимодействие цинковой пластинки с раствором соли протекало в два раза быстрее, чем взаимодействие железной пластинки? Ответ подтвердите расчетами.

Ответ:

Реакции, протекающие в двух растворах:



Поскольку концентрации солей неизвестного металла были одинаковые, а реакция в растворе с цинковой пластинкой протекала вдвое быстрее, можем обозначить количество прореагировавшей соли металла в реакции (2) за Х,

а в реакции (1) – за $2X$. Тогда изменение массы железной пластинки будет равно:

$X \cdot M - 0,5X \cdot 56 = 8$, где M – молярная масса неизвестного металла, а изменение массы цинковой пластинки будет равно:

$$2X \cdot M - 65X = 15,1$$

Разделив второе уравнение на первое, получаем:

$$2M - 65/M - 28 = 15,1/8, \text{ откуда } M = 108$$

Молярная масса 108 г/моль соответствует одновалентному металлу – серебру.

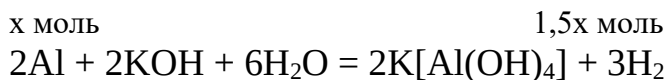
Задача 3

Имеются две одинаковые по мольному составу порции смеси Al, Mg, Fe, Zn, каждая массой 7,08 г. Одну порцию растворили в соляной кислоте и получили 3,584 л (н.у.) газа, другую – в растворе щелочи и получили 2,016 л (н.у.) газа. Известно, что в обеих смесях на один атом алюминия приходится три атома цинка. Найдите массы металлов в смеси.

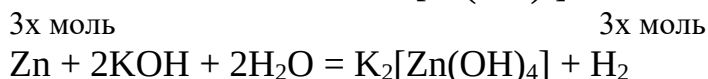
Ответ:

Уравнения реакций со щелочью

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{22,4} = \frac{2,016}{22,4} = 0,09 \text{ моль}$$



1 балл



1 балл

$$n(H_2) = 0,09 \text{ моль.}$$

$$4,5x = 0,09, x = 0,02.$$

$$n(Al) = 0,02 \text{ моль,}$$

$$n(Zn) = 0,06 \text{ моль.}$$

1 балл

$$m(Al) = n(Al) \cdot M(Al) = 0,02 \text{ моль} \cdot 27 \text{ г/моль} = 0,54 \text{ г;}$$

$$m(Zn) = n(Zn) \cdot M(Zn) = 0,06 \text{ моль} \cdot 65 \text{ г/моль} = 3,90 \text{ г;}$$

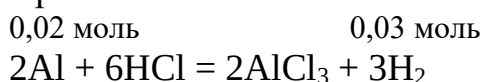
$$m(Al) + m(Zn) = 0,54 \text{ г} + 3,90 \text{ г} = 4,44 \text{ г.}$$

Следовательно,

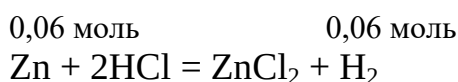
$$m(Mg) + m(Fe) = 7,08 \text{ г} - 4,44 \text{ г} = 2,64 \text{ г.}$$

1 балл

Уравнения с кислотой:



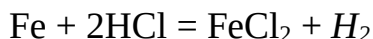
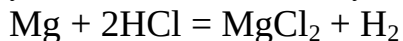
0,5 балла



0,5 балла

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{22,4} = \frac{3,584}{22,4} = 0,16 \text{ моль},$$

1 балл


$$y + z = 0,07$$
$$y = 0,04, z = 0,03$$
$$n(\text{Fe}) = 0,03 \text{ моль.}$$

2 балла

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) = 0,03 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 1,68 \text{ г.}$$

1 балл

Для определения возраста органических останков применяется метод радиоуглеродного датирования, основанный на определении содержания в материале радиоактивного изотопа углерода ^{14}C .

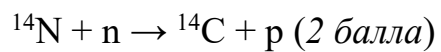
с ядрами атмосферного азота под действием космических лучей. Взаимодействуя с кислородом, ^{14}C переходит в углекислый газ, который поглощается растениями в процессе фотосинтеза, а затем усваивается животными, поедающими растения. Количество поглощаемого и выделяемого ^{14}C в процессе жизнедеятельности организма остается постоянным.

