

И. В. Свитанько, В. В. Кисин, С. С. Чуранов

Олимпиадные задачи по химии

Учебное пособие для подготовки
к олимпиадам школьников по химии



Высший химический колледж Российской академии наук
Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова
Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук

Москва, 2017

И. В. Свитанько, В. В. Кисин, С. С. Чуранов
Олимпиадные задачи по химии

- М., Высший химический колледж РАН при РХТУ им. Д.И.Менделеева;
- М., Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
- М., Институт органической химии им.Н.Д.Зелинского РАН

ISBN 978-5-600-00824-3

Задачи по химии классифицированы по структуре условия и методам их решения – задачи с составлением одной пропорции, стехиометрические схемы, задачи на смеси и др. Приведены обобщенные алгоритмы решения каждого типа задач. Цель пособия – показать, что большинство расчетных задач по химии, в том числе олимпиадных, может быть решено с применением минимального количества стандартных математических операций. Для качественных задач по химии также сделана попытка отследить стандартные формулировки условий, а также закономерности алгоритмов их решений.

Учебно-методическим объединением по классическому университетскому образованию присвоен гриф «Учебное пособие».

ISBN 978-5-600-00824-3



ISBN 978-5-600-00824-3

ОГЛАВЛЕНИЕ

Раздел I. Алгоритмы решения расчетных задач

1. Расчеты без химических реакций	
1.1. Аддитивные смеси	6
1.2. Определение формулы химического соединения по явно заданным количественным параметрам	12
2. Расчеты с использованием уравнений химических реакций	
2.1. Определение формулы вещества по количественным данным о его превращениях	26
2.2. Расчет по одному уравнению реакции	86
2.2.1. Простая пропорция с явно заданными количественными параметрами	86
2.2.2. Избыток (недостаток) одного из реагентов	93
2.2.3. Неявно заданные количественные параметры	97
2.2.4. Расчеты с использованием разности масс реагентов и продуктов реакции	109
2.3. Расчеты по нескольким уравнениям химических реакций	
2.3.1. Сравнение количественных данных нескольких процессов	116
2.3.2. Последовательно протекающие реакции (составление «стехиометрических схем»)	128
2.3.3. Расчеты по уравнениям одновременно протекающих реакций («задачи на смеси»)	139

Раздел II. Алгоритмы решения качественных задач

1. Ключи-подсказки к решению	
1.1. Рассуждения о «ключиках», или почему задачи называются «качественными»	189
1.2. Органолептические свойства, идентификация по цвету и запаху, аналитические качественные определения	170
1.3. Агрегатное состояние	216
1.4. Ключевое химическое свойство	225
1.5. Расчет как ключевой фактор в решении качественных задач	256
2.5. Уникальные физические свойства. Структурные, изотопные или спектральные особенности соединений как ключевой фактор логики решения задачи	305
2. Задачи, требующие эрудиции и/или сообразительности	
2.1. Статические задачи	315
2.2. Цепочки и методы синтеза	319
2.3. Динамические задачи	356

<i>Раздел III. Задачи-эссе (научные проблемы в задачах химических олимпиад)</i>	<i>375</i>
---	------------

*Посвящается другу и учителю Сергею Сергеевичу Чуранову,
олицетворявшему эпоху, когда все только начиналось...*

Игорь Свитанько, Вадим Кисин

Предисловие

Нас, авторов книги, объединяет искренняя любовь к химии и общее прошлое. Прошлое, связанное с Олимпиадами школьников по химии, вначале Московской, затем Всесоюзной и Менделеевской. Мы приобрелись к олимпиадам еще в нашем далеком школьном прошлом и после, в студенческие годы, а потом и в годы зрелости, посвятили много лет этому чудесному состязанию талантов.

Мы ежегодно создавали интересные задания, собирались, горячо спорили, творчески «ниспровергали авторитетъ», общались со школьниками, ездили по стране, до изнурения проверяли конкурсные работы, вручали награды – и все это время учили, учили, учили – и учились сами. Иногда приходилось и воспитывать необузданных вундеркиндов, не без этого. Порой нам вспоминаются очень яркие события – и грустные, и веселые.

Сегодня, когда и общество, и Олимпиады школьников под влиянием времени изменились почти до неузнаваемости, мы хотим этим задачиком засвидетельствовать, какой – интересной, живой, интеллектуальной, творческой – мы застали Олимпиаду школьников второй половины 20 века.

Убеждать кого-либо в необходимости целенаправленного воспитания научной элиты будущих поколений не нужно. Это очевидно даже самым ярким поборникам унификации образования. То же самое относится и к изданию соответствующих книг. Предлагаемый вам задачник относится к их числу. Так что, помимо мемориальных намерений, мы надеемся и на практическую пользу нашей работы.

Ни при каких экономических обстоятельствах не переведутся в нашей стране энтузиасты-учителя, отдающие после тяжелого школьного дня остаток сил той малой части учеников, чьи имена когда-нибудь войдут в историю отечественной науки. Для того, чтобы помочь таким учителям не так часто изобретать велосипед, а ученикам – дать возможность поработать самостоятельно, мы сгруппировали задачи по типовым алгоритмам их решения.

Большинство задач, представленных в этой книге, использовались в заданиях разных этапов химических олимпиад 60-х – 90-х годов XX века, и существенная часть из них наши – «авторские». Остальные задачи сочинили наши досточтимые коллеги по методическим комиссиям и жюри. Справедливости ради, нужно сказать, что в процессе подготовки заданий все «авторские» задачи часто подвергались такой глубокой коллективной переработке, что их авторство становилось

весьма условным, именно поэтому слово «авторские» взято нами в кавычки. Формат предисловия не позволяет изъясниться в уважении и признательности каждому нашему коллеге отдельно. Мы выражаем глубокую симпатию и уважение всем нашим соратникам, как живым, так и ныне покойным. Работать рядом с вами было высочайшей честью для нас!

Для особо дотошных читателей назовем несколько имен: А.Ф.Платэ, В.С.Днепровский, А.А.Потехин, Э.Г.Злотников, В.Н.Хвалюк, В.Г.Розанцев, В.Б.Голубев, М.Д.Решетова, Е.С.Ротина, В.В.Стецик, В.И.Дайнеко, Т.А.Адамович, Н.Н.Мищенко, Г.Б.Вольеров, В.В.Сорокин, В.В.Загорский, и еще многие энтузиасты советского химического образования.

Методической особенностью той Олимпиады, о которой мы сегодня свидетельствуем, был особенный класс задач – задачи «с изюминкой», требующие, помимо знания предмета, нестандартного логического подхода. Иногда это были «замаскированные» под задачи реальные научные проблемы, и часто за условием на целую страницу крылось решение в две строки и одно уравнение. Именно такие задачи составляют основу этого сборника.

Отважный читатель, который считает, что никакие химические проблемы ему не страшны, имеет возможность убедиться в этом, решав предложенные задачи самостоятельно. Но нет ничего постыдного в том, чтобы проследить логику «решателя», заглянув в подробное решение, приложенное практически к каждой задаче. Проследить, понять и научиться.

Для начала, разделите квадрат на пять частей равной площади, и приступайте к более сложным задачам!

Авторы

Введение

Существующие в школьной или факультативной практике алгоритмы решения задач по химии, строго говоря, таковыми не являются – они показывают, как и в какой последовательности решать конкретную задачу или узко очерченный тип задач с варьирующимися данными, но не обобщают в один или несколько универсальных алгоритмов все имеющиеся задачи динамического типа. Динамическими мы называем задачи, использующие для расчетов уравнения химических реакций (в отличие от статических, в которых нет химических реакций).

В первой части книги проведена алгоритмизация (по методам решения) следующих типов задач по химии:

- установление формулы вещества по количественным данным о его составе или продуктах превращений;
- использование правила аддитивности: $(c_1m_1+c_2m_2+\dots+c_km_k) = c_{(\text{общ})}(m_1+m_2+\dots+m_k)$, где $c_1\dots c_k$ – «свойства» компонентов смеси, например, концентрация, температура и др., $m_1\dots m_k$ – вклады этих компонентов в смесь; $c_{(\text{общ})}$ – «свойство» смеси; $m_1+m_2+\dots+m_k$ – масса смеси;
- задачи с расчетами по уравнениям последовательных реакций («стехиометрическим схемам»);
- задачи с расчетами по уравнениям параллельных реакций («на смеси»).

Первые два типа относятся к статическим, последние – к динамическим задачам. Такое деление несколько условно, но оно помогает «разложить по полочкам» иногда достаточно сумбурные условия и еще более сумбурные решения химических задач.

Материал первой части иллюстрирован задачами (как стандартными школьными, так и олимпиадными высокого уровня), которые можно решить, используя приведенные алгоритмы. Описываемые алгоритмы могут быть легко реализованы в простейших компьютерных программах.

Во второй части книги задачи сгруппированы по ключикам – намекам на решение. Внутри каждого раздела, как правило, сначала идут простые задачи, затем более сложные. Решения задач, казавшихся авторам проблемными или наиболее общими, даны подробно, остальных – схематично (т.е. решение фактически представляет собой расширенный ответ). Авторы попытались обобщить принципы, которые используются при составлении «качественных» задач (в которых совсем не обязательно отсутствуют расчеты – но если расчеты в них есть, то они не играют ключевой роли), а также методы их решения.

Раздел I

Алгоритмы решения расчетных задач

1. Расчеты без химических реакций

1.1. Аддитивные смеси

Аддитивными назовем смеси, подчиняющиеся общему закону аддитивности:

$$C_1 m_1 + C_2 m_2 + \dots + C_n m_n = C_{\text{см}}(m_1 + m_2 + \dots + m_n), \quad (1)$$

где C_1, \dots, C_n – «свойства» компонентов смеси, например, теплоемкость, температура, массовые доли вещества в растворе и другие; m_1, \dots, m_n – «массы» компонентов; $C_{\text{см}}$ – «свойство» смеси.

Аддитивность результирующего свойства смеси определяется тем, что компоненты не взаимодействуют друг с другом, давая линейную суперпозицию свойств.

По такому пропорциональному соотношению (1) легко рассчитать любой неизвестный параметр смеси по известным остальным.

Разделим задачу на две – нахождение параметров смеси по параметрам компонентов и определение параметров компонента по известным данным.

Обозначим за i количество компонентов. Тогда

$$C_{\text{см}} = \frac{\sum C_i m_i}{m_{\text{см}}}, \quad C_x = \frac{m_{\text{см}} C_{\text{см}} - \sum m_i C_i}{m_x},$$

где $C_{\text{см}}$ – свойство смеси, $m_{\text{см}}$ – масса смеси, x – компонент с неизвестным параметром, $m_x = m_{\text{см}} - \sum m_{i-1}$.

Составим алгоритмы более сложных случаев.

- 1) Смесь из двух компонентов с двумя неизвестными параметрами.
- 2) Смесь произвольного количества компонентов (более двух) с одним неизвестным параметром (не считая одной из масс компонентов или массы смеси, которая легко вычисляется по разности или сумме).

Первый случай – пропорции для аддитивных смесей из двух компонентов с двумя неизвестными.

Для двухкомпонентной смеси соотношение (1) имеет вид

$$C_1 m_1 + C_2 m_2 = C_{\text{см}}(m_1 + m_2). \quad (2)$$

Преобразовываем в отношение m_1/m_2 :

$$\begin{aligned} C_1 m_1 - C_{\text{см}} m_1 &= C_{\text{см}} m_2 - C_2 m_2, \\ m_1(C_1 - C_{\text{см}}) &= m_2(C_{\text{см}} - C_2), \\ \frac{m_1}{m_2} &= \frac{C_{\text{см}} - C_2}{C_1 - C_{\text{см}}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Представив эту пропорцию в виде «креста», получим так называемое «правило креста»:

$$\begin{array}{c} C_1 \searrow \\ C_2 \nearrow \end{array} C_{\text{см}} \begin{array}{c} \swarrow \\ \nwarrow \end{array} \frac{C_{\text{см}} - C_2}{C_1 - C_{\text{см}}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Разберем несколько примеров.

Пример 1. Чему равно содержание (в %) изотопов неона ^{20}Ne и ^{22}Ne в природном неоне, имеющем, в соответствии с Периодической системой элементов, относительную атомную массу 20,2?

Решение. Примем за x число атомов ^{20}Ne в каждом 100 атомах природного неона, тогда число атомов ^{22}Ne будет $(100 - x)$. Масса x атомов ^{20}Ne равна $20x$, а масса $(100 - x)$ атомов ^{22}Ne равна $22 \cdot (100 - x)$. По закону аддитивности:

$$20 \cdot x + 22 \cdot (100 - x) = 20,2 \cdot 100.$$

Решение полученного уравнения дает $x = 90$ (атомов ^{20}Ne) и $100 - 90 = 10$ (атомов ^{22}Ne). Таким образом, содержание ^{20}Ne составляет 90%, а содержание ^{22}Ne – 10%.

Пример 2. Каково содержание изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl в природном хлоре, имеющем относительную молекулярную массу 70,9? Предложите способы выделения чистых веществ $^{35}\text{Cl}_2$ и $^{37}\text{Cl}_2$ из природного хлора и его соединений.

Решение. Примем за x содержание ^{35}Cl в природной смеси изотопов, тогда:

$$35 \cdot x + 37 \cdot (100 - x) = 35,45 \cdot 100,$$

$$x = 77,5.$$

Ответ: 77,5% ^{35}Cl и 22,5% ^{37}Cl .

Способы разделения изотопов природного хлора:

- основанные на различии в массе (центрифугирование и т. п.);
- основанные на различном отношении массы к заряду (для ионов);
- основанные на изотопном эффекте в химических процессах (кинетические).

Пример 3. а) Определить массы 10- и 25%-ного растворов гидроксида натрия, при смешении которых получается 200 г 20%-ного раствора.

б) Каковы массы 30%-ного раствора серной кислоты и воды, необходимые для получения 300 г 10%-ного раствора?

Решение. Воспользуемся только что выведенным «правилом креста».

$$\text{а) } \frac{10}{25} > 20 < \frac{5}{10} = \frac{m_1}{m_2}, \text{ т. е. } \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2}.$$

Таким образом, для приготовления 200 г 20%-ного раствора NaOH надо взять $1 \cdot 200/3 = 66,66$ г 10%-ного раствора и $2 \cdot 200/3 = 133,33$ г 25%-ного раствора NaOH.

$$\text{б) Аналогично, из } \frac{30}{0} > 10 < \frac{10}{20} = \frac{1}{2}$$

находим массы H_2SO_4 и воды: $1 \cdot 300/3 = 100$ г 30%-ного раствора H_2SO_4 и $2 \cdot 300/3 = 200$ г воды.

Пример 4. а) Сколько миллилитров воды следует взять для растворения 27,8 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, чтобы приготовить 8%-ный (по массе) раствор FeSO_4 ?

б) Сколько граммов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ нужно добавить к этому раствору, чтобы массовая доля FeSO_4 возросла до 15%?

Решения.

а) *Вариант 1.* В 1 моль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержится 1 моль FeSO_4 . Для приготовления раствора взяли 27,8 г, или $27,8/278 = 0,1$ моль кристаллогидрата. Следовательно, в полученном растворе содержится 0,1 моль, или $152 \cdot 0,1 = 15,2$ г FeSO_4 .

Прибавили x г воды, получили массовую долю ω_1 FeSO_4 в растворе:

$$\omega_1(\text{FeSO}_4) (\%) = \frac{15,2}{27,8 + x} \cdot 100\% = 8\%; \quad x = 162,28 \text{ (г)} = 162,28 \text{ мл.}$$

Вариант 2. Рассматриваем $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ как «квазираствор» FeSO_4 в собственной кристаллизационной воде. Тогда массовая доля FeSO_4 в этом «растворе» – $152/278 \cdot 100\% = 54,7\%$.

Теперь мы можем применить правило креста для «растворов» с содержанием FeSO_4 54,7% и 0%:

$$\frac{54,7}{0} > 8 < \frac{8}{46,7}.$$

Отсюда $x = 27,8 \cdot (46,7/8) = 162,28 \text{ (г)} = 162,28 \text{ мл.}$

б) *Вариант 1.* Если в полученный раствор внести y г, т. е. $y/278$ моль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, то масса раствора станет равной $(27,8 + 162 + y)$ г, а массовая доля FeSO_4 в этом растворе будет равна

$$\omega_2(\text{FeSO}_4) (\%) = \frac{15,2 + 0,547y}{27,8 + 162,2 + y} \cdot 100\% = 15\%.$$

Отсюда $y = 33,5$ г.

Вариант 2. Применим «правило креста» для реального 8%-ного раствора и 54,7%-ного «квазираствора»:

$$\frac{8}{54,7} > 15 < \frac{39,7}{7} = \frac{162,2 + 27,8}{y}.$$

Отсюда $y = 33,5$ г.

Таким образом, для увеличения массовой доли FeSO_4 до 15% к приготовленному по п. а) раствору нужно добавить 33,5 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Пример 6. Смесь медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллов соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержит 38% связанной воды. Рассчитайте, чему равны массовые доли (в %) каждого вещества в смеси.

Решение. Обозначим через x массовую долю медного купороса в смеси. Тогда в смеси массой m имеется mx г медного купороса и $(m - mx)$ г соды.

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18; \quad M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250; \quad M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286.$$

Масса воды в m г смеси составляет $(0,38m)$ г.

