ЗАДАЧА 1 (10 класс). Смесь газов после высокотемпературного (1500 °C) пиролиза метана имеет плотность по водороду 5. Определите выход реакции пиролиза. (**2 балла**)

РЕШЕНИЕ.

Уравнение реакции $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$. Возьмем 1 моль метана. Пусть в реакции пиролиза получилось **а моль** ацетилена. Составим для наглядности таблицу и рассчитаем моли всех веществ в соответствии со стехиометрическими коэффициентами

Время	V, МОЛЬ			
	CH_4	C_2H_2	H_2	
До реакции	1	0	0	
По уравнению	2 <i>a</i>	а	3 <i>a</i>	
Осталось	1-2 <i>a</i>	а	3 <i>a</i>	

Масса 1 моль метана равна 16 г. Очевидно, что после реакции сумма масс всех веществ тоже равна 16 г.

После реакции средняя молярная масса смеси равна

$$M_{\rm cm} = 5.2 = 10$$
 (г/моль).

Количество все веществ после реакции

$$v = 1-2a+a+3a=1+2a$$

В соответствии с уравнением m = vM получаем:

 $(1+2a)\cdot 10=16$, откуда a=0,3 моль.

Теоретически по уравнению реакции из 1 моль метана можно было получить 0,5 моль ацетилена, следовательно выход $\eta = \frac{0.3 \cdot 100\%}{0.5} = 60\%$

OTBET. 60%

ЗАДАЧА 1(11 класс)**. Продукты высокотемпературного (1500 °C) пиролиза метана были пропущены через избыток бромной воды. Непоглощенная газовая смесь имеет плотность по воздуху 0,2. Определите выход реакции пиролиза. (2 балла)

РЕШЕНИЕ.

Уравнение реакции $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$. Возьмем 1 моль метана. Пусть в реакции пиролиза получилось **а моль** ацетилена. Составим для наглядности таблицу и рассчитаем моли всех веществ в соответствии со стехиометрическими коэффициентами

Время	ν, моль			
	CH_4	C_2H_2	H_2	
До реакции	1	0	0	
По уравнению	2 <i>a</i>	а	3 <i>a</i>	
Осталось	1-2 <i>a</i>	а	3 <i>a</i>	

После пропускания смеси через избыток бромной воды из смеси пропал ацетилен, остались метан и водород в количестве $\mathbf{v} = \mathbf{1} - 2a + 3a = \mathbf{1} + a$

Средняя молярная масса этой смеси равна 0,2·29=5,8 (г/моль). В соответствии с уравнением

$$m_{\text{смеси}} = m_{\text{CH4}} + m_{\text{H2}}$$

получаем: $(1+a)\cdot 5,8=(1-2a)\cdot 16+3a\cdot 2$, откуда a=0,321 моль.

Теоретически по уравнению реакции из 1 моль метана можно было получить 0,5 моль ацетилена, следовательно выход $\eta = \frac{0.321 \cdot 100\%}{0.5} = 64.2\%$

OTBET. 64,2%

ЗАДАЧА 2 (**10 класс**).. 7,48 г алкана пробромировали с получением смеси дибромпроизводных. Образовавшийся при этом бромоводород пропустили через избыток раствора нитрата серебра, осадок отфильтровали, высушили и прокалили до постоянной массы, равной 36,72 г. Определите, какой алкан был взят для бромирования. (**3 балла**)

РЕШЕНИЕ.

Запишем уравнения реакций

$$C_nH_{2n+2} + 2Br_2 \xrightarrow{\text{ocb.}} C_nH_{2n}Br_2 + 2HBr$$

$$HBr + AgNO_3 = AgBr \downarrow + HNO_3$$

При прокаливании бромид серебра разлагается

$$2AgBr \xrightarrow{t \circ C} 2Ag + Br_2$$

Откуда следует $\nu(HBr) = \nu(AgBr) = \nu(Ag) = 36,72/108 = 0,34$ (моль);

$$\nu(C_nH_{2n+2}) = \nu(HBr)/2 = 0,17$$
 моль

$$M(C_nH_{2n+2}) = \frac{7.48}{0.17} = 44$$
 (г/моль);

$$14n + 2 = 44;$$
 $n = 3;$ это пропан C_3H_8

OTBET. C_3H_8

ЗАДАЧА 3 (10 и 11 классы). При озонолизе (с последующим восстановительным гидролизом) образца некоторого полимера в качестве единственного продукта был получен 4-оксопентаналь. Установите строение полимера. Где он используется? (4 балла)