После смерти животное или растение прекращает обмен углеродом с окружающей средой, и количество ^{14}C начинает уменьшаться в результате его распада до ^{14}N . Период полураспада ^{14}C равен 5360 годам. Измеряя количество ^{14}C в палеонтологическом материале и сравнивая его с количеством ^{14}C

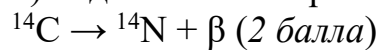
В современных организмах, ученые рассчитывают возраст останков.

1. Запишите уравнения ядерной реакции образования ^{14}C и его радиоактивного распада.
2. Вычислите возраст остатков шерстистого мамонта (*Mammuthus primigenius* Blum.), найденных археологической экспедицией в Сибири, если ученые определили, что в найденных остатках количество ^{14}C составляет 6,25 % от его исходного количества в живом организме.

а) Реакция образования радиоактивного изотопа ^{14}C :



б) Радиоактивный распад ^{14}C :



в) Расчет возраста мамонта:

$$0,0625 = (1/2)^n$$

$$n = 4 \text{ (2 балла)}$$

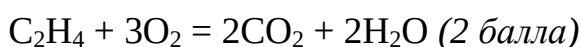
Возраст мамонта: $5360 \cdot 4 = 21440$ лет. (4 балла) Возможен иной метод подсчета, не искажающий смысла задания.

Задача 5

Какое количество (в литрах) этилена (при 40.0°C и 730 мм рт. ст.) нужно сжечь, чтобы нагреть 3.145 кг воды от 23.0 до 87.0 °C? Теплоты образования этилена, углекислого газа и воды равны 52,3, -393.5 и -285.8 кДж/моль, теплоёмкость воды составляет 75.31 Дж/(моль·К).

Ответ:

Уравнение сгорания этилена:



По закону Гесса тепловой эффект реакции равен:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = 2\Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 2\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_4) = 2 \times (-393,5) + 2 \times (-285,8) - 52,3 = -1410,9 \text{ кДж/моль}, Q = 1410,9 \text{ кДж/моль}$$

Количество воды, которое необходимо нагреть:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M} = \frac{3145}{18} = 174,7 \text{ моль (2 балла)}$$

Количество теплоты, которое необходимо для нагрева:

$$Q_{\text{нагрева}} = nC(T_2 - T_1) = 174,7 \times 75,31 \times (360 - 296) = 842 \text{ кДж (2 балла)}$$

Количество пропена, которое необходимо нагреть (по УХР, по пропорции):

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{Q_{\text{нагрева}}}{Q_{\text{р-ции}}} = \frac{842}{1410,9} = 0,6 \text{ моль (2 балла)}$$

Найдем объем этилена (по уравнению состояния идеального газа, Менделеева-Клапейрона): $pV = nRT$

$$p \text{ (в Па)} = 101,3 \text{ кПа} \times \frac{710 \text{ мм. рт. ст}}{760 \text{ мм. рт. ст}} = 94,6 \text{ кПа}$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{nRT}{p} = \frac{0,6 \times 8,31 \times (273 + 40)}{94,6} = 16,5 \text{ л (2 балла)}$$

Задача 6

Реакция разложения спазмолитина в растворе является реакцией первого порядка. Период полупревращения спазмолитина при 25°C равен 104 ч. Определите за какое время спазмолитин распадется на 83%, если начальная концентрация его равна 1,3 моль/л.

Ответ:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \text{ следовательно } k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,69}{104} = 0,00663 \text{ ч}^{-1} \text{ (2 балла)}$$

$$\ln \frac{C^0}{C} = k\tau \text{ (2 балла)}$$

$$C^0 = 1,3 \text{ моль, тогда } C = 0,17 \times C^0 = 0,17 \times 1,3 = 0,221 \text{ моль/л (2 балла)}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C^0}{C} = \frac{1}{0,00663} \ln \frac{1,3}{0,221} = 267 \text{ ч (4 балла)}$$

Задания с развернутым ответом

Задача 7

В 1940-х годах Фрэнк Бергер работал в британской фармацевтической компании и занимался поиском консерванта для пенициллина. Однажды он заметил, что соединение под названием мефенезин успокаивает лабораторных грызунов, не оказывая на них седативного действия. Впоследствии Бергер сослался на этот «транквилизирующий» эффект в теперь уже исторической статье, опубликованной в 1946 году. Однако существовало три основных недостатка использования мефенезина в качестве транквилизатора: очень короткая продолжительность действия, низкий терапевтический индекс и слабая активность. В мае 1950 года было получено химически родственное соединение, вещество **F**, которое было лишено этих недостатков. Поступивший в продажу в 1955 году препарат быстро стал первым психотропным препаратом-блокбастером в истории Америки. С тех пор он продавался под более чем 100 торговыми наименованиями. Производство

В России вещество **Г** было получено из соединения **В** по методу, приведенному на схеме. В США применялся немного иной подход – вещество **Е** последовательно обрабатывали сначала фосгеном, а затем бесцветным газом с резким характерным запахом, который относится к числу важнейших продуктов химической промышленности.