Масса воды в mx г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна $mx \cdot 5 \cdot 18/250$, а масса воды в $(m - mx)$ г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна $(m - mx) \cdot 10 \cdot 18/286$.

Исходя из того, что масса воды в смеси равна сумме масс воды, входящей в состав медного купороса и соды, запишем уравнение

$$0,38m = mx \cdot 5 \cdot 18 / 250 + (m - mx) \cdot 10 \cdot 18 / 286,$$

$$0,38m = 0,36mx + 0,63m - 0,63mx,$$

$$0,63mx - 0,36mx = 0,63m - 0,38m,$$

$$0,27mx = 0,25m.$$

Состав смеси в процентах: 92,5% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $100 - 92,5 = 7,5\%$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

А теперь давайте рассмотрим этот «расчет без химических реакций» с точки зрения химии. Что будет происходить при смешении медного купороса и соды, из-за чего данная задача становится чисто математической абстракцией?

1.2. Определение формулы химического соединения по явно заданным количественным параметрам

Химическая формула вещества определяется мольным соотношением входящих в него элементов (выраженным в целых числах).

Расчет химической формулы вещества по заданным массовым соотношениям сводится к делению «масс» на атомные массы элементов. Под «массовыми» соотношениями подразумеваются как прямое соотношение в граммах, так и массовые доли в процентах, в долях любого вида (не обязательно в долях единицы) и проч.

Пусть задача сформулирована так: «Вещество содержит $x\%$ элемента X, $y\%$ элемента Y, $z\%$ элемента Z. Молекулярная масса вещества W . Определить его формулу».

Решение: простейшая формула вещества: $X_n Y_m Z_k$, а соотношение

$$n : m : k = \frac{x}{M(X)} : \frac{y}{M(Y)} : \frac{z}{M(Z)}$$

представлено в целых числах.

Формула вещества $(X_n Y_m Z_k)_p$, где $p = W/W_{np}$, а W_{np} – молекулярная масса, рассчитанная для простейшей формулы.

Задачи

1. Вещество А, содержащее 24,24% С, 4,04% Н и 71,72% Cl, при нагревании с водой в присутствии слабого основания превращается в вещество Б, дающее реакцию серебряного зеркала. Напишите структурные формулы веществ А и Б.

2. Вещество, плотность по водороду которого равна 21, состоит из 85,71% углерода и 14,29% водорода. Определите его молекулярную формулу.

3. Вещество состоит из 34,59% Na, 23,31% P и 42,10% O. Определите его молекулярную формулу.

4. Вещество содержит 15,18% С, 6,33% Н, 17,72% N и 60,76% O. Определить его формулу, класс веществ, к которому его можно отнести.

5. Неорганическое соединение содержит 12,28% азота, 3,50% водорода, 28,07% серы и кислород. Назовите это соединение и кратко охарактеризуйте его свойства.

6. Напишите формулу органического соединения, содержащего 29,4% водорода по массе. Как его можно получить? Приведите схему необходимых превращений.

7. Изучали взаимодействие оксида меди(II) с ортофосфорной кислотой и аммиаком. Опыты ставились следующим образом: к оксиду меди приливали большой избыток водного раствора кислоты, затем при перемешивании пропускали ток аммиака до установления определенной кислотнo-основной характеристики среды. Оказалось, что при снижении кислотности выпадает светло-голубой осадок А. Если же реакцию среды доводили до нейтральной, то выпадал ярко-голубой осадок Б. Прокаливание каждого из осадков приводило к образованию одного и того же продукта В. Назовите вещества А, Б и В, если известны следующие данные:

Вещество	Элементный состав в массовых долях (%)		
	медь	фосфор	азот
А	40,0	19,4	0
Б	32,8	15,9	7,2

Приведите уравнения реакций образования веществ А, Б и В.

8. Неустойчивая неорганическая кислота содержит серу с массовой долей 56,14%, кислород и водород. Определите эту кислоту. Ответ подтвердите расчетом.

9. Минерал берилл содержит 31,28% кремния, 53,63% кислорода, а также алюминий и бериллий. Определить формулу берилла. (Использовать приближенные значения атомных масс).

10. Смесь карбоната кальция и неизвестного вещества, представляющего собой карбид (соединение металла с углеродом), содержит 21,95% углерода и 29,27% кислорода по массе. Число моль обоих веществ в смеси одинаково. Определите формулу неизвестного соединения.

11. Элемент образует два оксида, один из которых содержит 50% кислорода и в 0,8 раз легче другого. Определите формулы оксидов.

12. Даны результаты двух опытов по определению молярных масс газов: 1) 0,25 г оксида азота, содержащего 30,4% (масс.) азота, занимают объем 80,3 мл при температуре 25°C и давлении 740 мм рт. ст.; 2) 1,00 г оксида серы, содержащего 40% (масс.) серы, при нагревании в кварцевой ампуле объемом 20 мл создает давление 37,9 атм при температу-

ре 400°C. Найдите молярные массы обоих газов при описанных условиях. Из каких молекул состоят эти газы в условиях экспериментов?

13. Некоторые квасцы [кристаллогидрат $A^{1+}B^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] содержат 51,76% кислорода и 4,53% водорода. Определите их состав.

14. Д. И. Менделеев установил, что если в одном и том же количестве воды растворять одинаковое число молей различных хлоридов металлов, то плотности полученных растворов увеличиваются с возрастанием молекулярной массы хлоридов. Это позволило подтвердить исправленную им атомную массу и валентность одного из элементов на основании следующих измерений: растворы хлоридов калия, магния и упомянутого элемента при концентрации 1 моль соли на 200 моль воды имели плотности соответственно 1,0121; 1,0203; 1,0138.

Используя эти данные, установите, о каком элементе шла речь.

15 Вещество X может быть получено путем сплавления металла A с серой (веществом B) и любым из веществ B (простое вещество), Г, Д или Е. Массы реагентов, необходимые для синтеза 81,5 г вещества X, сведены в таблицу:

Третий компонент	Расход А, г	Расход Б, г	Расход третьего компонента, г
В	61,2	12,8	7,5
Г	61,2	9,6	10,7
Д	61,2	8,0	12,3
Е	61,2	4,8	15,5

Определите вещества X, А, В, Г, Д, Е.

Напишите уравнения протекающих при синтезе вещества реакций.

16. Для установления строения трех соединений А, Б, В проведен ряд исследований.

1) Белое кристаллическое вещество А, которое содержит только углерод, водород и кислород, принадлежит к классу карбоновых кислот. Для приблизительной оценки ее молярной массы 10,0 г кислоты растворили в воде, прибавили кусочки льда и при интенсивном встряхивании охладили смесь до $-2,5^\circ\text{C}$. Затем куски льда быстро удалили. Масса раствора составила 76,1 г, $\text{pH} = 1,4$. Молярное понижение точки замерзания воды (криоскопическая постоянная), равно 1,86.

Для более точного определения молярной массы кислоты 0,120 г ее оттитровали 0,1 М раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора. На титрование пошло 23,4 мл раствора щелочи.

2) Вещество Б представляет собой жидкость, растворимую в воде, 10%-ный водный раствор имеет $pH \sim 4$. Вещество Б достаточно устойчиво к действию окислителей, но окисляется иодом в иодоформной реакции, при этом на окисление 0,10 г вещества расходуется 1,5 г иода. Из продуктов этой реакции при подкислении выделяется кислота А.

При взаимодействии вещества Б с натрием выделяется водород и образуется натриевое производное соединения Б. Установлено также, что молекулярная масса вещества Б составляет ~ 100 .

3) Электропроводность водного раствора вещества В мало отличается от электропроводности чистой воды. Щелочной гидролиз В приводит к образованию аммиака. Для проведения гидролиза 0,120 г вещества В обработали горячим разбавленным раствором гидроксида натрия, полученный газ пропустили в 50,0 мл 0,1 М хлороводородной кислоты, избыток кислоты оттитровали 10,0 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия.

При кислотном гидролизе вещества В образуется диоксид углерода. Молекулярная масса вещества В, определенная по понижению точки замерзания раствора, составляет величину от 40 до 70.

При взаимодействии вещества В с этиловым эфиром кислоты А в присутствии катализатора основного характера образуются этанол и соединение Г, в состав которого входит 37,5% (масс.) углерода, 3,1% водорода, 21,9% азота и кислород. Соединение Г обладает кислотными свойствами.

а) Рассчитайте относительную молекулярную массу кислоты А и изобразите ее структурную формулу.

б) Определите вещество Б. Напишите уравнение иодоформной реакции и реакции с натрием для этого вещества.

в) Изобразите структурную формулу вещества В. Напишите уравнения щелочного и кислотного гидролиза этого вещества.

г) Определите вещество Г и изобразите его структурную формулу. Какой атом водорода в этом соединении является «кислотным»? Отметьте его звездочкой.

17. Пары неизвестного соединения, содержащего 14,49% углерода и 66,51% хлора, имеют плотность по водороду ~ 125 . Все атомы хлора в этом соединении структурно эквивалентны. Написать структурную формулу и объяснить решение.

18. Природное соединение А, выделяемое из растений, содержит 40% углерода, 6,67% водорода и кислород. Водный раствор, содержащий 1,5 г А в 100 мл, кипит при той же температуре, что и 0,92%-ный раствор глицерина (плотность 1,0 кг/л). В присутствии платины 1 моль А присоединяет 1 моль водорода с образованием только одного соеди-

нения В, устойчивого к действию разбавленных растворов кислот и оснований. При мягком окислении В дает смесь исходного А и его изомера С в отношении 1:2. В более жестких условиях все три соединения (А, В и С) окисляются с образованием одной и той же кислоты D, на титрование 0,815 г которой расходуется 18,8 мл раствора одноокислотной щелочи, содержащего 0,67 моль щелочи в литре. При нагревании кислота D легко превращается в винную (2,3-дигидроксибутан-1,4-диоую) кислоту.

Установите строение вещества А и напишите схемы описанных превращений (существованием стереоизомеров пренебречь).

19. При проведении элементного анализа органических соединений считается допустимой ошибка по углероду 0,5% и по водороду 0,3% от величин, вычисленных по эмпирической формуле соединения. Установите, начиная с какого члена гомологического ряда предельных углеводородов, соседние члены гомологического ряда не могут быть различены методами элементного анализа при указанной точности определений. Ответ подтвердите расчетом (в общем виде).

Решения

1. Простейшая формула А:

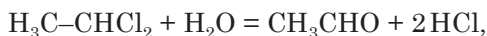
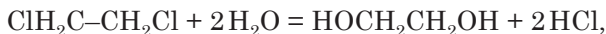
$$v_C : v_H : v_{Cl} = \frac{24,24}{12} : \frac{4,04}{1} : \frac{71,72}{35,5} = 2,02 : 4,04 : 2,02 = 1 : 2 : 1.$$

Молекулярная формула: $(CH_2Cl)_n$.

При $n = 1$ и $n > 2$ молекулярная формула не соответствует реальному соединению, т. е. $n = 2$: $C_2H_4Cl_2$. Возможны две структуры:



Гидролиз:



т. е. А – 1,1-дихлорэтан, В – этаналь (ацетальдегид).

2. Простейшая формула:

$$v_C : v_H = \frac{85,71}{12} : \frac{14,29}{1} = 7,14 : 14,29 = 1 : 2.$$

Молекулярная формула $(CH_2)_n$, где $n = 3$, поскольку молекулярная масса $21 \cdot 2$ (г/моль) = 42 г/моль. Вещество – C_3H_6 (пропен, циклопропан).

3. Простейшая формула:

$$v_{\text{Na}}:v_{\text{P}}:v_{\text{O}} = \frac{34,59}{23} : \frac{23,31}{31} : \frac{42,10}{16} = 1,5:0,75:2,63 = 4:2:7.$$

Молекулярная формула $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

4. Простейшая формула:

$$v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{N}}:v_{\text{O}} = \frac{15,18}{12} : \frac{6,33}{1} : \frac{17,72}{14} : \frac{60,76}{16} =$$

$$= 1,265:6,33:1,265:3,8 = 1:5:1:3.$$

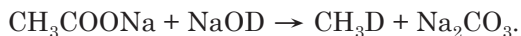
Молекулярная формула $(\text{CH}_5\text{NO}_3)_n$. Простейшая формула вещества – NH_5CO_3 . Вспоминаем, какая соль не содержит металлов. Это гидрокарбонат аммония, NH_4HCO_3 , относящийся к классу кислых солей и разлагающийся при нагревании по уравнению

**5. Простейшая формула:**

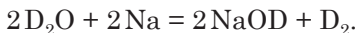
$$v_{\text{N}}:v_{\text{H}}:v_{\text{S}}:v_{\text{O}} = \frac{12,28}{14} : \frac{3,50}{1} : \frac{28,07}{32} : \frac{56,15}{16} = 1:4:1:4.$$

Соединения NH_4SO_4 не существует. Удваиваем формулу, получаем персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, который взаимодействует с щелочами с выделением NH_3 , как и все соли аммония. Является сильным окислителем.

6. Содержание водорода в незамещенных углеводородах выше, чем в производных углеводородов. Если искомое вещество – углеводород C_xH_y , то на 1 моль (12 г) атомов углерода в нем приходится $29,4 \cdot 12/70,6 = 5$ (г) или 5 моль атомов Н. Простейшая формула CH_5 противоречит валентности углерода. Содержание Н по массе в соединении должно быть выше, чем в метане (25%). Это возможно только том в случае, когда вместо обычного водорода ($A_r = 1,008$) в состав соединения будет входить атом более тяжелого изотопа водорода. Массовая доля водорода в монодейтерометане CH_3D составляет $(3 + 2)/(12 + 3 + 2) = 0,294$, или 29,4%. Это соединение может быть получено из ацетата натрия сплавлением с дейтерогидроксидом натрия:



NaOD можно получить из тяжелой воды D_2O :



7. По числовым данным условия задачи найдем молярные отношения химических элементов, образующих соли А и Б. Массовые доли, выраженные в процентах, принимаются за массы элементов в расчете на 100 г искомого вещества.

Вещество А:

$$v_{\text{Cu}}:v_{\text{P}} = \frac{40}{64} : \frac{19,4}{31} = 0,625 : 0,625 = 1 : 1.$$

Такое соотношение характерно для гидрофосфата меди CuHPO_4 .

Найдем суммарную массовую долю водорода и кислорода в этом веществе:

$$\omega_{(\text{H}+\text{O})} = \frac{65 \cdot 40,0}{64} = 40,6\%.$$

Поскольку суммарный элементный состав соли составляет

$$40,0\% + 19,4\% + 40,6\% = 100\%,$$

то формула вещества А определена верно.

Вещество Б:

$$v_{\text{Cu}}:v_{\text{P}}:v_{\text{N}} = \frac{32,8}{64} : \frac{15,9}{31} : \frac{7,2}{14} = 0,513 : 0,514 : 0,513 = 1 : 1 : 1.$$

Такое соотношение характерно для фосфата меди-аммония $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$.

Найдем суммарную массовую долю водорода и кислорода в этом веществе:

$$\omega_{(\text{H}+\text{O})} = \frac{68 \cdot 32,8}{64} = 34,9\%.$$

Суммарный элементный состав соли составляет

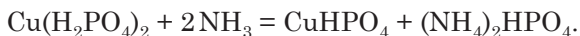
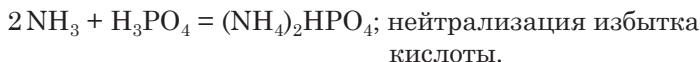
$$32,8\% + 15,9\% + 34,9\% = 90,8\%.$$

В этом случае мы обязаны предположить, что в состав осадка входит 9,2% кристаллизационной воды. По числу молекул воды это составляет

$$\frac{68 \cdot 9,2\%}{32,8\% \cdot 18} = 1.$$

Таким образом, формула вещества Б: $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – моногидрат фосфата меди-аммония.

Образование веществ:



Б: Процесс идет по вышеприведенной схеме, но дополнительное количество аммиака приводит к дальнейшему превращению медной соли:



Вещество В – пирофосфат меди.

8. Пусть формула кислоты $\text{H}_a\text{S}_b\text{O}_c$. Принимаем содержание водорода за $x\%$. Тогда соотношение коэффициентов при трех элементах в молекуле:

$$a:b:c = \frac{x}{1} : \frac{56,14}{32} : \frac{43,86 - x}{16}.$$

Пусть z – степень окисления серы. Молекула должна быть электронейтральна, т. е. сумма произведений количества атомов на их степень окисления должна равняться нулю. Получаем $a + zb - 2c = 0$ – условие электронейтральности молекулы. В это уравнение можно подставить соотношения a, b, c :

$$x + 1,75z - 2(2,74 - x/16) = 0,$$

отсюда $x = 4,87 - 1,55z$, т. е. $0 < x < 4,87$, так как $z > 0$ и $x > 0$. Аналогично, при тех же условиях, $\%O = (43,86 - x)/16$ и $39 < \%O < 43,86$.

Из первого отношения $1,75:(39/16) < (b:c) < [1,75 \cdot (43,86/16)]$, или $(1:1,4) < (b:c) < (1:1,57)$. Так как b и c – числа атомов в молекуле (натуральные числа), очевидно, что $b:c = 2:3$. Формула кислоты – $\text{H}_a\text{S}_2\text{O}_3$ (или $\text{H}_a\text{S}_4\text{O}_6$).

Суммируем содержание серы и кислорода:

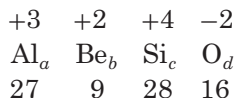
На 2 г-атома серы (64 г) приходится 56,14%.

