

### Решения и критерии

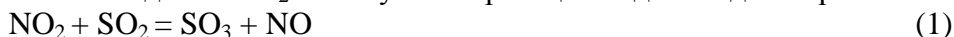
#### Задача 1

В замкнутый сосуд объемом 8 л, содержащий 128 г оксида серы(IV), ввели сначала 25,6 г кислорода, а затем 23 г оксида азота(IV). Во сколько раз изменится давление в сосуде по сравнению с первоначальным (до введения кислорода) по окончании всех возможных реакций? Объемом негазообразных продуктов пренебречь. Температуру в сосуде считать постоянной и равной 0°C. Напишите уравнения реакций.

#### Решение

Оксид серы (IV) не взаимодействует с кислородом без катализатора. В промышленности при производстве серной кислоты эту реакцию проводят в присутствии оксида ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, однако в нашем случае катализатора нет, поэтому до введения NO<sub>2</sub> реакция не начинается.

После введения NO<sub>2</sub> он вступает в реакцию с диоксидом серы:



Далее NO окисляется кислородом:



и снова может взаимодействовать с диоксидом серы.

Суммарную реакцию можно записать следующим образом:



Таким образом, происходит окисление диоксида серы в триоксид серы, и пока в системе есть SO<sub>2</sub> и кислород, NO<sub>2</sub> в реакции не расходуется, а служит катализатором.

Этот процесс лежит в основе нитрозного способа производства серной кислоты.

В нашем случае количества компонентов следующие:

$$\text{SO}_2 : 128/64 = 2 \text{ моль}$$

$$\text{O}_2 : 25,6/32 = 0,8 \text{ моль}$$

$$\text{NO}_2 : 23/46 = 0,5 \text{ моль}$$

По отношению к суммарной реакции кислород находится в недостатке. Реакция прекратится, когда он весь израсходуется, при этом в системе будет находиться 1,6 моль SO<sub>3</sub> и останется 0,4 моль SO<sub>2</sub>.

Оставшийся диоксид серы вступит в реакцию (1), при этом он полностью перейдет в триоксид, получится 0,4 моль NO, а 0,1 моль NO<sub>2</sub> останется в избытке.

Таким образом, состав смеси по окончании реакций:

$$1,6 + 0,4 = 2,0 \text{ моль SO}_3, 0,1 \text{ моль NO}_2 \text{ и } 0,4 \text{ моль NO.}$$

При расчете давления мы не будем учитывать триоксид серы, так как при 0°C он находится в твердом состоянии. Суммарное количество газов составляет 0,5 моль, а в самом начале оно было 2,0 моль. Так как давление  $P = nRT$  пропорционально количеству молей газа, то оно составит  $0,5 / 2 = 0,25$  от исходного давления, т.е. давление уменьшится в 4 раза.

#### Максимальная оценка за задачу 12 баллов

Дополнительно можно вспомнить, что NO<sub>2</sub> находится в равновесии со своим димером N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, причем при охлаждении равновесие сдвигается в сторону димера. Поэтому с достаточной точностью можно сказать, что при 0°C количество вещества в смеси составит 0,4 моль NO + 0,05 моль N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, т.е. всего 0,45 моль, и следовательно давление будет равно 0,225 от исходного (уменьшится в 4,44 раза).

За учет димеризации дополнительные 2 балла

### Задача 2

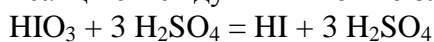
Одноосновная кислота **A** содержит в своем составе галоген. На нейтрализацию 1,76 г этой кислоты требуется 10 мл раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л. Кислота **B** неустойчива в свободном состоянии и разлагается с выделением газа с плотностью по водороду 32. При смешении водных растворов кислоты **A** и кислоты **B** они сразу же взаимодействуют с образованием кислот **B** и **Г**. На нейтрализацию 1,28 г кислоты **B** требуется 10 мл раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л. Если при смешении растворов **A** и **B** прибавить несколько капель раствора крахмала, через несколько минут появляется синее окрашивание. Что представляют собой упомянутые вещества? Напишите уравнения реакций. Объясните появление синего окрашивания.