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{\text{BF}_3, \text{ТГФ}} \text{A} \xrightarrow[\text{2. Et}_3\text{N}]{\begin{array}{c} \text{1. оксалил} \\ \text{хлорид} \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2 \end{array}} \text{B} \xrightarrow[\text{2. H}_2\text{SO}_4 (15\%)]{\text{1. NaOH, H}_2\text{O}} \text{C} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{D} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{O (36\%)}]{\begin{array}{c} \text{NaOH} \\ \text{CH}_3\text{OH} \end{array}} \text{E} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2} \text{F}$$

CCCC(=O)O $\xrightarrow{\text{BF}_3, \text{ТГФ}}$ CCCCO $\xrightarrow[\text{2. Et}_3\text{N}]{\text{1. оксалил хлорид CH}_2\text{Cl}_2}$ CCCC=O $\xrightarrow[\text{2. H}_2\text{SO}_4 (15\%)]{\text{1. NaOH, H}_2\text{O}}$ CCCC=CC=O $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{H}_2, \text{Ni}}$ CCCC=CC=O

A (1 балл) **B (1 балл)** **C (1 балл)**

CCCC=CC=O $\xrightarrow{\text{NaOH, CH}_3\text{OH, CH}_2\text{O (36\%)}}$ CCCC(C)(CO)CO $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2}$ CCCC(C)(COC(=O)N)COC(=O)N

D (1 балл) **E (1 балл)** **F (1 балл)**

Альтернативный путь:

CCCC(C)(CO)CO $\xrightarrow[\text{(1 балл)}]{\text{2 COCl}_2}$ CCCC(C)(COC(=O)Cl)COC(=O)Cl $\xrightarrow[\text{(1 балл)}]{\text{4 NH}_3}$ CCCC(C)(COC(=O)N)COC(=O)N

E (1 балл) **F**

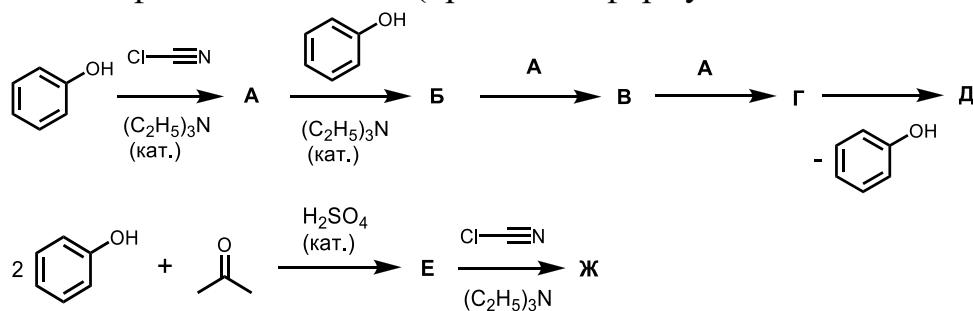
Альтернативный путь: по 1 баллу за правильные формулы фосгена, аммиака и промежуточного продукта (3 балла)

В первой четверти 19 в два выдающихся немецких химика – Ф. Вёлер и Ю.