РЕШЕНИЕ. Постараемся состыковать молекулы продукта озонолиза.

$$O = C - CH_2 -$$

ОТВЕТ. Это изопреновый каучук (или гуттаперча, транс-изомер)

ЗАДАЧА 4** (11 класс). Сложный эфир массой 2,1 г (не содержащих элементов, кроме углерода, водорода и кислорода) был гидролизован в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Полученная смесь органических продуктов имела плотность паров по воздуху $D_{\text{возд}} = 1,759$. При добавлении к этой смеси избытка аммиачного раствора оксида серебра выпал осадок массой 9,475 г. Определите строение сложного эфира. (4 балла)

РЕШЕНИЕ.

Запишем уравнение реакции гидролиза сложного эфира

$RCOOR'' + H_2O \rightarrow RCOOH + R''OH.$

Средняя молярная масса смеси полученных спирта и кислоты равна $M_{\rm cm}$ = 1,759·29=51 (г/моль) Сумма молярных масс спирта и кислоты, полученных из 1 моля эфира, в 2 раза больше и равна $M({\rm спиртa}) + M({\rm карб. \ кислоты}) = 102$

Следовательно, молярная масса эфира равна $102 - M(H_2O) = 84 (г/моль)$ (1 балл) Для молярной массы 84 можно предложить только одну брутто формулу $C_4H_4O_2$ (т.к. C_3O_3 не имеет смысла).

Найдем количество вещества эфира $\nu(\Im\varphi) = \frac{2,1}{84} = 0,025$ (моль)

Так как масса осадка очень велика (на 1 моль эфира – 379 г осадка), можно предположить, что за выпадение осадка отвечает и кислота (в таком случае это муравьиная кислота) и спирт (и формула спирта C_3H_3OH). Можно предложить следующую структурную формулу эфира

НС О—
$$CH_2$$
— $C \equiv CH$ + H_2O $\xrightarrow{H_2SO_4}$ + $HCOOH$ + $CH \equiv C - CH_2OH$ 0,025 моль 0

Проверим, чему равна масса осадков

 $m(\text{осад}) = 0.05 \cdot 108 + 0.025 \cdot 163 = 9.475$ (г), что соответствует условию задачи **ОТВЕТ**. пропаргиловый эфир муравьиной кислоты или пропаргилформиат

ЗАДАЧА 4 (**10 класс**). После гидролиза сложного эфира при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты получилась газовая смесь с относительной плотностью по гелию $D_{\text{He}} = 7$. Определите строение сложного эфира. Напишите уравнения всех реакций. Предложите метод синтеза этого эфира из метана, если в Вашем распоряжении имеются любые неорганические вещества и катализаторы, а также органические вещества, полученные на предыдущих стадиях. (**4 балла**)

РЕШЕНИЕ.

Запишем уравнение реакции гидролиза сложного эфира $\mathbf{RCOOR''} + \mathbf{H_2O} \rightarrow \mathbf{RCOOH} + \mathbf{R''OH}$.

Средняя молярная масса смеси продуктов равна $M_{\rm cm} = 7.4 = 28 \, (\Gamma/{\rm моль})$, т.е.

Но нам неизвестны ни спирт, ни кислота, у которых молярные массы ≤ 28 г/моль. Следовательно, продукты гидролиза должны разлагаться при нагревании с концентрированной серной кислотой.

Спирты превращаются в алкены, причем у всех $M \ge 28$ (самый легкий алкен $M(C_2H_4) = 28$ г/моль).

Поэтому продукт разложения кислоты должен иметь $M \le 28$ г/моль. При нагревании с серной кислотой разлагается муравьиная кислота в соответствии с уравнение **HCOOH** \rightarrow **CO** + **H**₂**O**. (M(**CO**) = **28** г/моль), что удовлетворяет условию задачи

Формула сложного эфира НСООСН₂СН₃ - этилформиат.

O HC O CH₂-CH₃ + H₂O
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$$
 HCOOH + CH₃CH₂OH

HCOOH $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ CO + H₂O CH₃CH₂OH $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ CH₂=CH₂ + H₂O

Синтезируете уж как-нибудь сами

ЗАДАЧА 5 (11 класс)**. 7,8 г смеси этанола и его гомолога (этанола в смеси 59 масс.%) окислили над раскаленной медной сеткой. Продукты окисления были обработаны избытком аммиачного раствора оксида серебра, при этом выпал осадок массой 64,8 г. Определите строение гомолога этанола. (<u>3 балла</u>)

РЕШЕНИЕ.