На 3 г-атома кислорода (48 г) – $m\%$.

Вычисляем m (42,11%), складываем с 56,14% и вычитаем сумму из 100%. Получаем 1,75% водорода.

Подставляя $x = 1,75$ в соотношение $a:b = (x/1):(56,14/32)$, получаем $a:b = 1$ (или $2:2$). Таким образом, формула кислоты – $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

9. Обозначим содержание бериллия в 100 г минерала через x , тогда содержание алюминия: $100 - (31,28 + 53,63) - x = 15,09 - x$. Формулу берилла обозначим как $\text{Al}_a\text{Be}_b\text{Si}_c\text{O}_d$. В минерале элементы проявляют характерные степени окисления:



Количества молей элементов в 100 г вещества соответственно:

$$\frac{15,09 - x}{27}, \quad \frac{x}{9}, \quad \frac{31,28}{28}, \quad \frac{53,63}{16}.$$

Исходя из того, что алгебраическая сумма произведения чисел атомов элементов на их степени окисления равна нулю, можно составить уравнение:

$$\frac{15,09 - x}{27} \cdot 3 + \frac{x}{9} \cdot 2 + \frac{31,28}{28} \cdot 4 - \frac{53,63}{16} \cdot 2 = 0; \quad x = 5,03$$

Зная содержание элементов в процентах по массе, находим их соотношение:

$$a:b:c:d = \frac{10,06}{27} : \frac{5,03}{9} : \frac{31,28}{28} : \frac{53,63}{16} = 2:3:6:18.$$

Таким образом, простейшая формула вещества – $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BeO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

10. Формула неизвестного соединения – MC_x , его молекулярная масса – m ; молекулярная масса CaCO_3 – 100. Тогда

$$\% \text{O} = \frac{16 \cdot 3}{100 + m} \cdot 100 = 29,7; \quad m = 64.$$

$$\% \text{C} = \frac{12 + 12 \cdot x}{164} \cdot 100 = 21,95; \quad x = 2.$$

Следовательно, формула соединения – MC_2 .

Вычитаем из полученной молекулярной массы 24, получаем 40. Металл – кальций, соединение – CaC_2 , карбид кальция.

11. Ясно, что первый оксид не может иметь формулу ЭO , так как в этом случае атомная масса элемента $A_{\text{Э}} = 16$. В оксиде $\text{Э}_2\text{O}$ $A_{\text{Э}} = 8$.

Получаем ряд, в котором валентность элемента Э возрастает на 1, а его атомная масса – на 8. В этом ряду только $A_{\text{Э}} = 32$ соответствует возможной форме оксида ЭO_2 . Тогда Э – это сера, а оксид – SO_2 . Вторым оксидом имеет массу $(64/0,8) = 80$ и содержит $(80 - 32)/16 = 3$ атома кислорода, т. е. это серный ангидрид SO_3 .

12. 1) Мольное соотношение N : O в исследуемом оксиде равно:

$$v_{\text{N}} : v_{\text{O}} = \frac{30,4}{14} : \frac{69,6}{16} = 2,17 : 4,35 = 1 : 2,$$

следовательно, простейшая формула оксида – NO_2 .

Из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,25 \cdot 0,082 \cdot 298}{0,974 \cdot 0,0803} = 78,1 \text{ г/моль.}$$

Определенная экспериментально молярная масса газа больше молярной массы NO_2 (46 г/моль). Полученный результат объясняется тем, что диоксид азота способен димеризоваться с образованием более тяжелых молекул – N_2O_4 ($M = 92$ г/моль): $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$.

Таким образом, в исследованном образце газа при условиях опыта содержатся молекулы NO_2 и N_2O_4 .

2) Мольное соотношение S : O в исследуемом оксиде

$$v_{\text{S}} : v_{\text{O}} = \frac{40}{32} : \frac{60}{16} = 1,25 : 3,75 = 1 : 3.$$

Следовательно, простейшая формула оксида – SO_3 ($M = 80$ г/моль).

Из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{1,00 \cdot 0,082 \cdot 673}{37,9 \cdot 0,02} = 72,8 \text{ г/моль,}$$

что меньше молярной массы SO_3 . Полученный результат объясняется тем, что при нагревании SO_3 частично разлагается: $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$. При этом число молей вещества увеличивается, а средняя молярная масса уменьшается. Следовательно, при условиях опыта газ представляет собой смесь SO_3 , SO_2 и O_2 .

13. Пусть a – атомная масса A и b – атомная масса B.

Решение «в лоб» должно исходить из предположения, что водород содержится только в воде. Тогда массовая доля водорода равна $24/(a + b + 192 + 216) = 0,0453$, откуда $a + b = 121,80$. Массовая доля кислорода равна $320/(a + b + 408) = 0,5176$, откуда $a + b = 210,23$. Но

суммы должны быть одинаковыми. Значит, ошибочно начальное предположение.

Различные суммы $a + b$ получились из-за того, что водород содержится, по-видимому, не только в воде, но и в катионе. Таким катионом может быть, например, аммоний NH_4^+ . Проверим это предположение. Если $a = 18$, то $b = 210 - 18 = 192$; и второй катион – иридий Ir^{3+} . Следовательно, квасцы аммонийные.

Формула квасцов: $\text{NH}_4\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

14. При концентрации 1 моль соли на 200 моль воды:

KCl	1,0121	$M = 74,5$;
MgCl ₂	1,0203	$M = 95$.

Неизвестный хлорид имеет промежуточное положение по плотности – 1,0138. Следовательно, молекулярная масса неизвестного хлорида находится между 74,5 и 95.

Если металл одновалентный, $M = A + 35,5$, где A – атомная масса металла; $39 < A < 59,5$, т. е. A может быть K, Sc, Ta, из которых одновалентный – только калий (во всяком случае, во времена Менделеева).

Если металл двухвалентный, $M = A + 71$; $3,5 < A < 24$; $A = \text{Mg}, \text{Be}$.

Калий и магний исключаются по условию задачи, т. е. из двухвалентных – только бериллий, $A = 9,01$.

Для трехвалентного металла $M = A + 106,5$; т. е. A в этом случае имеет отрицательное значение.

Таким образом, единственный возможный хлорид – это хлорид бериллия, BeCl_2 .

15. Из таблицы видно, что во всех случаях сумма масс реагентов равна массе полученного X, следовательно, уравнение реакции выглядит так:



Масса A постоянна, а масса серы убывает в ряду В–Е, при этом на столько же возрастает масса третьего компонента. Значит, сера входит в состав третьего компонента. Исключение составляет простое вещество В.

Тогда $\Gamma, \text{Д}, \text{Е}$ – сульфиды. Определим количество серы в их составе. В веществе Γ :

$$m_{\text{S}} = 10,7 - 7,5 = 3,2 \text{ (г)}, \quad \nu_{\text{S}} = 3,2/32 = 0,1 \text{ (моль)}.$$

Аналогично для вещества Д получаем 4,8 г (0,15 моль) серы; для Е – 8,0 г (0,25 моль) серы. По соотношению числа молей серы ясно, что это сульфиды вида $\text{B}_x\text{S}_2, \text{B}_x\text{S}_3, \text{B}_x\text{S}_5$.

Для определения атомной массы В находим массовые доли элементов в сульфиде E:

$$\begin{aligned}\omega_B &= 7,5/15,5 \cdot 100\% = 48,39\%, \\ \omega_S &= 100\% - 48,39\% = 51,61\%, \\ \frac{x \cdot A_B}{5 \cdot 32} &= \frac{48,39}{51,61}; \quad x \cdot A_B = \frac{48,39 \cdot 160}{51,61} = 150.\end{aligned}$$

При x равных 1, 2, 3, 4 и 5 значения относительных атомных масс В составляют 150, 75, 50, 37,5 и 30 соответственно. Условию задачи удовлетворяет только мышьяк ($A_{As} = 75$). Тогда вещество Г – AsS, Д – As₂S₃, E – As₂S₅ (следует отметить, что реальная формула Г – As₄S₄).

Определим число молей серы, реагирующее с веществами А и E при синтезе X.

$$v_S = 4,8 : 32 = 0,15 \text{ (моль)}, \text{ при этом } v_E = 15,5 : 310 = 0,05 \text{ (моль)}.$$

Учитывая эти соотношения, а также аналогию свойств мышьяка и фосфора, запишем уравнение реакции синтеза вещества X:



Продукт реакции – аналог фосфата металла А. Рассчитаем относительную атомную массу А, для чего определим массовые доли компонентов в веществе X:

$$\omega_A = \frac{61,2}{81,5} \cdot 100 = 75,1\%; \quad \omega_{(As+S)} = 100 - 75,1 = 24,9\%;$$

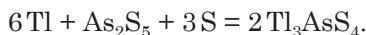
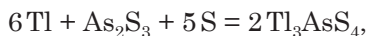
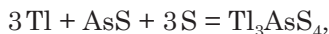
$$aA / (75 + 4 \cdot 32) = 75,1 / 24,9;$$

$$aA = 75,1(75 + 128) / 24,9 = 612,3.$$

По аналогии с формулой фосфата одновалентного металла относительная атомная масса А будет равна 204,1, что соответствует элементу таллию. Если валентность А больше 1, то получаются нереальные атомные массы.

Итак, искомые вещества: А – Tl, Б – S, В – As, Г – AsS, Д – As₂S₃, E – As₂S₅. Вещество X – Tl₃AsS₄.

Уравнения реакций:



16. Результаты описанных экспериментов позволяют определить молярную массу исходных веществ и установить их химическую природу.

1) Приближенное значение молярной массы кислоты А можно рассчитать по понижению температуры замерзания ее раствора следующим образом. В 76,1 г раствора содержится $m(A) = 10$ г кислоты А и $m(H_2O) = 76,1 - 10 \approx 66$ г воды. Отсюда находим, что для получения раствора с такой же концентрацией кислоты в 1000 г H_2O следует растворить $m(A) = 10 \cdot 1000/66 = 151,5$ г кислоты А.

Криоскопическая постоянная воды показывает, что понижение температуры замерзания раствора, в котором на 1 моль вещества приходится 1000 г H_2O , равно $1,86^\circ C$. Таким образом, понижение температуры замерзания приготовленного раствора кислоты на $2,5^\circ C$ соответствует $v(A) = 2,5/1,86 = 1,34$ моль растворенного вещества.

Следовательно, молярная масса кислоты А равна

$$M(A) = \frac{m(A)}{v(A)} = \frac{151,5}{1,34} \approx 113 \text{ г/моль.}$$

Это значение имеет оценочный характер, т. к. кислота в растворе частично диссоциирована. Степень диссоциации α кислоты можно определить, рассчитав концентрацию ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg c(H^+) = 1,4; \quad c(H^+) = 10^{-1,4} = 0,04 \text{ моль/л,}$$

$$\alpha = \frac{v(H^+)}{v(A)} = \frac{0,04}{1,34} \approx 0,03 \text{ или } 3\%.$$

Более точное значение молекулярной массы кислоты А можно определить по результатам титрования. На нейтрализацию 0,120 г кислоты пошло 23,4 мл 0,1 М раствора NaOH, что соответствует количеству NaOH, равному

$$v(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 23,4/1000 = 2,34 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Это количество равно числу моль-эквивалентов титруемой кислоты, отсюда эквивалентная масса кислоты А равна:

$$M_{\text{eq}}(A) = \frac{m(A)}{v_{\text{eq}}(A)} = \frac{0,120}{2,34 \times 10^{-3}} = 51,28 \text{ г/моль-экв.}$$

Полученное значение примерно вдвое меньше молярной массы кислоты А, рассчитанной по понижению температуры замерзания ее раствора. Отсюда следует, что кислота А является двухосновной и ее молярная масса равна:

$$M(A) = 2 \cdot M_{\text{eq}}(A) = 2 \cdot 51,28 = 102,6 \text{ г/моль.}$$

Запишем формулу органической двухосновной кислоты в общем виде: $C_xH_y(COOH)_2$. Выразим ее молекулярную массу как сумму атомных масс химических элементов, образующих вещество, с учетом числа атомов каждого элемента:

$$\begin{aligned} M(A) &= (x + 2) \cdot A(C) + (y + 2) \cdot A(H) + 4A(O) = \\ &= 12x + 2 \cdot 12 + y + 2 + 4 \cdot 16 = 12x + y + 90 = 102,6. \end{aligned}$$

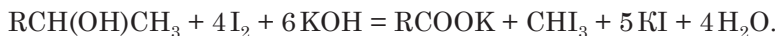
Отсюда $12x + y = 12,6$.

Исходя из числа 12,6 (с учетом возможной погрешности опыта), приходим к выводу, что в состав радикала C_xH_y не может входить более одного атома углерода. Тогда единственно возможной формулой двухосновной кислоты с одним атомом углерода, связывающим две карбоксильные группы, является формула малоновой кислоты

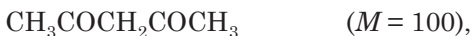


Эта кислота представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления $135,6^\circ\text{C}$ (с разл.).

2) Йодоформная реакция характерна для органических соединений, имеющих группу CH_3CO или $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$:



Исходя из условия превращения образующейся соли при подкислении в малоновую кислоту, можно предположить, что вещество Б — одно из следующих соединений:



По условию опыта, на окисление 0,10 г вещества Б израсходовано 1,5 г I_2 , что соответствует следующему количеству иода:

$$\nu(\text{I}_2) = \frac{m(\text{I}_2)}{M(\text{I}_2)} = \frac{1,5}{254} = 5,72 \times 10^{-3} \text{ моль}.$$

Примем, что вещество Б — первое из предполагаемых соединений. На окисление 1 моль этого вещества (содержит две группы CH_3CO) требуется 6 моль I_2 . Отсюда количество вещества Б, окисленного взятым иодом, составит:

$$v(\text{B}) = \frac{v(\text{I}_2)}{6} = \frac{5,72 \times 10^{-3}}{6} = 9,53 \times 10^{-4} \text{ моль.}$$

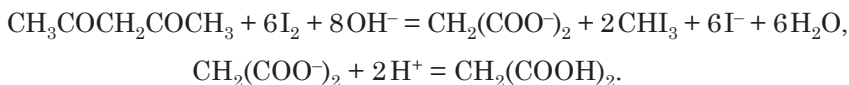
Молярная масса вещества Б будет равна:

$$M(\text{B}) = m(\text{B})/v(\text{B}) = \frac{0,10}{9,53 \times 10^{-4}} = 104,3 \text{ г/моль.}$$

На окисление 1 моль второго из предполагаемых соединений [две группы $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$] требуется 8 моль I_2 . Расчет, аналогичный проведенному выше, дает значение $M(\text{B}) = 139,9$ г/моль.

На окисление 1 моль третьего соединения, в структуре которого имеется по одной группе CH_3CO и $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$, расходуется 7 моль I_2 , и для него значение M – среднее между двумя вычисленными, т. е. $M(\text{B}) \approx 122$ г/моль.

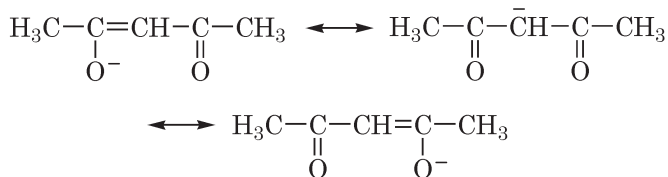
Таким образом, из трех значений рассчитанных молярных масс первое наиболее близко к заданному в условии задачи. Отсюда можно сделать вывод, что вещество Б – пентан-1,3-дион, или ацетилацетон (при обычных условиях жидкость). Его реакция с иодом в щелочной среде с последующим подкислением протекает следующим образом:



Ацетилацетон реагирует с натрием с образованием ацетилацетоната натрия:



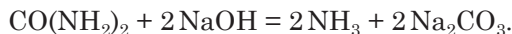
Анион натриевого производного ацетилацетона имеет мезомерное строение.



Возможность протекания этой реакции объясняется влиянием обеих карбонильных групп, которые обуславливают кислотность атомов водорода в группе CH_2 . Такое влияние также является причиной того, что в водном растворе ацетилацетон обладает слабокислыми свойствами [в растворе с рН 4, содержащем ~ 10 г ацетилацетона в 100 г (или ~ 1 моль в 1 л) раствора, концентрация ионов H^+ равна 10^{-4} моль/л].

3) Гидролиз вещества В в щелочной среде с образованием аммиака указывает на то, что это вещество – амид или нитрил, а образование диоксида углерода при кислотном гидролизе позволяет предположить, что вещество В является диамидом угольной кислоты (карбамид, мочеви́на): $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ ($M = 60$). Молекулярная масса карбамида хорошо согласуется с приведенной в условии задачи.