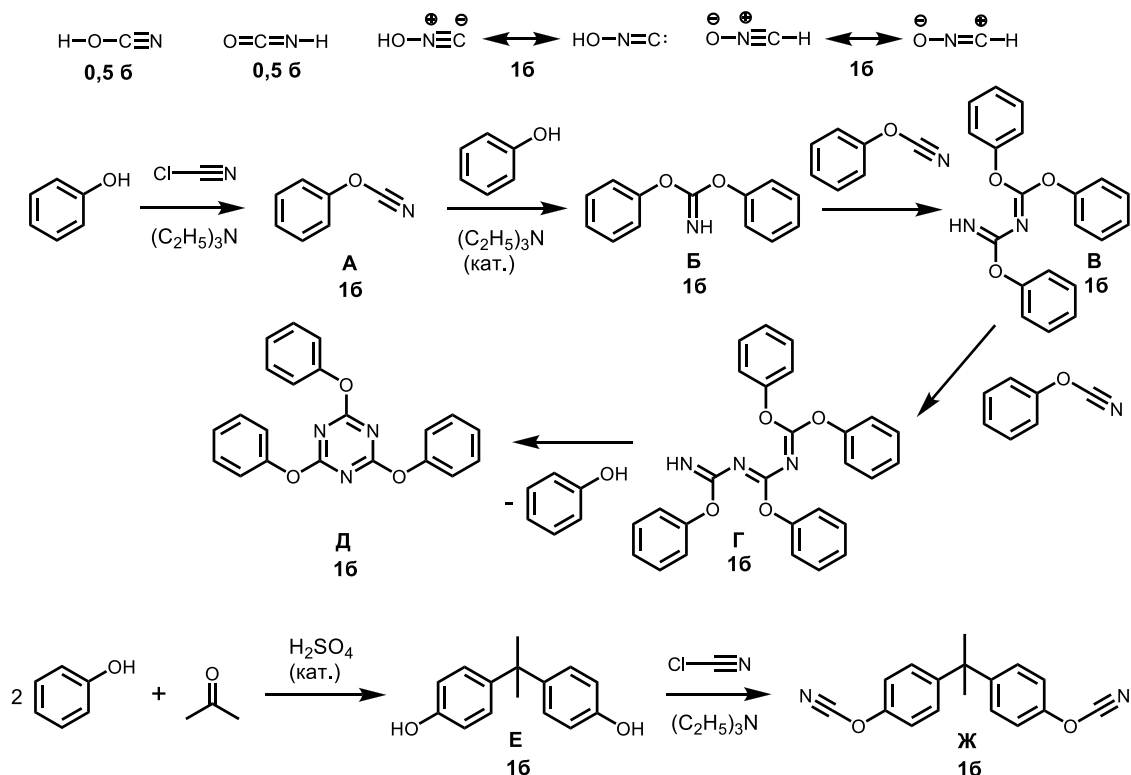
Либих изучая соли, соответственно, циановой и гремучей кислот – цианат и фульминат серебра, обнаружили, что при явном различии свойств (цианат серебра достаточно устойчив, в то время как фульминат легко детонирует и крайне опасен) они обладают одним и тем же составом. Поначалу Ю. Либих даже обвинял Ф. Вёлера в неточности его данных. Спектральных методов исследования химических соединений на тот момент не существовало. Когда сомнения в точности анализа, проведённого обоими великими химиками, отпали не менее выдающийся шведский учёный Й.Я. Берцеллиус ввёл в химию термин «изомерия». Позднее было выяснено, что свободная циановая кислота существует преимущественно в виде своего таутомера – изоциановой кислоты, представляющего собой более слабую кислоту. Первоначально для гремучей кислоты Д.У. Нефом была предложена формула оксима монооксида углерода, которая сейчас соответствует изофульминовой кислоте. Сама же гремучая (фульминовая) кислота, как было показано, представляет собой нитрилоксид муравьиной кислоты.

Запишите структурные формулы Льюиса всех перечисленных изомеров состава CHNO , указав при необходимости формальные заряды на атомах.

Органические производные циановой кислоты используются для получения цианатэфирных смол и на их основе – термостойких композитных материалов. Простейшие арилцианаты, например, фенилцианат (**А**), могут быть получены взаимодействием хлорциана с фенолом в присутствии триэтиламина в качестве основания. В избытке фенола происходит образование имидокарбоната **Б**, который далее может последовательно реагировать ещё с двумя молекулами фенилцианата с образованием тримера фенилизоцианата **Д** – производного шестичленного гетероцикла, симметричного триазина. Данный процесс лежит в основе получения сшитых полимеров на основе бисцианатов, например, дицианата бисфенола **А**. Расшифруйте схему получения и тримеризации фенилцианата и схему получения мономера на основе фенола и ацетона (приведите формулы соединений **А** – **Ж**).