### Решение

Так как известно, что кислота **A** — одноосновная, можно сразу посчитать ее молярную массу. На нейтрализацию 1,76 г кислоты идет 0,01 моль щелочи, т.е. молярная масса кислоты 176 г/моль. Судя по синему окрашиванию с крахмалом, она содержит йод, т.е. это  $\text{HIO}_3$ .

Кислота **B** — очевидно  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

Реакцию между ними можно записать следующим образом:



Следовательно **B** и **Г** — это йодистоводородная и серная кислота.

Так как по данным о нейтрализации молярная масса кислоты **B** = 128 г/моль, значит **B** — это HI, а **Г** — серная кислота.

Синее окрашивание с крахмалом дает молекулярный йод (именно  $\text{I}_2$ , но не йодид- или йодат-ионы!).

Требуется выяснить, откуда же в системе взялся молекулярный йод. Дело в том, что в присутствии окислителей HI очень легко окисляется с образованием  $\text{I}_2$ .

В данном случае окислителем может служить  $\text{HIO}_3$ , которая еще остается в тот момент, когда некоторое количество HI уже образовалось.

Тогда они могут взаимодействовать по уравнению:  $\text{HIO}_3 + 5 \text{HI} = 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Так как по условию окрашивание появляется только через несколько минут, можно предположить, что окислителем является кислород воздуха, тогда реакция идет по уравнению:  $4 \text{HI} + \text{O}_2 = 2 \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

**Максимальная оценка за задачу 12 баллов**

**Задача 3**

Вещество **A**, содержащее в молекуле 2 атома брома, взаимодействует с избытком водного раствора KOH с образованием вещества **B** с брутто-формулой C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O. При обработке **A** избытком спиртового раствора KOH при нагревании образуется вещество **C**, которое взаимодействует с водой в присутствии солей ртути с образованием вещества **D** — изомера **B**. При выдерживании **C** при 600°C в присутствии древесного угля можно выделить два изомерных продукта **E** и **F** с брутто-формулой C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>. Оба продукта вступают в реакцию бромирования как на свету, так и в присутствии бромида железа, причем в обоих случаях вещество **E** образует только одно монобромпроизводное, а вещество **F** — три монобромпроизводных. Определите вещества **A–F**. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

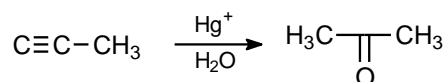
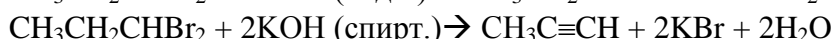
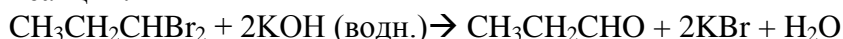
**Решение**

Сначала расшифруем все вещества:

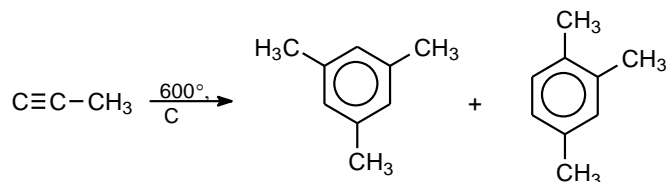
**A** = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHBr<sub>2</sub>, **B** = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO пропионовый альдегид, **C** = CH<sub>3</sub>C≡CH пропин, **D** = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO ацетон, **E** = 1,3,5-триметилбензол, **F** = 1,2,4-триметилбензол.

Так как в реакции Кучерова все алкины, кроме ацетилена, образуют кетоны (а не альдегиды в результате присоединения по правилу Марковникова), вещество **D** — кетон, а **B** — альдегид. Альдегид может получиться при гидролизе дибромидов только если оба атома брома находятся у концевого атома углерода, и таким образом мы расшифровали вещество **A**.