При щелочном гидролизе 1 моль карбамида выделяет 2 моль аммиака:



По условию задачи количество гидролизованного карбамида (вещества В) и соответствующее количество полученного аммиака составляют

$$\begin{aligned} \nu(\text{B}) &= m(\text{B})/M(\text{B}) = 0,12/60 = 2 \times 10^{-3} \text{ моль,} \\ \nu(\text{NH}_3) &= 4 \times 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

Аммиак связывается хлороводородной кислотой:



Количество HCl , содержащееся в 50 мл 0,1 М раствора кислоты, равно

$$\nu_1(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 0,05 = 5 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Из этого количества HCl часть (ν_2) затрачена на реакцию с аммиаком, а избыток (ν_3) нейтрализован:

$$\nu_2(\text{HCl}) = 4 \times 10^{-3} \text{ моль,} \quad \nu_3(\text{HCl}) = 1 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

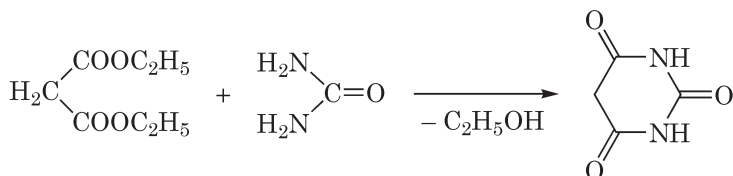
По результатам титрования на нейтрализацию кислоты потребовалось гидроксида натрия: $\nu(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 0,01 = 1 \times 10^{-3}$ моль. Это количество NaOH эквивалентно количеству HCl , взятой на титрование, что подтверждает вывод о химической природе вещества В.

Кислотный гидролиз карбамида протекает согласно уравнению:



Карбамид хорошо растворяется в воде, водный раствор имеет нейтральную реакцию и не обладает электропроводностью.

При взаимодействии карбамида с диэтилмалонатом в присутствии катализатора (вещества основного характера) образуется циклический амид малоновой кислоты (малонилмочевина, барбитуровая кислота):



Образующееся по этой реакции вещество Г содержит углерод, водород, азот и кислород; содержание кислорода

$$\omega_{\text{O}} = 100 - 37,5 - 3,1 - 21,9 = 37,5\%.$$

Мольное отношение элементов в этом веществе составляет:

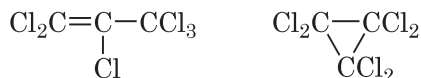
$$v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{N}}:v_{\text{O}} = \frac{37,5}{12} : \frac{3,1}{1} : \frac{21,9}{14} : \frac{37,5}{16} = 4:4:2:3.$$

Отсюда простейшая формула вещества Г – $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, и она согласуется с формулой малонилмочевины. В этом соединении атомы водорода группы CH_2 обладают кислотными свойствами (влияние карбонильных групп).

17. Определение состава вещества ведет к формуле $(\text{CCl}_2)_n$:

$$v_{\text{C}}:v_{\text{Cl}} = \frac{14,49}{12} : \frac{85,51}{35,5} = 1,2:2,4 = 1:2.$$

Плотность по водороду 125 дает молекулярную массу 250, и $n = 3$, что соответствует формуле C_3Cl_6 . Такой состав могут иметь лишь два изомера:



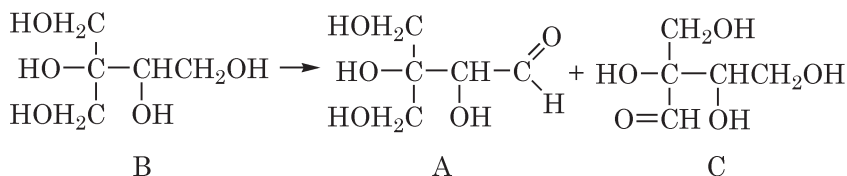
Вторая из этих молекул, гексахлорциклопропан, симметрична и содержит атомы хлора только одного «сорта».

18. Простейшая формула А:

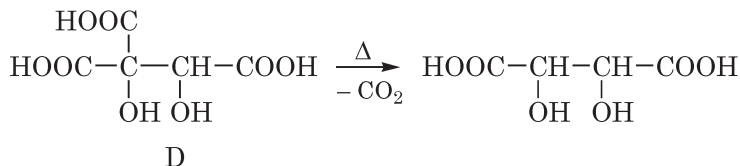
$$v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{O}} = \frac{40}{12} : \frac{6,67}{1} : \frac{53,33}{16} = 1:2:1 \text{ или } (\text{CH}_2\text{O})_x.$$

Растворы, кипящие при одинаковой температуре, содержат практически одинаковое число растворенных частиц в одинаковых объемах. В 100 мл раствора глицерина содержится $0,92:92 = 0,01$ моль глицерина, следовательно и 1,5 г соединения А соответствует 0,01 моль. Молекулярная масса А равна $1,5 \cdot 100 = 150$, откуда $x = 150:30 = 5$, т. е. молекулярная формула А – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. Скорее всего, это углевод (выделен из растений). Из формулы $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ следует, что молекула А содержит двойную связь или цикл. Присоединение 1 моль H_2 к 1 моль А даст соединение В состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ – один из изомеров пентагидроксипентана («пентита», наличие связей $\text{O}-\text{O}-\text{C}$ исключается по причине устойчивости к гидролизу).

Скелет изопентана исключаем, т.к. в нем не может быть больше четырех OH-групп. Окисление пентита с нормальной цепью приведет к альдозе, а затем к двухосновной кислоте с эквивалентной массой для $\text{HOOC}(\text{CHON})_3\text{COOH}$ $M_{\text{eq}} = 90$ или к кетозе, а затем к одноосновной кислоте $\text{HOCH}_2(\text{CHON})_2\text{C}(\text{O})\text{COOH}$ с $M_{\text{eq}} = 166$. Экспериментально определенный эквивалент для D: $0,815/(0,0188 \cdot 0,67) = 64,7$, что не соответствует $M_{\text{eq}} = 90$ и 166 . Соединения А и В имеют скелет изопентана (2-метилбутана), при этом пентит В может окисляться с образованием двух альдоз А и С (в отношении 1:2; вероятность окисления двух эквивалентных групп CH_2OH вдвое больше, чем третьей):



При дальнейшем окислении из А и из С образуется одна и та же трикарбоновая кислота D, $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ с эквивалентной массой 64,67, что хорошо согласуется с величиной, определенной экспериментально. Кислота D, как аналог малоновой кислоты, будет легко терять CO_2 при нагревании, превращаясь в винную кислоту:



19. Общая формула гомологического ряда алканов – $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$. Молекулярная масса члена ряда с числом атомов углерода x равна $14x + 2$, а следующего члена ряда ($x + 1$) соответственно равна $14x + 16$. Для того, чтобы соседние члены ряда были при указанной точности анализа различимы, содержание углерода в них должно отличаться не менее, чем на 1%, а водорода – не менее, чем на 0,6%. Следовательно, условия различения:

$$\begin{aligned}
 12(x + 1)/(14x + 16) - 12x/(14x + 2) &> 0,01; \\
 (2x + 2)/(14x + 2) - (2x + 4)/(14x + 16) &> 0,006.
 \end{aligned}$$

Решая полученные неравенства, получаем, что они удовлетворяются при $x < 2,9$ для углерода и при $x < 3,8$ для водорода. Следова-

тельно, по углероду неразличимы пропан и бутан, а по водороду – бутан и пентан. При указанной точности методами элементного СН-анализа одновременно по обоим элементам могут быть различены только три первые члена гомологического ряда алканов.

Проверка результата: пропан С – 81,82%, Н – 18,18%; бутаны С – 82,76%, Н – 17,24% ($\Delta = 0,94\%$ и $0,89\%$); пентаны С – 83,33%, Н – 16,67% ($\Delta = 0,57\%$ и $0,57\%$).

2. Расчеты с использованием уравнений химических реакций

2.1. Определение формулы неизвестного вещества по количественным данным о его превращениях

Большая часть химиков в своих исследованиях пользуется разнообразными методами количественного анализа для определения химического состава соединения: экстракцией, хроматографией, всевозможными видами спектроскопии, масс-спектрометрией, элементным анализом. Постараемся показать, как из минимума количественных данных можно получить максимум информации о веществе. Заодно научимся определять формулу неизвестного вещества по продуктам его превращений

Типичный пример такой задачи: при сжигании m г органического вещества получено m_1 г диоксида углерода и m_2 г воды. Определить формулу вещества.

Что такое простейшая (эмпирическая) формула? Это атомные и, соответственно, молярные соотношения составляющих элементов, т. е. соотношение дробей, в числителе которых масса элемента, а в знаменателе относительная атомная масса.

В исходное органическое вещество могут входить все составляющие продуктов сгорания: водород, углерод, кислород. В 44 г CO_2 содержится 12 г углерода, в m_1 г CO_2 – x г углерода,

$$x = \frac{12m_1}{44} = \frac{3m_1}{11} \text{ г.}$$

В 18 г H_2O содержится 2 г водорода, в m_2 г H_2O – y г водорода,

$$y = \frac{2m_2}{18} = \frac{m_2}{9} \text{ г.}$$

Масса кислорода равна $(m - x - y)$ г, так как другие элементы в продуктах сгорания отсутствуют.

Рассчитываем простейшую формулу:

$$\begin{aligned} v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{O}} &= \frac{3m_1}{11 \cdot 12} : \frac{m_2}{9 \cdot 1} : \frac{m - 3m_1/11 - m_2/9}{16} = \\ &= \frac{m_1}{44} : \frac{m_2}{9} : \frac{m - 3m_1/11 - m_2/9}{16}. \end{aligned}$$

Формула вещества: $[C_{m_1/44}H_{m_2/9}O_{(n-3m_1/11-m_2/9)/16}]_n$. Здесь $n = M/M_0$, где M – относительная молекулярная масса вещества, M_0 – относительная молекулярная масса, рассчитанная по простейшей формуле.

Сформулируем задачу в более общем виде: при сжигании m г некоторого вещества получены соединения X_pO_q , Y_kO_r , ..., Z_zO_w (любой из индексов может равняться нулю), массы которых m_1 , m_2 , ..., m_n соответственно. Определить формулу вещества.

Необходимо определить массы элементов X, Y, ..., Z, входящих в сожженное вещество:

$$pM(X) - pM(X) + 16q$$

$$m(X) - m_1$$

$$m(X) = \frac{m_1 p M(X)}{p M(X) + 16q}.$$

Аналогично:

$$m(Y) = \frac{m_2 k M(Y)}{k M(Y) + 16r}, \dots, m(Z) = \frac{m_n z M(Z)}{z M(Z) + 16w}.$$

Масса кислорода в веществе:

$$m(O) = m - \sum m(X), \dots, m(Z).$$

Простейшая формула в дробных числах:

$$\begin{aligned} v_X : v_Y : \dots : v_Z &= \frac{m(X)}{M(X)} : \frac{m(Y)}{M(Y)} : \dots : \frac{m(Z)}{M(Z)} = \\ &= \frac{p m_1}{p M(X) + 16q} : \frac{k m_2}{k M(Y) + 16r} : \dots : \frac{z m_n}{z M(Z) + 16w}, \end{aligned}$$

т. е. формула: $X_{[p m_1 / (p M(X) + 16q)]} Y_{[k m_2 / (k M(Y) + 16r)]} \dots Z_{[z m_n / (z M(Z) + 16w)]}$.

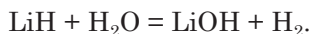
Несовпадение m и $\sum m(X), \dots, m(Z)$ означает, что в соединении есть кислород, а молекулярная формула соединения вычисляется аналогично предыдущему случаю.

В этом разделе вы встретите в качестве составных частей рассматриваемого типа задач и те, основные элементы которых мы уже разобрали ранее.

Пример 1. При электролизе расплава 8 г некоторого вещества на аноде выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Какое было вещество? Можно ли провести электролиз его водного раствора?

Решение. Выделившийся на аноде водород содержался в веществе в виде H^- . Значит, анализу подвергли гидрид: $2H^- - 2e^- = H_2$.

Водород объемом 11,2 л (н.у.) имеет массу 1 г, т.е. на 1 г водорода в гидриде приходится 7 г металла. Отсюда атомная масса металла $7n$, где n – количество атомов водорода в гидриде. Для $n = 1-8$ существует три элемента с массой, кратной 7: Li, Si, Fe. Кремний ($n = 4$) отпадает, поскольку SiH_4 не проводит электрический ток, а степень окисления 8 ($n = 8$, $M = 56$ г/моль) у железа в данном случае весьма маловероятна. Следовательно, был взят гидрид лития LiH. Электролиз водного раствора LiH провести не удается из-за разложения последнего водой:



Пример 2. При сжигании 23 г газообразного вещества с плотностью $\rho = 2,05$ г/л при н.у. получено 44 г диоксида углерода и 27 г воды. Изобразите структурную формулу этого вещества.

Решение. Неизвестный газ – X. Согласно закону для идеальных газов

$$M(X) = \rho xRT/p = 46 \text{ г/моль};$$

$$v(X) = 23/46 = 0,5 \text{ моль}; \quad v(\text{CO}_2) = 44/44 = 1,0 \text{ моль};$$

$$v(\text{C}) = 1 \text{ моль}; \quad m(\text{C}) = 12 \text{ г};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 27/18 = 1,5 \text{ моль}; \quad v(\text{H}) = 3 \text{ моль}; \quad m(\text{H}) = 3 \text{ г}.$$

Соединение содержит также кислород, поскольку

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = 12 + 3 = 15 \text{ г} < 23 \text{ г},$$

$$m(\text{O}) = 23 - 15 = 8 \text{ г}; \quad v(\text{O}) = 0,5 \text{ моль};$$

$$v(\text{C}):v(\text{H}):v(\text{O}) = 1:3:0,5 = 2:6:1.$$

Молекулярная формула соединения $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Этой формуле отвечают два соединения: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (этанол) и $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ (диметиловый эфир), но этанол при обычных условиях жидкость, значит, неизвестный газ – диметиловый эфир.

Пример 3. При термическом разложении 1,55 г твердого соединения углерода с фтором образовалось 0,438 г сажи и 265 мл смеси предельных газообразных фторуглеродов. Установить мольное соотношение элементов в исходном соединении.

Решение. Поскольку мы не представляем, какие фторуглероды получились при разложении, будем оперировать средней молекулярной массой. 265 мл газов – это 0,0118 моль, а их масса

$1,55 - 0,438 = 1,112$ (г). Соответственно, средняя молярная масса составляет 94 г/моль.

Формула предельного фторуглерода C_nF_{2n+2} .

$$M = 12n + 2 \cdot 19n + 2 \cdot 19 = 94; \quad n_{\text{ср}} = 1,12.$$

Получаем массу углерода в смеси фторуглеродов:

$$(12 \cdot 1,12/94) \cdot 1,112 = 0,159 \text{ (г)}.$$

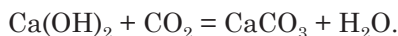
Суммарная масса углерода в исходном соединении: 0,438 (масса сажи) + 0,159 (углерод в предельных фторуглеродах) = 0,597 (г), остальное (0,953 г) – фтор.

Молярное соотношение $C:F = 0,597/12 : 0,953/19 = 1:1$. Логичнее всего предположить, что исходное соединение – гексафторбензол C_6F_6 . Возможные варианты предлагаем нарисовать самостоятельно.

Пример 4. Газообразный насыщенный нециклический углеводород объемом 224 мл (н. у.) сожгли, а продукты растворили в 1 л известковой воды с массовой долей вещества 0,148% (плотность 1,0 г/мл). При этом было получено 1,0 г осадка. Определите молекулярную формулу углеводорода.

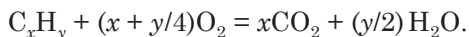
Решение. Существует большое число задач с двумя ответами, причем количество баллов за очевидный ответ, например, 2 из 10, а за неочевидный – остальные 8. Определение формулы органического соединения по количеству выпавшего карбоната кальция – самый популярный тип таких задач. Задается неизвестное количество $Ca(OH)_2$, и вариантов решения сразу два – с его недостатком и с его избытком. При недостатке щелочи лишний CO_2 растворяет осадок карбоната (точнее, он выпадает лишь частично), при избытке – можно считать по $CaCO_3$ (если не принимать в расчет заметную растворимость карбоната кальция в воде).

Запишем уравнение реакции:



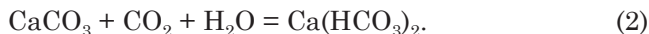
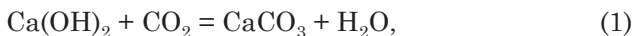
Гидроксида кальция в растворе было $1000 \cdot 0,148/100 = 1,48$ г или $1,48/74 = 0,02$ моль. Карбоната кальция образовалось $1,0/100 = 0,01$ моль.

Пусть гидроксид был в избытке. Тогда при горении углеводорода образовалось 0,01 моль CO_2 , а исходного углеводорода было взято также 0,01 моль (0,224/22,4). Уравнение реакции:



Очевидно, что $x = 1$, откуда неизвестный углеводород – метан, CH_4 .

Теперь пусть в избытке будет CO_2 . Уравнения реакций:



По реакции (1) образовалось 0,02 моль $CaCO_3$, на что израсходовано 0,02 моль CO_2 . Затем 0,01 моль $CaCO_3$ растворился согласно реакции (2), на что затрачено 0,01 моль CO_2 . Суммарное количество углекислого газа – 0,03 моль. Из чего следует, что взятый углеводород – пропан, C_3H_8 .

Задачи

1. При сжигании неизвестного вещества в кислороде образовалось 3,6 мл воды и 2,24 л азота (при н. у.). Относительная плотность паров этого вещества по водороду равна 16. Определите молекулярную формулу вещества. Что можно сказать о его свойствах?
2. На растворение навески неизвестного металла потребовалось 109,5 г раствора соляной кислоты с массовой долей 20%. При этом образовался раствор хлорида неизвестного металла с массовой долей 25,7%. Определите, какой металл был растворен в соляной кислоте.
3. При нагревании 12,8 г белого кристаллического вещества оно полностью разложилось на азот и воду. При н. у. объем выделившегося азота составил 4,48 л. Определите, какое вещество было нагрето.
4. При попытке получить изотоп 104-го элемента с массой 260 бомбардировкой мишени из плутония-242 ионами неона-22 было обнаружено образование изотопа 102-го элемента с массой 256. Напишите возможное уравнение ядерной реакции, приводящей к образованию изотопа элемента 102.
5. При сжигании 21,0 г некоторого органического вещества в кислороде образуется 16,8 л CO_2 , 2,80 л N_2 (н. у.), и 4,50 г воды. Определите структурную формулу вещества, если известно, что при действии хлора в присутствии хлорида алюминия оно может образовать два изомерных моноклорпроизводных.