Масса этанола $m(CH_3CH_2OH) = 7,8 \cdot 0,59 = 4,6$ (г); масса гомолога $m(RCH_2OH) = 3,2$ (г);

Количество этанола в смеси $\nu(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{4,6}{46} = \mathbf{0}, \mathbf{1}$ (моль), получающийся из него ацетальдегид приведет к выделению только $\mathbf{0},\mathbf{2}$ моль \mathbf{Ag} , или 21,6 г. Поэтому оба спирта были первичными. Запишем уравнения реакций:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{t \, {}^\circ C, \, Cu} CH_3CH=O + H_2$$
 RCH $_2OH \xrightarrow{t \, {}^\circ C, \, Cu} RCH=O + H_2$, где R - предельный радикал или H

В избытке аммиачного раствора оксида серебра происходят реакции:

$$CH_3CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3COONH_4 + 2Ag + 3NH_3 + H_2O$$

$$v_1(Ag) = 2v(CH_3CHO) = 2v(CH_3CH_2OH) = 0.2$$
 моль Ag

Если гомолог не метиловый спирт, то уравнение второй реакции

$$RCH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow RCOONH_4 + 2Ag + 3NH_3 + H_2O$$

или (если метиловый спирт)

$$CH_2=O+4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3+4Ag+6NH_3+2H_2O$$
 (1 балл) Всего в осадок выпало серебра $\mathbf{v}(\mathbf{Ag})=\frac{64.8}{108}=\mathbf{0},\mathbf{6}$ (моль)

Следовательно в реакции с вторым альдегидом выделилось $v_1(Ag) = 0.6 - 0.2 = 0.4$ моль Ag,

т.е.
$$\nu(RCH_2OH) = \nu(RCHO) = 0,2$$
 моль или $\nu(CH_2O) = \frac{\nu(Ag)}{4} = 0,1$ (моль)

и тогда молярная масса второго спирта $M(RCH_2OH) = \frac{3.2}{0.2} = 16 \left(\frac{r}{MOJL}\right)$. Такого спирта нет. (<u>1 балл</u>)

Значит гомолог - это метанол и при дегидрировании из него получился формальдегид, Найдем для проверки молярную массу спирта

 $M(CH_3OH) = \frac{3.2}{0.1} = 32 \left(\frac{\Gamma}{MOJE}\right)$, что соответствует действительности. (<u>1 балл</u>)

ОТВЕТ. метанол

ЗАДАЧА 5 (**10** класс). При взаимодействии смеси двух предельных альдегидов избытком аммиачного раствора оксида серебра образуется 60,5 г осадка. При дальнейшей обработке отфильтрованного раствора серной кислотой выделяется 1,792 л газа (н.у.) и получается предельная одноосновная карбоновая кислота в количестве, достаточном для образования с избытком этанола 12,25 г сложного эфира. Найти массовые доли альдегидов в исходной смеси.

(**3 балла**)

РЕШЕНИЕ.

Если при обработке серной кислотой фильтрата выделялся газ, значит при окислении аммиачным раствором оксида серебра получился карбонат, и в исходной смеси один из альдегидов был формальдегид.

Запишем уравнения реакций

- (1) $CH_2=O + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag + 6NH_3 + 2H_2O$
- (2) RCH=O + 2[Ag(NH₃)₂]OH \rightarrow RCOONH₄ + 2Ag + 3NH₃ + H₂O
- $(3) (NH_4)_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2\uparrow + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$
- (4) $RCOONH_4 + H_2SO_4 \rightarrow RCOOH + NH_4HSO_4$

Найдем количество вещества формальдегид

$$\nu(\text{CH}_2\text{O}) = \nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = \frac{1,792}{22,4} = 0,08 \text{ (моль)}$$
 (1 балл)

Следовательно, в реакции (1) в осадок выпало серебра $v_1(Ag) = 4 v(CH_2O) = 0.32$ (моль)

Всего в реакциях (1) и (2)
$$\nu(Ag) = \frac{64.5}{108} = 0.56$$
 (моль)

Поэтому в реакции (2)
$$\nu(Ag) = 0.56 - 0.32 = 0.24$$
 (моль) и $\nu(RCH=O) = \frac{\nu(Ag)}{2} = 0.12$ моль