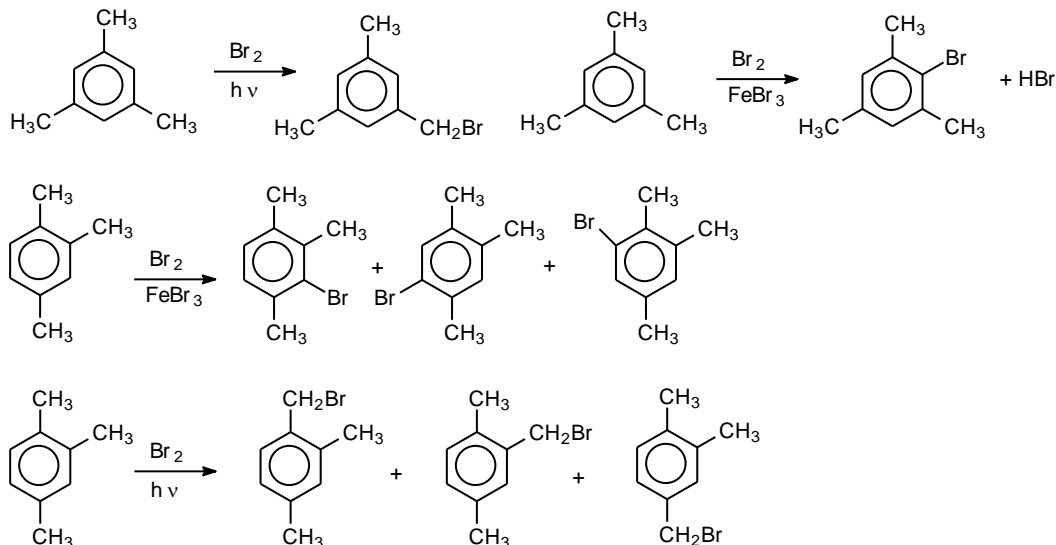
Реакции:



Вещества, которые образуются при тримеризации пропина, являются результатом разного расположения молекул при тримеризации.



Чтобы различить **E** и **F**, следует рассмотреть реакции бромирования. Очевидно, что симметричный продукт — это **E**.



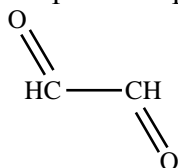
**Максимальная оценка за задачу 16 баллов**

#### Задача 4

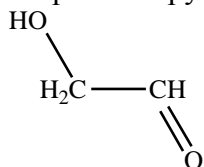
Пары этиленгликоля массой 37,2 г смешали с кислородом и пропустили при нагревании над серебряным катализатором. Этиленгликоль прореагировал полностью, при этом было получено два органических вещества, молярные массы которых относятся как 15 : 14,5, и диоксид углерода. Смесь органических продуктов, охлажденная до комнатной температуры, вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра с образованием 194,4 г металлического серебра. Газообразный диоксид углерода при пропускании в раствор, содержащий избыток гидроксида кальция, образует 20,0 г осадка. Определите продукты окисления этиленгликоля и их количества (в молях).

#### Решение

Определим продукты окисления этиленгликоля. Одним из них очевидно является глиоксаль (щавелевый альдегид)  $\text{CHOCHO}$ , образующийся при окислении обеих спиртовых групп до альдегидных.



По соотношению молярных масс можно заключить, что второй продукт — это гликолевый альдегид,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$ , который получается при окислении только одной спиртовой группы.



Молярные массы:  $60 : 58 = 15 : 14,5$ .

Рассчитаем теперь количество продуктов:

Количество вещества этиленгликоля 0,6 моль

Судя по образованию 20,0 г осадка  $\text{CaCO}_3$  при пропускании в известковую воду, было получено 0,2 моль диоксида углерода. На образование этого количества  $\text{CO}_2$  израсходовался 0,1 моль этиленгликоля:  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + 2,5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

На два других продукта потребовалось  $0,6 - 0,1 = 0,5$  моль  $\text{CO}_2$ .

В реакции серебряного зеркала с глиоксалем, содержащим две альдегидных группы, выделяется 4 моль  $\text{Ag}$  на 1 моль исходного вещества.

В случае гликолевого альдегида (одна альдегидная группа) получается 2 моль  $\text{Ag}$  на 1 моль исходного вещества.

Всего было получено 1,8 моль серебра.

Пусть в смеси  $x$  моль  $\text{CHOCHO}$  и  $y$  моль  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$ , тогда

$$x + y = 0,5$$

$$4x + 2y = 1,8$$

$$\text{Отсюда } x = 0,4, y = 0,1$$

Таким образом, количества продуктов:  $\text{CO}_2$  — 0,2 моль,  $\text{CHOCHO}$  — 0,4 моль,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$  — 0,1 моль.

**Максимальная оценка за задачу 12 баллов**