6. При прокаливании 80 г безводного сульфата трехвалентного элемента получается его оксид массой на 24 г меньше молярной массы элемента. Определите, какой это элемент.

7. При прокаливании 1 моль сульфата двухвалентного элемента получили a г оксида этого элемента состава MO. При прокаливании a г этого же сульфата образуется b г того же оксида, а при прокаливании b г сульфата – 20 г оксида. Сульфат какого элемента взяли для исследований?

8. Реакция двух газов, смешанных в молярном соотношении 1 : 2, в замкнутом объеме приводит к образованию раствора плавиковой кислоты с массовой долей 69%. Что это за газы? Ответ мотивируйте.

9. Для полного сгорания некоторого органического вещества потребовалось в 2 раза меньше кислорода, чем для полного сгорания следующего члена гомологического ряда. Какие это могут быть соединения?

10. Соль одновалентного металла массой 74,4 г нагрели в закрытом сосуде, при этом получилось 26,8 мл бесцветной жидкости с концентрацией вещества 11,2 моль/л. Определите формулу соли, если известно, что она содержит металл, водород, 25,80% серы и 51,61% кислорода.

11. В результате сжигания в атмосфере хлора смеси двух простых веществ образовалась смесь хлоридов с массой, в 8,5 раза превышающей массу исходной смеси. Установите возможный качественный и количественный состав исходной смеси.

12. Три одинаковых порции водного раствора соединения А обрабатывали 1,5-молярными растворами различных реагентов. Первую порцию обработали раствором сульфата натрия до прекращения выделения осадка. При этом образовалось 2,58 г белого вещества, и было израсходовано 10,0 мл раствора сульфата натрия. Такое же количество белого осадка образуется при действии 30,0 мл раствора карбоната натрия на вторую порцию раствора. Наконец, под действием избытка гидроксида натрия на третью порцию раствора выпало 1,55 г белого осадка. Определите, о каком соединении идет речь. Напишите уравнения реакций.

13. Минерал массой 3,446 г измельчили в порошок и подействовали на него раствором серной кислоты. При этом выделилось 0,448 л (н. у.) газа А, а раствор (Б) стал окрашенным. В него добавили избыток железных опилок, окраска раствора изменилась, а масса опилок увеличилась на 0,231 г. Опилки отделили, остаток упарили досуха. Полу-

чили 8,340 г кристаллического вещества В. Газ А пропустили через раствор гидроксида бария. Выделилось 3,946 г осадка Г, который растворялся в соляной кислоте.

Определите вещества А, Б, В, Г. Установите состав минерала.

14. Образец серебряного сплава массой 7,65 г был полностью растворен в 50%-ной азотной кислоте. Голубоватый раствор нейтрализовали оксидом цинка и разбавили до объема 500 мл, разделив затем на пять равных частей.

К первой пробе добавили избыток раствора хлорида калия и получили 1,70 г осадка. Масса внесенной во вторую пробу медной пластинки увеличилась на 0,61 г. Третью пробу встряхивали с порошком железа. Отделенный осадок после обработки разбавленной серной кислотой имел массу 1,53 г. Четвертая проба осаждалась избытком раствора гидроксида натрия. После прокаливания осадка образовался черный порошок массой 1,18 г. Наконец, при действии на пятую пробу избытком водного аммиака выпал белый осадок, нерастворимый в разбавленной серной кислоте, а раствор из голубоватого стал синим.

Объясните (без вычислений) результаты проведенных испытаний. Установите качественный состав сплава и вычислите процентное массовое содержание серебра в этом сплаве. При решении задачи можете ограничиться записью только тех химических уравнений, которые необходимы для расчетов.

15. Навеску карбида неизвестного металла массой 3,54 г обработали водой. При этом образовался белый осадок и выделилось 0,896 л газа (н. у.). Этот газ сожгли и получили 0,448 л CO_2 и 1,08 мл воды.

Определите формулу карбида. Что можно сказать о составе газа, образующегося при разложении взятого карбида водой?

16. В атмосфере кислорода сожгли 6 г некоторого вещества. Полученное при сгорании вещество поглотили 38,57 мл 37%-ного раствора едкого натра (плотность 1,40), при этом содержание щелочи в процентах по массе в растворе снизилось вдвое. Образовавшийся раствор может химически связать 11,2 л диоксида углерода (н. у.). Какое вещество было сожжено?

17. В результате прокаливания смеси карбоната кальция и неизвестного вещества Х получили 4,48 л газообразных продуктов (н. у.); 20,8 г твердого остатка и 7,2 мл жидкости, плотность паров которой по воздуху равна примерно 0,6. После пропускания газа через избыток раствора щелочи объем газа уменьшился вдвое, причем оставшийся газ не горюч и примерно на 3% легче воздуха. При попытке растворить твердый остаток в воде, взятой в избытке, только 5,6 г вещества пере-

шло в раствор, при этом осталось темно-зеленое вещество, растворимое в растворах кислот и щелочей.

Установите формулу неизвестного вещества X и напишите уравнения реакций, о которых шла речь.

18. Один моль вещества А реагирует последовательно с 3 моль вещества В в водном растворе в присутствии в качестве катализатора основания [например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$] по схеме:



гидрирование вещества Д приводит к Е:



Вещество Е имеет следующий состав: 44,18% С; 8,82% Н; 47% О, его относительная молекулярная масса – 136. Учитывая, что 13,6 г Е реагируют с 40,8 г уксусного ангидрида с образованием только вещества Ж и уксусной кислоты, определите вещества А, Б, В, Г, Д, Е и Ж. Напишите уравнения описанных реакций.

19. При сгорании 1,26 г некоторого вещества образуется 0,88 г углекислого газа, 0,90 г воды и 224 мл азота (объем измерен при 27°C и давлении 1,1 атм.). Обработка 0,63 г того же вещества щелочным раствором перманганата калия приводит к выделению 224 мл газа с плотностью 0,76 г/л, а подкисление образующегося щелочного раствора соляной кислотой ведет к выделению 224 мл газа с плотностью 1,96 г/л (н. у.). Определите строение неизвестного вещества и предложите способ его получения из доступного природного сырья.

20. Первое упоминание о веществе (1809 г.) – «пригорело-уксусный спирт» – бесцветная жидкость, по запаху напоминает перечную мяту и горький миндаль. Смешивается с водой во всех отношениях, легко воспламеняется. Структурная формула установлена А. М. Бутлеровым в 1865 г. Образуется при нагревании ацетата кальция, кроме этого вещества образуется только карбонат кальция. Не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра. Какое это вещество?

21. При прокаливании соли А при 600°C в атмосфере аргона ее масса и цвет не меняются. Приготовили 1%-ные растворы прокаленной и непрокаленной соли А. Оба раствора окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет и образуют осадки с растворами нитратов бария, свинца и серебра. Для полного выделения этих осадков из одних и тех

же количеств приготовленных растворов затрачены следующие объемы растворов осадителей (мл):

	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	AgNO_3
1%-ный раствор соли А	18,4	26,3	28,4
1%-ный раствор прокаленной соли А	13,8	26,3	7,1

Определите вещество А, объясните результаты опыта и напишите уравнения реакций.

22. На полное сгорание 1 объема газа Х израсходовано 5 объемов кислорода. При этом соотношение масс образовавшихся продуктов (диоксида углерода и воды) составило 4,89:1.

1) Изобразите структурные формулы всех возможных изомеров Х, укажите, какие из них являются нестабильными и почему.

2) Какое из соединений должно иметь наибольшую кислотность, а какое – наибольшую основность и почему?

23. Экологически чистый способ производства известного органического вещества Б заключается в следующем. В электролизер с разделенным катодным и анодным пространством, содержащий раствор $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+]\text{ClO}_4^-$ в дихлорметане, добавили 10,0 г N_2O_4 и 9,0 г индивидуального органического вещества А. Раствор подвергли электролизу током 268 мА в течение 10 часов. При этом газы не выделялись. По окончании электролиза из анолита было выделено 12,3 г соединения Б и 1,20 г непрореагировавшей жидкости А. (Постоянная Фарадея 26,8 А·ч/моль).

1) Определите вещества А и Б, приняв выход по току равным 100%.

2) Предложите механизм протекания электрохимической реакции.

3) Какова роль $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+]\text{ClO}_4^-$?

24. При сжигании в токе кислорода 10 г белого кристаллического вещества было получено 3,820 л CO_2 (н. у.) и 6,591 г желтого порошка. Определите оба соединения, если известно, что желтый порошок представляет собой бинарное соединение переходного металла, содержащее по данным химического анализа 79,30% металла по массе.

25. На раствор, содержащий 4,73 г смеси двух галогенидов неизвестного одновалентного металла, подействовали избытком раствора нитрата серебра. При этом выпал осадок массой 4,23 г. Если на тот же раствор галогенидов подействовать избытком раствора нитрата таллия (I), то выпадает осадок галогенидов таллия (I) массой 6,15 г. Определите, какие галогениды входили в состав смеси, если дополнительно известно, что их молярное соотношение в ней равно 1:1.

26. Бесцветное кристаллическое вещество А содержит 19,05% углерода и при длительном нагревании при 120 °С образует вещество В. Прокаливание вещества В ведет к полному его разложению с образованием смеси водяного пара и двух газов Х и У в мольном отношении 1 : 1 : 1. Плотность этой газовой смеси, вызывающей помутнение известковой воды и не изменяющей окраски раствора перманганата калия, при 273 °С и атмосферном давлении равна 0,67 г/л.

Установите формулы веществ А, В, Х и У.

27. Установите структуру некоторого соединения Х, применяемого в качестве ароматизирующей добавки, если известно:

1) соединение Х плохо растворяется в воде и в водном растворе гидроксида натрия, но гидролизует в водном растворе кислоты;

2) если кислый раствор соединения Х нейтрализовать избытком раствора гидроксида натрия, а потом подействовать аммиачным раствором оксида серебра, то из соединения Х можно получить моносодиевую соль У, в составе которой: 17,65% С, 6,62% Н, 58,82% О. Если же раствор обработать перманганатом натрия, то получится втрое больше соли У, чем при обработке аммиачным раствором оксида серебра.

28. При полном сгорании 0,7 г неизвестного вещества А образуется 0,9 г H_2O и 2,2 г CO_2 . При реакции с бромоводородом это вещество образует единственный продукт Б с массовой долей брома 38,65%. Предложите структуры веществ А и Б.

29. При обработке 1,8 г соединения А, имеющего состав $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, метилмагниййодидом получено 896 мл метана (273 К, 1 атм). Соединение А может быть разделено кристаллизацией на две фракции, одна из которых может быть разделена на оптические антиподы. Напишите возможные пространственные структуры соединения А.

30. Установите строение соединения А состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2\text{Cl}$, которое взаимодействует с раствором соды или щелочи на холоде. После нейтрализации 1,12 г А под действием 0,4 г гидроксида натрия образуется соединение Б, не содержащее ни хлора, ни натрия. Оно способно прореагировать еще с 0,4 г NaOH , в результате чего образуется вещество В состава $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{Na}$. Определите вещества А, Б и В. Напишите уравнения их превращений.

31. Бесцветная, резко пахнущая жидкость А перегоняется без изменения состава при 100 °С. Плотность паров этой жидкости по водороду зависит от температуры измерения и равна 1,335 при 100 °С и 2,50 при 20 °С. Если жидкость А прибавить к свежесоажденному стехиометрическим количеством щелочи гидроксиду меди, то последний рас-

творяется с образованием голубого раствора. При нагревании 1 г жидкости А с избытком концентрированной серной кислоты выделяется 360 мл газа с плотностью по воздуху 0,966; если же 1 г жидкости А добавить к раствору серной кислоты, содержащему избыток диоксида марганца, то выделяется такой же объем другого газа, в 1,57 раза более тяжелого, чем первый. (Объемы газов приведены к н.у.)

Установите состав жидкости А. Ответ подтвердите необходимыми расчетами и уравнениями реакций. Объясните, почему состав этой жидкости не изменяется при перегонке, и почему относительная плотность ее паров зависит от температуры.

32. Оптически активный сложный эфир имеет формулу $C_6H_{12}O_2$. Образец эфира массой 11,6 г нагрели с водным раствором гидроксида натрия, взятом в избытке. По окончании реакции щелочную реакцию смесь несколько раз проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Водный раствор, отделенный от эфирной вытяжки, оптической активности почти не проявляет. Эфирные экстракты объединили и высушили сульфатом магния, затем осушитель отфильтровали, отогнали диэтиловый эфир и перегнали остаток. Получено 7,4 г жидкости, кипящей при $100^\circ C$ (выход вещества количественный).

Изобразите структурную формулу исходного эфира. Какое строение имел бы эфир, если бы водный раствор после щелочного гидролиза был оптически активным? Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза изомеров эфира.

33. Органическое вещество А содержит 54,55% углерода, 9,09% водорода и 36,36% кислорода и имеет относительную плотность паров по водороду, равную 22. Это вещество легко восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. При восстановлении 11 г этого вещества водородом в присутствии платинового катализатора при $30^\circ C$ и последующем пропускании продукта реакции В над оксидом алюминия при $350^\circ C$ образуется углеводород В, который обесцвечивает раствор брома в тетрахлорметане, образуя при этом 37,5 г дибромпроизводного Г. Установите структурные формулы веществ А, Б, В и Г и вычислите выход Г в расчете на взятое количество исходного вещества А.

34. Вещества А и Б бурно реагируют между собой с образованием продукта В. При обработке В оксидом углерода(IV) образуются вещества Б и Г (Г содержит 8,14% углерода и 32,5% кислорода). Определите вещества А, Б, В и Г, напишите уравнения реакций.

35. Вещество А содержит 75% С, 12,5% Н и 12,5% О. Это вещество имеет неразветвленный скелет, нерастворимо в воде, но растворяется в растворе щелочи, причем содержит одинаковые функциональные группы.

Сжигание 0,500 г вещества В в атмосфере кислорода дает 0,2387 г CO_2 , 0,0815 г воды и вещество Y, которое хорошо растворимо в CCl_4 , плохо растворимо в воде и спирте. Спиртовой раствор вещества Y медленно обесцвечивается, а полученная бесцветная жидкость при действии раствора нитрата серебра выделяет осадок, частично растворимый в растворе аммиака. Водный раствор Y обесцвечивается как при действии раствора тиосульфата натрия, так и небольшого количества анилина, а при действии раствора иодида калия меняется оттенок окраски раствора.

Данные физико-химических исследований показывают, что молекула вещества В обладает симметричным строением. Взаимодействие В с продуктами реакции А и аммиачного раствора оксида серебра приводит к соединению С, которое идентично веществу, выделяемому из природных веществ биологического происхождения.

Установите строение веществ А, В, С, Y, назовите их по систематической номенклатуре и напишите необходимые уравнения реакций.

36. Жидкое вещество А ($t_{\text{кип}} = 188^\circ\text{C}$) при действии щелочей не выделяет водорода и в спектре ЯМР ^1H содержит два сигнала (ЯМР ^1H – ядерный магнитный резонанс на ядрах протия – метод, позволяющий отличить, в частности, структурно неэквивалентные атомы водорода).

После сжигания в потоке кислорода 214,4 мг А масса трубки для поглощения паров воды увеличилась на 184,8 мг, а трубки для поглощения углекислого газа – на 257,9 мг. В лодочке для сжигания осталось 176,0 мг белого порошка Б. Вещество Б по химическим свойствам – оксид, нерастворимый в разбавленных кислотах. По данным элементного анализа содержит 53,28% кислорода.

После прокаливания в потоке углекислого газа 198,6 мг А совместно с избытком CuO было собрано над концентрированным раствором KOH 33,1 мл газа (21°C , 752 мм рт.ст., давлением паров воды пренебречь).

786,4 мг вещества А в газообразном состоянии (205°C , 752 мм рт.ст.) занимают объем 134 мл.

Установите простейшую и молекулярную формулу соединения А. Предположите его возможные структурные формулы и обоснуйте их.

37. Белое кристаллическое вещество А не разлагается при нагревании; 3,783 г этого вещества растворили в сильно разбавленном растворе соляной кислоты, выделился газ Б. Затем воду выпарили, при этом образовались две соли: хлорид натрия и соль В, содержащая 12,06% натрия и 71,32% кислорода, малорастворимая в воде. Нагревая соль В, получили соль Г, которая состоит из 34,94% натрия, 48,63% кислорода и еще одного элемента. При взаимодействии того же количества вещества А с концентрированной серной кислотой образовалось

1,120 л газа Д и газ Б (н. у.). Газ Д сгорает на воздухе с образованием 2,702 г воды и 3,481 г твердого оксида Е, содержащего 68,95% кислорода.

Определите соединения А, Б, В, Г, Д и Е. Напишите уравнения реакций. Ответ подтвердите расчетом.