Ответ:



Правильные структуры А-Ж (7 баллов)

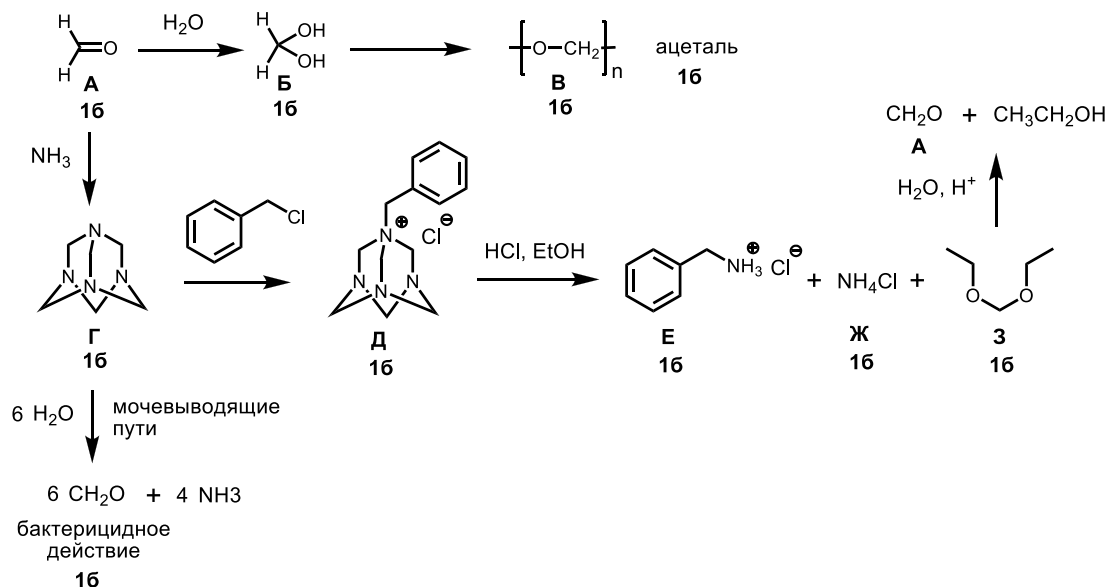
Схема получения и тримеризации фенилцианата (3 балла)

Задача 9

Молекулу А называют космической органической молекулой, поскольку это наиболее распространённое и первое обнаруженное в межзвёздном пространстве органическое соединение. При растворении этого соединения в воде образуется производное Б. При концентрировании раствора Б или при длительном стоянии выпадает белый осадок В, который при нагревании даёт газ А. Раствор Б, стабилизированный метанолом, используется для сохранения биологических препаратов. При взаимодействии соединения А с аммиаком протекает экзотермичная реакция, приводящая к белому кристаллическому веществу Г, молекулы которого имеют алмазоподобное строение, причём при образовании одной молекулы Г расходуется 6 молекул А выделяется 6 молекул воды. При действии бензилхлорида на раствор Г в хлороформе в осадок выпадает белое кристаллическое вещество Д. Обработка кристаллов Д в спиртовом растворе концентрированной соляной кислотой при нагревании приводит к органической соли Е, неорганической соли Ж и летучей жидкости

З состава $C_5H_{12}O_2$. Данная жидкость при гидролизе превращается в первую и главную космическую органическую молекулу А. Расшифруйте все описанные превращения, изобразив формулы А – З. Какая функциональная группа присутствует в соединении В? Вещество Г используется для лечения инфекций мочевыводящих путей, предложите механизм его действия.

Ответ:

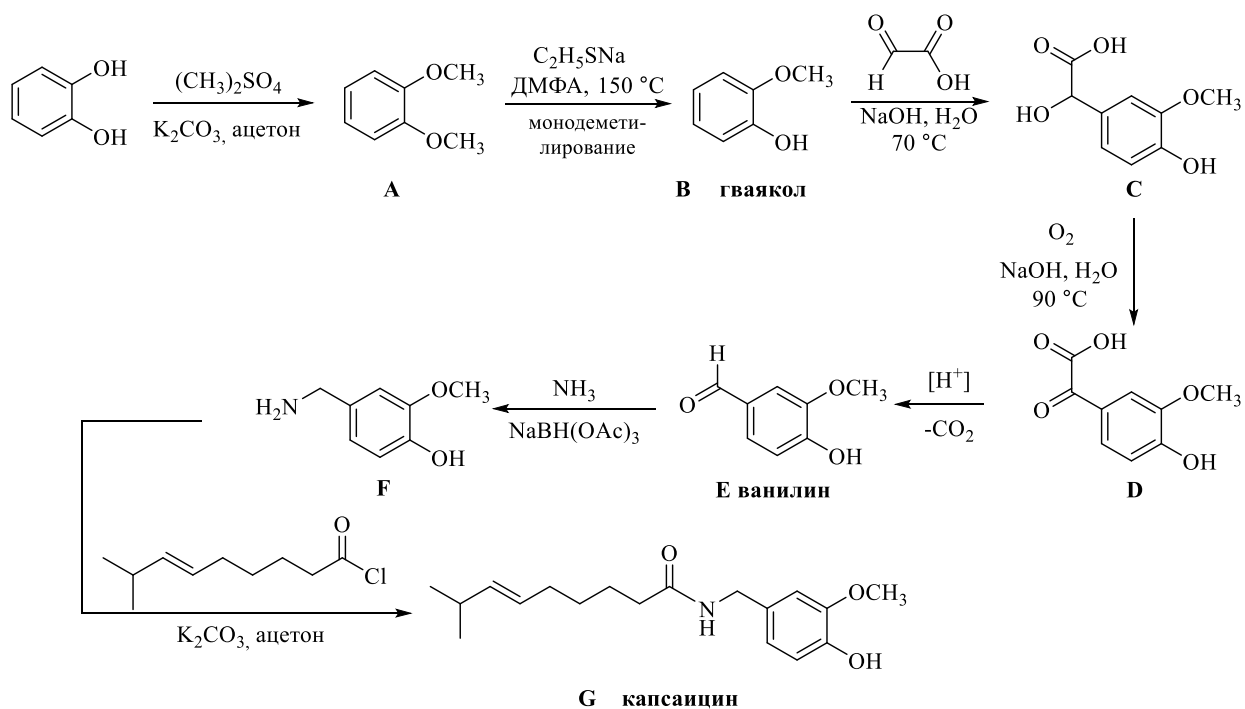
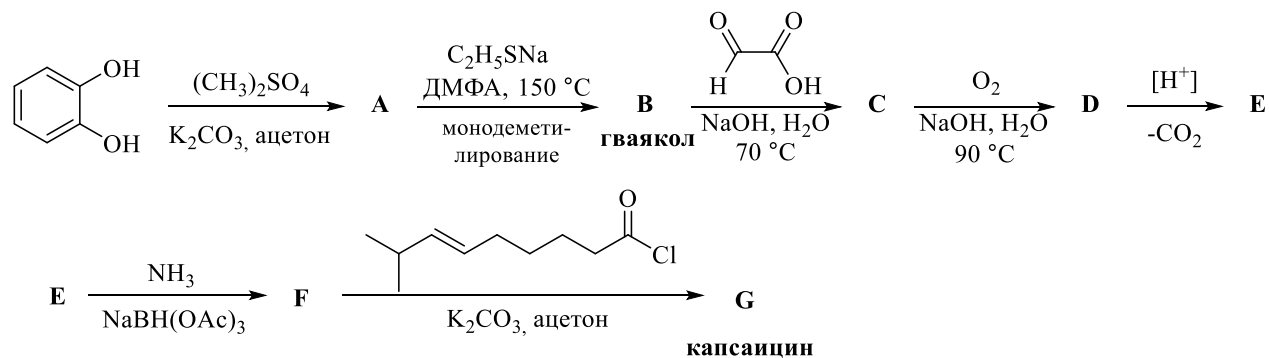


Задача 10

До 1996 года веществу Е принадлежал рекорд чувствительности в Книге рекордов Гиннеса – его присутствие в воздухе можно обнаружить при концентрации 2×10^{-8} мг в литре. Благодаря аромату соединение Е используется в парфюмерии в качестве базовой ноты. Тривиальное название вещества Е связано с растением, которое нашло широкое применение в изготовлении кондитерских изделий, однако добывать Е из этого растения не целесообразно – оно составляет лишь 2 % сухого веса семян и находится в смеси с иными ароматными веществами, в том числе гелиотропином. Сейчас вещество Е производят из нефтехимического сырья – гваякола, соединения с «дымным» запахом. Схема образования соединения Е приведена ниже. Любопытно, что фрагмент Е можно найти в капсаицине – алкалоиде, содержащимся в различных видах стручкового перца. Жгучесть капсаицина оценивается в 16 000 000 единиц по шкале Сковилла (третье место среди всех жгучих соединений), а его переносимость человеком составляет 0.004 мг/л. Получить капсаицин из соединения Е можно в две стадии.

Напишите структурные формулы соединений А–Е; обратите внимание, что соединение С является конечным продуктом метаболизма адреналина и норадреналина. Приведите тривиальное название соединения Е. Напишите

структурные формулы соединений **F** и **G**.



Правильные структуры **A-G** (7 баллов)

Тривиальное название **E** (1 балл)

Структурные формулы **F** и **G** (2 балла)