Запишем уравнение реакции этерификации

RCOOH + CH₃CH₂OH → RCOOCH₂CH₃ + H₂O,

причем $\nu($ эфира $) = \nu(RCOOH) = \nu(RCH=O) = 0,12$ моль

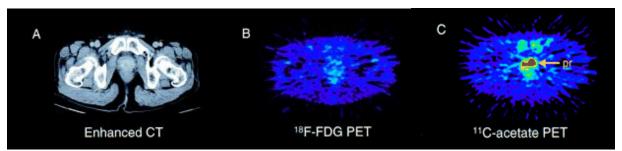
Найдем молярную массу сложного эфира: $M(C_nH_{2n}O_2) = \frac{12,25}{0.12} = 102$ (г/моль)

Откуда 14n + 32 = 102; n = 5. Так как в спирте 2 атома углерода, то в кислоте их 3. Это пропионовая кислота. (1 балл)

Найдем массы альдегидов и их массовые доли:

$$m(\text{CH}_2\text{O}) = v \cdot M = 0.08 \cdot 30 = 2.4 \text{ (г)};$$
 $m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}) = v \cdot M = 0.12 \cdot 58 = 6.96 \text{ (г)};$ $m_{\text{смеси}} = 9.36 \text{ г.}$ $\omega(\text{CH}_2\text{O}) = 2.4/9.36 \cdot 100 \% = 25.6 \%;$ $\omega(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}) = 74.4 \%;$ (1 балл) **ОТВЕТ**. $\omega(\text{CH}_2\text{O}) = 25.6 \%;$ $\omega(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}) = 74.4 \%;$

ЗАДАЧА 7(10 класс). В Вашем распоряжении имеется углекислый газ $^{11}\text{CO}_2$, меченный углеродом-11 ($\underline{T}_{1/2}$ = 20 мин). Напишите уравнения реакций, позволяющих синтезировать из этого соединения радиофармпрепарат $\text{CH}_3^{11}\text{COONa}$, содержащий углерод-11 в отмеченном положении. 1-[^{11}C]ацетат применяется в диагностике раковых заболеваний и выявления метастазов, а также как индикатор окислительного метаболизма карбоновых кислот в миокарде.



Сравнение информативности визуализации опухоли с помощью КТ, и радионуклидных диагностических процедур с [18F]фтордезоксиглюкозы и [11C]ацетата

Для синтеза можно использовать любые органические и неорганические реактивы. Нежелательна потеря активности на побочные реакции и разбавление другими изотопами углерода, а также использование медленных реакций. (2 балла)

РЕШЕНИЕ. (возможное)

- 1) $CH_3MgBr + *CO_2 \rightarrow CH_3*COOMgBr$ (в тетрагидрофуране)
- 2) Растворение в воде и катионообменная очистка в модуле синтеза, на выходе кислота
- 2) $CH_3COOMgBr + H_2SO_4 \rightarrow MgBrHSO_4 + CH_3*COOH$
- 1) $CH_3*COOH + NaOH \rightarrow CH_3*COONa + H_2O$

ЗАДАЧА 8 (11 класс). В Вашем распоряжении имеется углекислый газ $^{11}\text{CO}_2$ ($\underline{T}_{1/2}$ = 20 мин), меченный углеродом-11. Напишите уравнения реакций, позволяющих синтезировать из этого соединения метилйодид $^{11}\text{CH}_3\text{I}$ - один из основных предшественников в синтезе [^{11}C]радиофармпрепаратов, например,

$$_{\rm H_3^{11}C}$$
 ОН $_{\rm NH_2}$ $_{\rm NH_$

Визуализация опухоли головного мозга с [11С]метионином

Можно использовать любые органические и неорганические реактивы. Нежелательна потеря активности на побочные реакции и разбавление другими изотопами углерода. (2 балла)

РЕШЕНИЕ. (возможное)

В модуле автоматизированного синтеза это делают так:

- 1) восстановление алюмогидридом лития в ТГФ
- $4*CO_2 + 3LiAlH_4 = (*CH_3O)_4LiAl + 2LiAlO_2$
- 2) гидролиз метилата крепкой (56%-ной) йодоводородной кислотой (*CH₃O)₄LiAl + 8HI \rightarrow 4*CH₃I + LiI + AlI₃ + 4H₂O

3) Пары и газообразные продукты (метилйодид, асбест, пропитанный КОН, не помню). На свободу в	HI, пары воды) пропускают вырывается только [11 C]CH $_3$ I	через	аскарит	(вроде