38. При нагревании 16,85 г ярко-красного вещества А с 2,23 г порошка железа при 1000 К образовался твердый остаток Б и выделилось 3,04 л паров некоторого вещества Е (1000 К, 101,3 кПа). Длительное сплавление остатка Б с 21,63 г пероксидисульфата калия $K_2S_2O_8$ при 650 К дало 2,51 л смеси В двух газов (650 К, 101,3 кПа) и 23,54 г твердого остатка Г, водный раствор которого темнеет при добавлении иодида калия.

Смесь В частично поглощается водным раствором аммиака, который сначала темнеет, а потом образует бесцветный раствор Д. При добавлении к этому раствору избытка концентрированной азотной кислоты появился бурый газ и темно-серые кристаллы.

Известно, что вещество А способно при нагревании обратимо изменить свой цвет на желтый.

Определите состав веществ А, Б, В, Г, Д и Е. Напишите уравнения протекающих реакций. Объясните происходящие изменения и подтвердите ответ расчетом.

39. Газ А [плотность 1,25 г/л (н. у.)] может быть получен реакцией бинарного солеобразного вещества, содержащего водород, с хлоридом элемента Х. Этот газ выделяет большое количество тепла при сгорании. Газ А обесцвечивает бромную воду; если после этого раствор упарить досуха, в остатке окажется единственное вещество Б – важный антисептический препарат. Эбулиоскопическое измерение (по повышению температуры кипения раствора) относительной молекулярной массы Б дало величину 62. Конденсат, собранный при упаривании, содержит, кроме воды, еще одно вещество, дающее осадок с раствором нитрата серебра. Массовая доля серебра в осадке 57,45%.

Определите, о каких веществах идет речь, ответ обоснуйте. Могут ли существовать другие соединения, включающие те же элементы, что и А? Будет ли зависеть состав продуктов реакции А с бромной водой от ее концентрации?

40. Некоторая жидкость перегоняется в интервале температур 34–40 °С. Она мало растворима в воде, не способна к реакции с гидроксидом меди (II), очень медленно реагирует со щелочью на холоде. Навеску этой жидкости массой 1,0000 г сожгли, получив при этом 0,9722 г воды, 0,1718 г хлороводорода и 2,0030 г диоксида углерода. Исследуемую жидкость поместили в колбу с обратным холодильником и обработали

горячим раствором гидроксида натрия. Произошло частичное растворение жидкости, что сопровождалось выделением газа с резким запахом. Оставшуюся нерастворенной часть жидкости отделили и обрабатывали концентрированным раствором иодида водорода, в результате чего она прореагировала с образованием иодэтана.

Определите состав жидкости. Используя все данные задачи, покажите, однозначно ли ее решение. Ответ обоснуйте. Напишите уравнения реакций. Какое вещество обуславливает появление резкого запаха? Предположите механизм образования иодэтана.

41. При гидролизе 7,42 г некоторого эфира получено 3,22 г одноосновной карбоновой кислоты и 6,72 г одноатомного спирта. Какой эфир был взят для гидролиза?

42. Соединение X состоит из азота и водорода. При сильном нагревании 3,2 г вещества X оно полностью разлагается без образования твердого остатка. Полученная газовая смесь частично абсорбируется серной кислотой (при этом объем газовой смеси уменьшается в 2,8 раза). Неабсорбированный газ, представляющий собой смесь водорода и азота, при нормальных условиях занимает объем 1,4 л и имеет плотность 0,786 г/л. Определите химическую формулу соединения X.

43. Для восстановления 3,2 г оксида металла требуется 1,344 л водорода. При растворении полученного металла в избытке соляной кислоты выделяется 0,896 л водорода (объемы газов измерены при н. у.). Определите, какой это металл. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

44. При сливании двух растворов, содержащих соответственно 7,77 г некоторой соли угольной кислоты и 3,60 г сульфата двухвалентного металла получилось 6,99 г осадка, причем обе соли прореагировали полностью. Какие вещества находились в исходных растворах?

45. При сливании 50 г 10,44%-ного раствора нитрата некоторого металла с 200 г 1,36%-ного раствора хорошо растворимой соли серной кислоты выпало 4,66 г осадка. Определите, какие соли содержались во взятых растворах, если известно, что оба исходных соединения прореагировали полностью.

46. Раствор некоторой соли, имеющий щелочную реакцию, при нагревании медленно нейтрализовали хлоридом аммония. На это ушло 2,675 г NH_4Cl ; в результате выделилось 1,70 г газообразных веществ, а сухой остаток после выпаривания полученного раствора представ-

лял собой хлорид натрия. Определите исходную соль, если известно, что она не проявляет окислительных свойств.

47. Калиевая соль одноосновной неорганической кислоты, состоящая из трех химических элементов (молекулярная масса ≤ 220), содержит 31,68% кислорода. Что это за соль? Может ли она быть получена в высококипящем состоянии? С какой целью ее могут использовать в медицине? Можно ли решить эту задачу, если бы было неизвестно число химических элементов, входящих в состав соли?

48. Прокалили навеску нитрата неизвестного металла. Масса твердого продукта прокаливания, вещества А, была равна 3,32 г. Вещество А затем нагрели в токе водорода, при этом образовалось простое вещество массой 2,36 г. Летучие продукты прокаливания исходной соли пропустили через 10%-ный раствор гидроксида натрия массой 32 г. При этом гидроксид натрия полностью прореагировал, и масса раствора увеличилась на 8,64 г. Установите состав исходной соли.

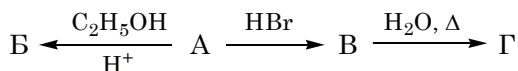
49. Бесцветная легкокипящая, не смешивающаяся с водой инертная жидкость А содержит 38,65% углерода и 9,66% водорода. При окислении А пероксидом водорода или органическими пероксидами образуется инертная высококипящая жидкость Б без цвета и запаха, растворимая в воде и органических растворителях, и содержащая 30,77% углерода, 7,6% водорода и 20,51% кислорода. При окислении А или Б перманганатом калия образуется бесцветное кристаллическое вещество В, растворимое в воде и органических растворителях, устойчивое к дальнейшему окислению. Оно содержит 25,50% углерода, 6,33% водорода и 34,01% кислорода. Определите вещества А, Б и В. Какие процессы протекали при окислении А и Б? Как можно синтезировать А из природного сырья?

50. В избытке кислорода сожгли 1,00 г 10%-ного раствора неизвестного вещества в ледяной уксусной кислоте, причем израсходовано 672 мл кислорода (н. у.), при этом образовались только вода (0,569 мл) и углекислый газ (708 мл при н. у.). Раствор какого вещества сожгли? С какими из предложенных веществ оно способно вступать в химические реакции: гидроксид калия, иодоводородная кислота, бут-2-ен, диметилдисульфид?

51. Неизвестный газообразный углеводород объемом 10 мл смешали с 70 мл кислорода, смесь сожгли. После конденсации водяных паров объем газовой смеси составил 65 мл. При пропускании газа в раствор гидроксида калия объем газа уменьшился до 45 мл. Рассчитайте мо-

лекулярную формулу неизвестного углеводорода, считая, что объемы газов измерены при н. у.

52. Органическое вещество А, содержащее 41,38% углерода, 3,45% водорода и кислород, является сырьем для получения ряда продуктов по схеме:



Вещество Б содержит 55,81% углерода, 6,97% водорода и кислород; состав вещества Г: 35,82% углерода, 4,48% водорода, остальное – кислород. На нейтрализацию 2,68 г вещества Г расходуется 20 мл 2 М раствора гидроксида калия.

Установите структурные формулы веществ А, Б, В, Г и напишите уравнения реакций, указанных на схеме.

53. При электролизе водного раствора медной соли некоторой органической кислоты на катоде выделилось 1,28 г металла, а на аноде было получено 1,57 л газа (20 °С, 745 мм рт. ст.). При пропускании этого газа через раствор гидроксида калия объем газа уменьшается на 62,5%, а пропускание исходного газа через бромную воду ведет к уменьшению его объема на 6,25%. Плотность по водороду непоглощенной части газа составляет соответственно 24,2 и 23,4.

1) Установите молекулярную формулу и название соли, подвергнутой электролизу.

2) Объясните результаты эксперимента. Запишите схемы реакций, протекающих на электродах.

3) Как изменится объем анодного газа, если его пропустить через нейтральный водный раствор перманганата калия?

54. Навеска тонкой смеси веществ А и Б массой 15,3 г разделена на три равные части. При внесении первой части в 220 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 3 моль/л при нагревании выделилось 2,016 л газа. При внесении второй части смеси в 200 мл соляной кислоты с концентрацией 2 моль/л выделилось 0,672 л газа. При обработке третьей части смеси водой в осадке осталось вещество Б и образовался раствор вещества А. Во всех трех опытах образовались прозрачные растворы.

После упаривания раствора вещества А, термического разложения остатка и охлаждения продуктов реакции до 0 °С образуется 0,672 л газа, имеющего плотность 1,96 г/л. Если некоторый объем этого газа поместить в замкнутый сосуд, нагреть до 1000 °С, а затем охладить, то давление в сосуде возрастет в 1,5 раза.

Если выделенное из третьей пробы вещество Б нагреть в атмосфере хлора, образуется 13,35 г возгоняющегося хлорсодержащего соединения с плотностью паров по воздуху, равной 9,2, легко и с сильным разогревом растворяющегося в воде.

Объемы и плотности газов приведены к нормальным условиям.

Установите, какие вещества и в каком количестве входили в состав смеси (в массовых процентах). Объясните все количественные результаты опытов.

55. К 200 г 15,55%-ного раствора соли ртути состава $Hg_x(NO_3)_2$ (индивидуальное вещество, где $x = 1$ или 2), добавили 8,2 г магниевой стружки. После окончания реакции осадок массой 34,7 г может прореагировать с 14 г хлороводорода. Определите, какая соль ртути ($x = 1$ или 2?) была в растворе.

56. Образец тщательно измельченной смеси порошкообразного алюминия с оксидом металла в степени окисления +2, общей массой 6,84 г, внесен в избыток раствора гидроксида калия. При этом выделилось 672 мл газа (н. у.). Оставшаяся нерастворимой часть массой 5,28 г потребовала для перевода в раствор 18,2 мл 29,2%-ной соляной кислоты (плотность 1,1). Во втором опыте образец той же смеси массой 3,42 г был внесен в избыток раствора гидроксида натрия при другой температуре. При этом выделилось 168 мл газа (н. у.), масса нерастворимого остатка составила 1,88 г, и для его растворения было израсходовано 35,1 мл раствора 9,8%-ной серной кислоты (плотность 1,14).

Напишите уравнения проведенных реакций. Установите формулу оксида в исходной смеси и объясните полученные экспериментальные данные.

Решения

1. Судя по продуктам сгорания, вещество может содержать водород, азот, кислород. Однако относительная молекулярная масса вещества $16 \cdot 2 = 32$ ограничивает число атомов кислорода до одного или полностью исключает его.

По условию образовалось 2,24 л азота, что составляет 0,1 моль N_2 или 0,2 моль атомов азота.

Водорода в воде: в 18 г H_2O – 2 моль, в 3,6 г H_2O – 0,4 моль.

Соотношение азота и водорода в соединении составляет 0,2:0,4 = 1:2. Простейшая формула вещества – NH_2 . $M(NH_2) = 16$; $M(N_2H_4) = 32$ совпадает с заданной в условии задачи. Отсюда формула исходного вещества: H_2N-NH_2 . Это гидразин, при комнатной температуре бесцветная жидкость.

2. Масса хлороводорода в растворе:

$$m(\text{HCl}) = 109,5 \cdot 0,2 = 21,9 \text{ (г)}.$$

Массы выделившегося водорода и кислотного остатка:

$$m(\text{H}_2) = 21,9 \cdot (1/36,5) = 0,6 \text{ г};$$

$$m(\text{Cl}) = 21,9 - 0,6 = 21,3 \text{ (г)}.$$

Пусть a г – масса навески. Тогда масса раствора после реакции:

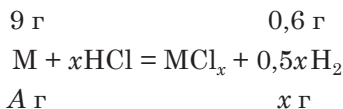
$$m(\text{р-ра}) = 109,5 + a - 0,6 = (108,9 + a) \text{ (г)}.$$

Массу навески находим из соотношения:

$$(a + 21,3)/(a + 108,9) = 0,257.$$

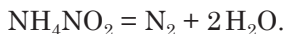
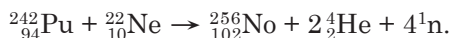
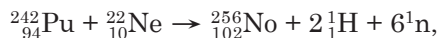
Откуда $a = 9$.

Из уравнения реакции, записанного в общем виде, находим металл:



$A = 15x$. Для $x = 1$ ($A = 15$) и $x = 2$ ($A = 30$) металла с такими атомными массами нет. Для $x = 3$ ($A = 45$) искомым металл – скандий.

3. По закону Авогадро выделилось 0,2 моль, или 5,6 г азота. Соответственно, воды выделилось $(12,8 - 5,6) = 7,2$ (г) или 0,4 моль (0,8 г-ат. Н и 0,4 г-ат. О). Таким образом, в молекуле вещества 0,2 моль (0,4 г-ат.) азота, 0,8 г-ат. водорода, 0,4 г-ат. кислорода. Простейшая формула – NH_2O . Это может быть нитрит аммония $(\text{NH}_2\text{O})_2$ или NH_4NO_2 , разлагающийся по уравнению:

**4. Возможные уравнения реакций:**

5. Определим брутто-формулу органического вещества. Для этого считаем соотношение элементов в веществе:

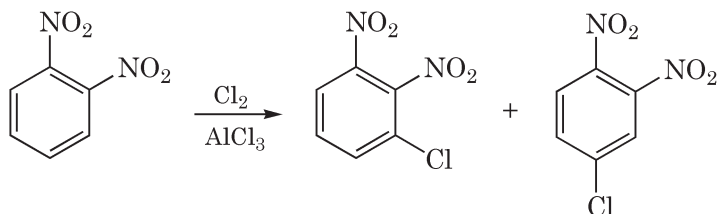
$$\text{C}:\text{N}:\text{H} = \frac{16,8}{22,4} : \frac{2,80 \cdot 2}{22,4} : \frac{4,50 \cdot 2}{18} = 6:2:4.$$

По разности масс продуктов сгорания и исходного вещества находим соотношение для атомов углерода и кислорода:

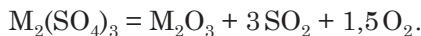
$$\text{C}:\text{O} = \frac{16,8}{22,4} : \left[21,0 - \left(\frac{16,8 \cdot 12}{22,4} + \frac{2,80 \cdot 28}{22,4} + \frac{4,50 \cdot 2}{18} \right) : 16 \right] = 6:4.$$

В результате получаем брутто формулу: $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$.

Исходя из того, что в реакции с $\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ образуются только два монохлорпроизводных, органическое вещество – 1,2-динитробензол (другие изомеры дают большее количество монохлорпроизводных).



6. Общее уравнение реакции:



Пусть m – молекулярная масса металла, тогда:

$$\begin{aligned} (2m + 288) \text{ г сульфата} - (2m + 48) \text{ г оксида}, \\ 80 \text{ г сульфата} - (m - 24) \text{ г}; \end{aligned}$$

$$\frac{2m + 288}{80} = \frac{2m + 48}{m - 24};$$

$$m^2 + 144m - 24m - 144 \cdot 24 = 80m + 80 \cdot 24;$$

$$m^2 + 40m - 5376 = 0;$$

$$m = -20 \pm \sqrt{400 + 5376} = -20 \pm 76;$$

$$m = 76 - 20 = 56 \text{ (г/моль)}.$$

Искомый элемент – железо.

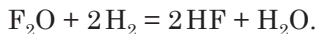
7. Уравнение реакции:



Пусть атомная масса металла равна x . Тогда из $x + 96$ (г) сульфата получится $a = x + 16$ (г) оксида; из $x + 16$ (г) сульфата получится $b = (x + 16)^2 / (x + 96)$ (г) оксида; из $(x + 16)^2 / (x + 96)$ (г) сульфата получится $(x + 16)^3 / (x + 96)^2 = 20$ (г) оксида.

Решая последнее уравнение, получаем $x = 64$, т. е. искомым сульфатом – CuSO_4 .

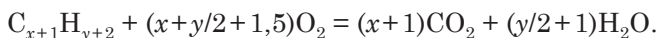
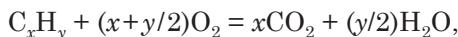
8. Поскольку в состав конечной смеси входят только H, F и O, то вариант только один – первоначально в системе были F_2O_x и H_2 . Объемное соотношение эквивалентных количеств 1 : 2, следовательно $x = 1$:



Смесь HF и H_2O в мольном отношении 2 : 1, как нетрудно убедиться, содержит 69% (масс.) HF:

$$2 \cdot 20 / (2 \cdot 20 + 18) \cdot 100 = 69 (\%).$$

9. Для окисления группы CH_2 (гомологической разности) нужно три атома кислорода. Исходное вещество должно быть первым членом гомологического ряда, молекула которого окисляется тремя атомами кислорода – только в этом случае возможно, чтобы молекула следующего члена гомологического ряда окислялась вдвое большим количеством кислорода, т. е. шестью атомами:



Примеры веществ, на полное окисление одной молекулы которых требуется три атома кислорода (первые члены гомологических рядов):

CH_3OH – метанол,

$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{COOH}$ – гидроксималоновая кислота,

CH_2N_2 – диазометан,

HOCH_2COOH – гидроксипропановая кислота,

$\text{NOC}(\text{COOH})_3$ – трикарбоксиметанол.

10. В растворе содержалось $0,0268 \cdot 11,2 = 0,3$ моль соли с молярной массой $74,4 / 0,3 = 248$ г/моль.

Один моль соли содержит:

$$\frac{248 \cdot 25,8}{32 \cdot 100} = 2 \text{ моль атомов S и } \frac{248 \cdot 51,61}{16 \cdot 100} = 8 \text{ моль атомов O}.$$

На металл и водород от величины 248 приходится 56. Из одновалентных металлов, соли которых устойчивы в водных растворах, подходят Li, Na, K (другие отпадают, так как получающиеся тогда брутто-формулы не соответствуют реальным соединениям). Если металл – Na, тогда соль – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (тиосульфат натрия).

11. В реакции $X + (n/2)Cl_2 = XCl_n$ отношение масс хлорида и неизвестного элемента равно

$$\frac{m(XCl_n)}{m(X)} = \frac{A + 35,5n}{A} = 1 + 35,5n/A,$$

где A – атомная масса элемента. Перебирая различные значения n от 1 до 8, можно убедиться, что соотношение

$$m(XCl_n)/m(X) > 8,5$$

выполняется только для бериллия ($A = 9, n = 2$). Следовательно, одно из простых веществ в смеси – бериллий.

Предположим, что в смеси на 1 моль Be приходится x моль простого вещества Y. Тогда по условию задачи можно составить уравнение:

$$(9 + xM) \cdot 8,5 = 80 + x(M + 35,5m),$$

где M – атомная масса элемента, m – его валентность в хлориде. Это уравнение можно упростить и представить в виде:

$$x = 3,5/(7,5M - 35,5m).$$

Этому соотношению удовлетворяет любой элемент, реагирующий с хлором, поскольку для всех элементов, кроме бериллия,

$$7,5M > 35,5m.$$

Если в качестве второго простого вещества взять литий, то $x = 0,21$ и массовые доли веществ в исходной смеси равны:

$$\omega(\text{Be}) = \frac{1 \cdot 9}{1 \cdot 9 + 0,21 \cdot 7} = 0,86 \text{ или } 86\%,$$

$$\omega(\text{Li}) = 1 - 0,86 = 0,14 \text{ или } 14\%.$$

Таким образом, одно из веществ в смеси – бериллий, другое – любое простое вещество, реагирующее с хлором. Для смеси бериллия с литием $\omega(\text{Be}) = 86\%$, $\omega(\text{Li}) = 14\%$.

12. Исходя из количества сульфата натрия, необходимого для полного осаждения первого осадка, определим его эквивалент:

$$2,58/(2 \cdot 1,5 \cdot 0,010) = 86 \text{ г.}$$

Очевидно, в его составе сульфат-анион; тогда эквивалент металла (плюс n моль воды) равен $86 - 46 = 38$ (г). Если $n = 1$, то $\mathcal{E}_M = 20$ (Ca^{2+});

если $n = 2$, то $\mathcal{E}_M = 2$ (металлов нет); если $n = 0$, то $\mathcal{E}_M = 38$ (металлов нет). Итак, первый осадок – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Если бы второй осадок был карбонатом кальция, его масса отличалась бы от 2,58 г. Значит, карбонат натрия переходит в гидрокарбонат, а соль А – кислая. Эквивалент аниона (плюс m моль воды) равен $86 - 20 = 66$ г. Если $m = 0$, то $\mathcal{E}_{\text{An}} = 66$ (нет подходящего аниона), если $m = 1$, то $\mathcal{E}_{\text{An}} = 48$ (HPO_4^{2-}) если $m = 2$, то $\mathcal{E}_{\text{An}} = 30$ (CO_3^{2-} – не подходит). Учитывая, что А – кислая соль, состав второго осадка – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тогда исходное соединение – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, в каждой порции содержится по 0,015 моль вещества. В третьем опыте протекает реакция:



Действительно, 0,0075 моль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ имеют массу 1,55 г.

13. Определим количество газа А:

$$0,448 \text{ л} / 22,4 \text{ г/моль} = 0,02 \text{ моль}.$$

Количество осадка Г также 0,02 моль, его молярная масса

$$3,946 \text{ г} / 0,02 \text{ моль} = 197 \text{ г/моль}.$$

Вещество Г – BaCO_3 . Очевидно, что масса железных опилок увеличилась за счет выпавшего металла, находящегося правее железа в ряду напряжений (и даже правее водорода, который не выделился), а в растворе теперь находится соль железа. Выпаривание такой соли в условиях избытка серной кислоты даст кристаллогидрат сульфата железа, т. е. вещество В – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Его количество равно:

$$8,340 \text{ г} / 278 \text{ г/моль} = 0,03 \text{ моль}.$$

Растворилось 0,03 моль Fe, т. е. $55,85 \text{ г/моль} \cdot 0,03 \text{ моль} = 1,676 \text{ г}$. Выделилось: $1,676 \text{ г} + 0,231 \text{ г} = 1,906 \text{ г}$ металла. Если металл двухвалентный, то его выделилось 0,03 моль:

$$1,906 \text{ г} / 0,03 \text{ моль} = 63,53 \text{ г/моль}.$$

Этот металл – медь, а раствор В – CuSO_4 .

Если металл трехвалентный, то его выделилось 0,02 моль:

$$1,906 \text{ г} / 0,02 \text{ моль} = 95,30 \text{ г/моль}.$$

Металла с такой атомной массой нет.

В исходной навеске содержалось: 0,03 моль Cu^{2+} и 0,02 моль CO_3^{2-} . Остаток составлял:

$$3,446 \text{ г} - (63,54 \text{ г/моль} \cdot 0,03 \text{ моль} + 60,00 \text{ г/моль} \cdot 0,02 \text{ моль}) = 0,34 \text{ г},$$

0,34 г/0,02 моль = 17 г/моль, что соответствует OH^- .

Таким образом, состав минерала – $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

14. Наличие в сплаве золота и платины исключается, поскольку он полностью растворяется в 50%-ной азотной кислоте. Масса осадка, выпавшего в третьей пробе, практически равна массе растворенного в ней сплава: $7,65/5 = 1,54$ (г). Отсюда следует, что компоненты сплава могут включать свинец и металлы, следующие за ним в ряду напряжений. Все остальные металлы либо не высаживаются железом, либо растворяются в серной кислоте.

Окраска растворов указывает на присутствие меди. Характер осадка в пятой пробе свидетельствует о присутствии свинца и отсутствии других предполагаемых металлов. Следовательно, в первой пробе образуется осадок хлоридов свинца и серебра. В четвертой – смесь серебра с оксидом меди. Во второй пробе выделилось только серебро.

Содержание серебра проще всего рассчитать по результатам анализа второй пробы. Масса выделившегося из раствора серебра составляет 0,86 г, следовательно, содержание серебра в сплаве: $0,86/1,54 = 0,56$ или 56%.

Можно также составить систему алгебраических уравнений, учитывая массу образца, а также данные первой и четвертой проб.

Введенный в раствор при его нейтрализации цинк не мешает определениям.

15. Определим количество вещества С и Н в продуктах сгорания выделившегося газа:

$$\nu(\text{C}) = 0,448/22,4 = 0,02 \text{ (моль)},$$

$$\nu(\text{H}) = 1,08 \cdot 2/18 = 0,12 \text{ (моль)},$$

$\nu(\text{H}) : \nu(\text{C}) = 6$, что больше максимальных 4 (предельные углеводороды), т. е. речь идет о смеси углеводорода и водорода.

Определим состав газа, приняв за неизвестные количества вещества углеводорода и водорода в газе:

$$\nu(\text{C}_n\text{H}_m) = a, \quad \nu(\text{H}_2) = b,$$

т. е. состав газа $a \cdot \text{C}_n\text{H}_m + b \cdot \text{H}_2$. Составим систему уравнений:

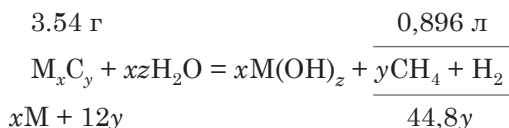
$$a + b = 0,896/22,4,$$

$$am + 2b = 0,12,$$

$$an = 0,02.$$

Решение: $m = 2n + 2$. Таким образом, газ содержит только предельные углеводороды. При $n = 1$: $a = 0,02$ и $b = 0,02$; при $n = 2$: $a = 0,01$ и $b = 0,03$; при $n = 3$: $a = 0,0067$ и $b = 0,033$.

Здраво рассуждая, что при разложении карбида металла вряд ли выделится этан или пропан, считаем состав исходного карбида по $n = 1$ (метану), т. е. примем, что $n = 1$ и выделяющийся газ содержит только метан и водород в соотношении 1 : 1. Представим формулу карбида в виде M_xC_y ; белый осадок, о котором идет речь в условии, – это гидроксид металла $M(OH)_z$. Тогда на основании уравнения реакции разложения карбида водой



можно составить систему уравнений

$$3.54/(xM + 12y) = 0.896/44,8y,$$

$$xz = 6y.$$

Решая эту систему, получим $M = 27,5z$, т. е. эквивалент металла равен 27,5 г. Подстановка $z = 2$ дает молярную массу марганца $M = 55$ г/моль, а подстановка любого из этих значений в соответствующее уравнение системы приводит к соотношению $x : y = 3$. Таким образом, формула карбида Mn_3C , а уравнение реакции имеет вид:



Выделяющийся газ, как уже было сказано, содержит предельные углеводороды и водород.

16. Концентрация раствора едкого натра уменьшается, и это может свидетельствовать о том, что продукт сгорания вещества X вступает в реакцию с раствором щелочи. Рассчитаем, какая часть щелочи вступила в реакцию.

В исходном растворе (его масса равна $38,57 \cdot 1,40 \approx 54$ г) содержалось $54 \cdot 0,37 \approx 20$ г, или 0,5 моль едкого натра. По условию задачи раствор щелочи после реакции может связать химически 11,2 л диоксида углерода: $NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$, т. е. он по-прежнему содержит 0,5 моль щелочи. Следовательно, продукт сгорания вещества X вовсе не реагировал с раствором щелочи, а просто растворялся в нем. И поскольку концентрация щелочи в растворе уменьшилась вдвое, очевидно, что масса поглотившегося вещества равна массе взятого раствора едкого натра.

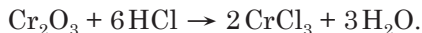
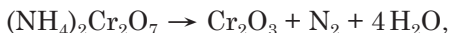
Таким образом, при сгорании 6 г вещества X образуются 54 г продукта сгорания, т. е. продукт сгорания содержит $54 - 6 = 48$ г кислорода. Эквивалент (количество вещества, реагирующее с 8 г кислорода) неизвестного вещества равен 1. Итак, неизвестное вещество – это водород (H_2), эквивалент которого равен 1. Следовательно, продукт сгорания – вода, которая разбавила раствор щелочи вдвое.

17. Уравнение термического разложения карбоната кальция:



В твердом остатке (20,8 г) содержится CaO (5,6 г), извлекаемый водой в виде $Ca(OH)_2$, и, возможно, зеленый оксид хрома(III), растворимый в кислотах и щелочах (15,2 г или 0,1 моль). Жидкость ($M = 17,4 \approx 18$ г/моль) может быть только водой (7,2 г воды составляют 0,4 моль). Газообразные продукты содержат 2,24 литра CO_2 (0,1 моль) и 2,24 л газа с $M = 28$ г/моль (азот, CO, C_2H_4), не горит только азот.

Следовательно, при разложении неизвестного вещества получено 0,1 моль азота, 0,4 моль воды и, вероятно, 0,1 моль оксида хрома(III). Формула вещества в таком случае $N_2H_8Cr_2O_7$ [бихромат аммония, $(NH_4)_2Cr_2O_7$], а перечисленные реакции:



18. Определим молекулярную формулу вещества E:

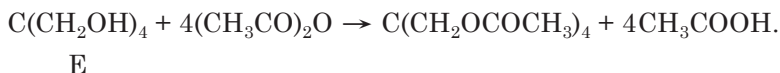
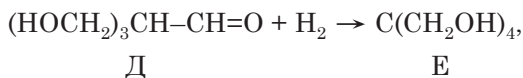
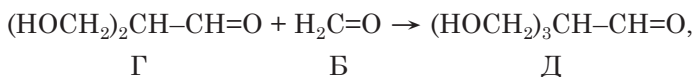
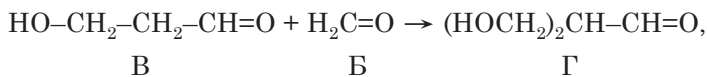
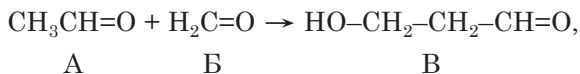
$$44,18/12 = 3,68; \quad 8,82/1 = 8,82; \quad 47/16 = 2,94;$$

$$C : H : O = 3,68/2,94 : 8,82/2,94 : 2,94/2,94 = 1,25 : 3 : 1 = 5 : 12 : 4.$$

Поскольку E взаимодействует с уксусным ангидридом, это может быть одно- или многоатомный спирт. Если бы это был одноатомный спирт, 136 г его реагировали бы со 102 г уксусного ангидрида. В действительности же $13,6/136 = 0,1$ моль спирта взаимодействует с $40,8/102 = 0,4$ моль уксусного ангидрида, т. е. E – четырехатомный спирт.

Вещество E образуется при восстановлении D, значит D имеет карбонильную и три гидроксильные группы. Соединение D получено из трех молекул B и одной молекулы A. Условия реакции соответствуют альдольной конденсации. Таким образом, A – ацетальдегид, B – фор-

мальдегид, В и Г – продукты последовательных альдольных конденсаций ацетальдегида с формальдегидом.



19. По условию,

0,88 г CO_2 (0,02 моль) соответствуют 0,02 моль (0,24 г) С,

0,90 г H_2O (0,05 моль) соответствуют 0,10 моль (0,10 г) Н.

По закону Менделеева–Клапейрона количество и масса 224 мл N_2 при 27 °С и 1,1 атм.:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,1 \cdot 0,224}{0,082 \cdot 300} = 0,01 \text{ моль } \text{N}_2 = 0,02 \text{ г-ат. (0,28 г) N}.$$

Количество кислорода:

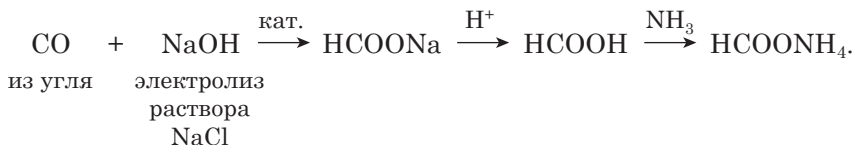
$$0,24 + 0,10 + 0,28 = 0,62 \text{ (г); } 1,26 - 0,62 = 0,64 \text{ (г) или } 0,04 \text{ моль O}.$$

$$\text{C : H : N : O} = 0,02 : 0,10 : 0,02 : 0,04 = 1 : 5 : 1 : 2.$$

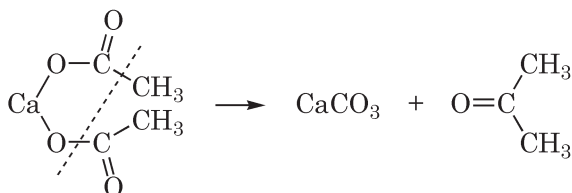
Таким образом, брутто-формула вещества – CH_5NO_2 .

При обработке щелочным раствором перманганатом калия 0,63 г вещества X образуют 224 мл газа (0,01 моль) с плотностью 0,76 г/л, т. е. $M = 0,76 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 17 \text{ г/моль}$ (аммиак, NH_3). Получается также раствор, выделяющий при взаимодействии с HCl 224 мл газа (0,01 моль) с плотностью 1,96 г/л, откуда $M = 1,96 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 44$ (диоксид углерода, CO_2).

Итак, неизвестное вещество – HCOONH_4 (формиат аммония), окисляющийся перманганатом калия до CO_2 . Формиат аммония легко получить из природного сырья по следующей схеме:



20. Ключ к решению – разложение ацетата кальция.



Из уравнения реакции формула вещества очевидна. Неспособность к окислению под действием Ag_2O указывает на то, что это не альдегид.

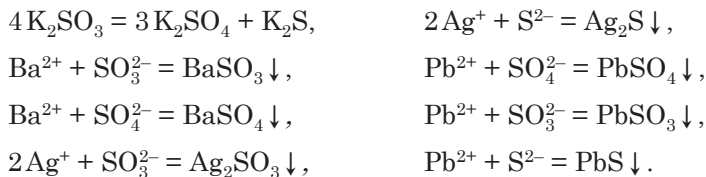
21. Из условия видно, что химический состав соли А после прокаливания изменяется, хотя масса и остается прежней. Так может быть, только если соль А при нагревании диспропорционирует. Определим, в каком соотношении образуются продукты:

$$18,4/13,8 = 4/3; \quad 26,3/26,3 = 4/4; \quad 28,4/7,1 = 4/1.$$

Исходя из полученных данных, запишем:

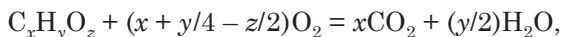


С AgNO_3 реагируют соединения А и В, с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – А и Б, с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – А, Б и В. Степени окисления диспропорционирующего элемента, входящего в состав аниона соли А, меняются также в соотношении 1:3. Учитывая способность этих анионов давать осадки с солями Ag , Pb и Ba , исключим из рассмотрения галогены, азот и др. Единственный имеющий смысл вариант – сульфит, т. е. $\text{A} = \text{K}_2\text{SO}_3$.



22. Сначала определим молекулярную формулу.

Газ X содержит углерод, водород и, возможно, кислород. Уравнение сгорания X имеет вид:



отсюда

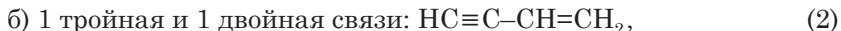
$$x + y/4 - z/2 = 5 \quad (1)$$


$$\frac{44x}{18 \cdot y/2} = 4,89 \text{ или } 44x = 44y, \text{ т. е. } x = y. \quad (2)$$

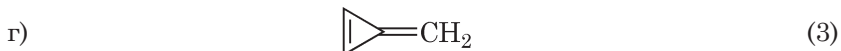
Подставив $x = y$ в (1), получим $1,25x - z = 5$. Неизвестные x, y, z принимают только целые значения: если $z = 0$, то $x = y = 4$; если $z = 1, 2, 3$ или 4 , то x, y – нецелые числа; если $z = 5$, то $x = y = 8$. Соединение с формулой $C_8H_8O_5$ – наверняка не газ. Таким образом, значения $z > 5$ не имеет смысла рассматривать.

Условиям задачи отвечают коэффициенты $x = y = 4, z = 0$, т. е. газ X имеет молекулярную формулу C_4H_4 .



Определим возможные структурные изомеры. В углеводороде состава C_4H_4 на 6 атомов водорода меньше, чем в формуле предельного C_4H_{10} , следовательно степень ненасыщенности состава равна 3, т. е. сумма числа π -связей и циклов в молекуле любого изомера равна 3. Рассмотрим возможные варианты:





в) 2 двойные связи и 1 цикл: , но циклобутadiен является антиароматическим соединением, его стабильное существование возможно лишь в виде лиганда в металлокомплексе (с никелем, например);



реально существующее весьма реакционноспособное вещество.

д) 1 тройная связь и 1 цикл:  или  – не могут существовать по стерическим причинам, так как при *sp*-гибридизации углерода с тройной связью угол $C-C \equiv C$ должен быть близок к 180° ;

е) 1 двойная связь и 2 цикла:  или  – существование невозможно по стерическим причинам (запрет двойной связи в голове мостика бициклического соединения – правило Бредта);

ж) 3 совмещенных цикла:

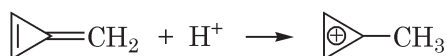


Тетраэдран – реально существующая молекула.

Таким образом, реальными являются лишь 4 соединения. Рассмотрим их кислотные и основные свойства.

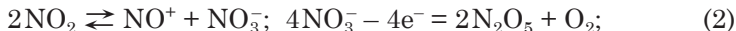
По Брэнстеду, кислота – это донор протонов, основание – акцептор протонов. Наиболее сильной кислотой среди изомеров (1)–(4) будет бут-3-ен-1-ин (винилацетилен) (2), поскольку известно, что алкины с концевой СН-группой способны реагировать с натрием с выделением водорода и обменивать H^+ на Ag^+ и Cu^+ (пример – ацетилениды серебра и меди).

Наиболее сильным основанием будет изомер (3):



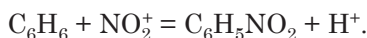
Присоединение протона приводит к метилциклопропенильному катиону, устойчивость которого обусловлена его ароматичностью. Действительно, число π -электронов равно 2, что отвечает правилу Хюккеля.

23. При электролизе на аноде возможны реакции:



В реакции (2) выделяется кислород, следовательно, возможны лишь процессы (1) и (3). Определим эквивалент А: $268 \text{ mA} \cdot 10 \text{ ч} = 2,68 \text{ A} \cdot \text{ч} = 0,1 \text{ Ф}$. Прореагировало 7,8 г А (9,0 г – 1,2 г), значит, эквивалент А равен 78 г.

Разность эквивалентов А и Б составляет $123 - 78 = 45$, что соответствует группе NO_2 . Это позволяет предположить, что А – бензол, Б – нитробензол, а протекающая электрохимическая реакция – обычное нитрование с электрохимической генерацией электрофила NO_2^+ :



О роли $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+]\text{ClO}_4^-$ как электролита, заодно являющегося катализатором межфазного переноса, рекомендуем прочесть в классическом четырехтомнике Марча (см. список литературы).

24. Очевидно, что бинарное соединение, образующееся при сжигании в токе кислорода, – это оксид. Обозначим через x молекулярную массу металла, тогда можно составить уравнение: $x/(x + 16n) = 0,793$, где

n – число атомов кислорода. Перебором n находим, что при $n = 3$ величина $x = 183,9$, что соответствует вольфраму. Таким образом, исходное белое кристаллическое вещество содержит вольфрам, углерод и кислород.

Рассчитаем соотношение элементов:

$$W : C : O = \frac{6,591 \cdot M(W)}{10,00 \cdot M(WO_3)} : \frac{3,820 \cdot M(C)}{22,4 \cdot 10,00} :$$

$$\left[\left(10,00 - \frac{6,691 \cdot M(W)}{M(WO_3)} - \frac{3,820 \cdot M(C)}{22,4} \right) / 10,00 \right] = 1 : 6 : 6.$$

Простейшая формула вещества WC_6O_6 , что соответствует карбонилу вольфрама – $W(CO)_6$.

25. Разность масс смесей галогенидов серебра и таллия(I) обусловлена разностью атомных масс этих элементов ($204 - 108 = 96$) и равна $6,15 - 4,23 = 1,92$ (г).

Из соотношения: 26 г – 1 моль,
1,92 – x моль

находим, что количество серебра в смеси галогенидов составляет 0,02 моль или 2,16 г. На долю галогенов в смеси галогенидов серебра приходится $4,23 - 2,16 = 2,07$ (г), тогда сумма молярных масс галогенов равна $2,07 \cdot 2 / 0,02 = 207$ (г/моль), что соответствует сумме молярных масс брома и иода, так как молярное соотношение галогенидов в смеси 1 : 1.

На долю металла в исходной смеси приходится $4,73 - 2,07 = 2,66$ (г), что составляет 0,02 моль. Молярная масса металла: $2,66 / 0,02 = 133$ г/моль, что соответствует цезию.

Итак, смесь состояла из бромида и иодида цезия.

26. При 273°C моль газа имеет объем 44,8 л и $M_{\text{cp}} = 0,67 \cdot 44,8 = 30$ г/моль. Отсюда

$$18 \cdot 0,33 + M_X \cdot 0,33 + M_Y \cdot 0,33 = 30 \text{ и } M_{X+Y} = 36.$$

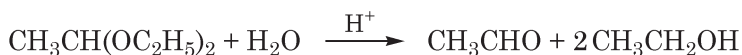
Помутнение известковой воды вызывает диоксид углерода, значит газ X – CO_2 . Из уравнений следует, что молярная масса второго газа равна 28 г/моль, что соответствует N_2 , CO или C_2H_4 . По условию задачи газ Y не может быть азотом или этиленом, следовательно, это CO и формула вещества B – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Это щавелевая кислота $(\text{COOH})_2$, при прокаливании она образует оксиды углерода и воду. Содержание углерода в щавелевой кислоте 26,67%, значит исходное вещество A , содержащее 19,05% углерода, – дигидрат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

27. Соль Y содержит 17,65 % углерода, 6,62 % водорода, 58,82 % кислорода и 16,91 % натрия.

$$\text{C}:\text{H}:\text{O}:\text{Na} = \frac{17,65}{12} : \frac{6,62}{1} : \frac{58,82}{16} : \frac{16,91}{23} = 2:9:5:1.$$

Такое соотношение соответствует ацетату натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Оксидом серебра легко окисляются альдегиды, поэтому продукт гидролиза X – альдегид. Перманганатом натрия окислялся спирт, при этом получили ацетат натрия. Следовательно, продуктом гидролиза 1 моль X являются 2 моль этанола. Отсюда X – ацеталь, 1,1-диэтоксигетан:



28. В воде массой 0,9 г содержится 0,1 г водорода, в 2,2 г оксида углерода(IV) содержится 0,6 г углерода. Поскольку $0,1+0,6 = 0,7$, то вещество A – углеводород, C_xH_y . Из уравнения $0,12x/y = 0,6/0,1$ находим $x/y = 1/2$, уточненная формула углеводорода C_xH_{2x} . Тогда вещество A – либо циклоалкан, либо алкен. И в том, и в другом случае возможно присоединение только одной молекулы HBr, формула продукта реакции $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{Br}$. Его относительная молекулярная масса составляет $14x + 81$. Из уравнения $14x + 81/80 = 100/38,65$ получаем $x = 9$, следовательно, формула вещества A – C_9H_{18} .

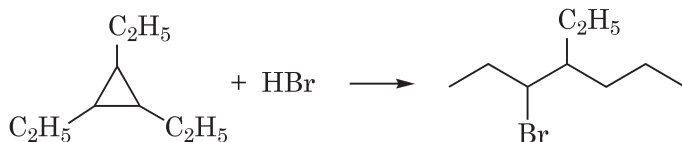
Рассмотрим возможные структуры вещества A. Если это алкен с двойной связью в середине цепи, то из-за нечетного числа углеродных атомов присоединение будет приводить к двум изомерам. Если двойная связь находится на конце цепи, то присоединение HBr протекает по правилу Марковникова, и образуется в основном алкилгалогенид с атомом брома в β -положении:



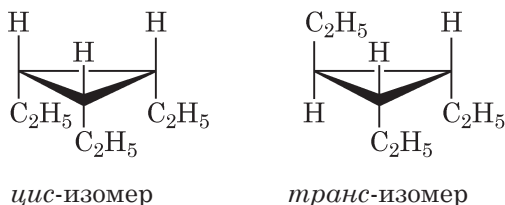
Однако это решение не является вполне строгим, так как в подобных реакциях всегда образуется в небольших количествах и изомерный продукт.

Итак, вещество A не может быть алкеном. Известно, что среди циклоалканов присоединять HBr способны лишь производные циклопропана, и эта реакция сопровождается раскрытием трехчленного цикла. Условие образования единственного продукта заключается в том, чтобы циклопропан был 1,2,3-тризамещенным, и заместители были одинаковыми. Тогда вещество A – триэтилциклопропан, а присоеди-

нение бромоводорода приводит к образованию вещества В – 3-бром-4-этилгептана:

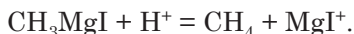


Однако заметим, что 1,2,3-триэтилциклопропан существует в виде *цис*-, *транс*-изомеров:



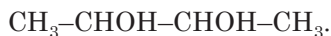
В свою очередь, 3-бром-4-этилгептан из-за наличия двух хиральных центров существует в виде пары диастереомеров. Очевидно, что только один из этих диастереомеров будет получаться только в том случае, когда все связи в исходном трехчленном цикле эквивалентны. Значит, А – *цис*-изомер 1,2,3-триэтилциклопропана.

29. Реакция с CH_3MgI указывает на то, что соединение А содержит активный водород:

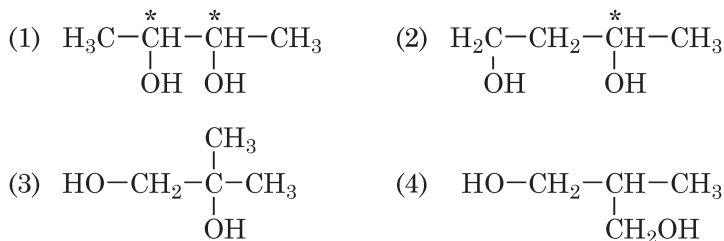


Метана выделяется $0,896/22,4 = 0,04$ моль.

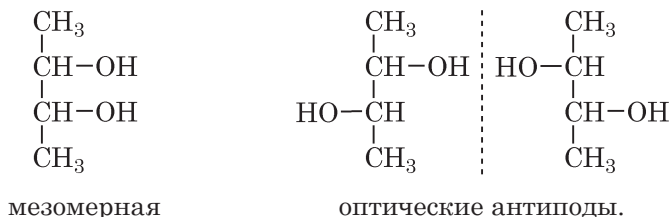
Соединение А содержит активный водород в количестве 1 г-ат./45 г или два атома в молекуле $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$. Кроме двухатомного спирта, никаких других вариантов придумать нельзя. Структура А:



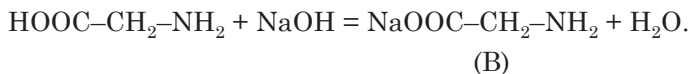
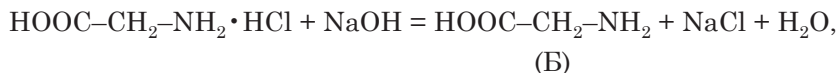
Почему именно такая? Изобразим все возможные изомеры, обозначив асимметрические атомы:



Что же разделили кристаллизацией? Оптические изомеры просто так не разделить. Значит, разделены две формы изомера (1):

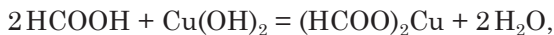
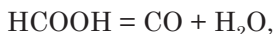


30. Вещество А: $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (эквивалентная масса составляет $40/0,4 \cdot 1,12 = 112$). Реагирует с NaOH :



31. Молярная масса газа, образующегося при действии концентрированной серной кислоты на жидкость А, равна $M_1 = 0,966 \cdot 29 = 28$ (г/моль), что соответствует N_2 , CO и C_2H_4 .

Второй газ имеет молярную массу $M_2 = 28 \cdot 1,57 = 44$ (г/моль), такую молярную массу имеют CO_2 , N_2O , C_3H_8 и пары CH_3CHO . Сопоставление формул веществ и условий образования этих газов позволяет выбрать пару CO и CO_2 , которые образуются при разрушении и окислении органических соединений. Исходная жидкость А обладает кислотными свойствами (растворение гидроксида меди с образованием голубого раствора соли меди). Жидкость А содержит муравьиную кислоту HCOOH , реагирующую по уравнениям:

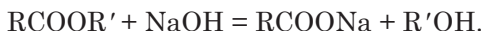


В результате превращений муравьиной кислоты было получено $n = 0,36/22,4 = 0,0161$ (моль) CO и CO_2 , что соответствует наличию в жидкости $0,0161 \cdot 46 = 0,74$ (г) HCOOH ($M = 46$ г/моль).

Наиболее вероятное объяснение постоянства состава жидкости при перегонке заключается в том, что исследованию была подвергнута азеотропная (нераздельнокипящая) муравьиная кислота, содержащая 74% муравьиной кислоты. Азеотропные смеси имеют постоянный при постоянном давлении состав и не разделяются перегонкой.

Молярная масса паров жидкости, меняющаяся от $M_3 = 1,335 \cdot 29 = 38,7$ при 100°C до $M_4 = 2,5 \cdot 29 = 72,5$ при 20°C , соответствует смеси паров димерных молекул $(\text{HCOOH})_2$ ($M = 92$) и мономерных молекул ($M = 46$) с парами воды ($M = 18$). Средняя молярная масса паров, содержащих 74 % HCOOH и 26 % H_2O равна $1/(0,74/46 + 0,26/18) = 32,8$ г/моль, то есть даже при 100°C муравьиная кислота частично димеризована.

32. Щелочной гидролиз $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ ($M = 116$ г/моль) протекает согласно общему уравнению:



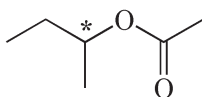
По условию задачи количество сложного эфира, взятого для гидролиза, и полученного спирта составляет соответственно:

$$\nu(\text{RCOOR}') = 11,6/116 = 0,1 \text{ моль}; \quad \nu(\text{R}'\text{OH}) = 0,1 \text{ моль}.$$

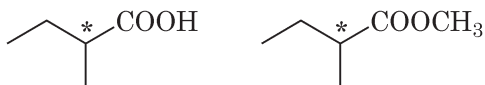
Молярная масса спирта

$$M(\text{R}'\text{OH}) = m(\text{R}'\text{OH})/\nu(\text{R}'\text{OH}) = 7,4/0,1 = 74 \text{ г/моль}.$$

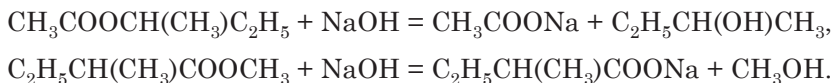
Такую молярную массу имеют изомерные бутиловые спирты $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Исходя из заданной формулы сложного эфира, можно сделать заключение, что он является одним из изомеров бутилацетата $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$. Единственный из изомерных бутиловых спиртов, имеющий хиральный центр (асимметрический атом углерода), это бутанол-2. Следовательно, исследуемый эфир – *втор*-бутилацетат:



Бутанол-2 слабо растворим в воде, поэтому водный экстракт проявляет небольшую оптическую активность. Если бы после гидролиза оптическую активность проявлял не эфирный экстракт, а водный раствор, то это означало бы, что хиральный центр имеется в радикале кислоты. Первой из органических кислот насыщенного ряда, имеющей хиральный центр, является метил(этил)уксусная (2-метилбутановая) кислота; и тогда исходное вещество представляло бы собой метиловый эфир этой кислоты:



Уравнения щелочного гидролиза обоих сложных эфиров:

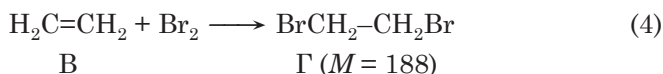
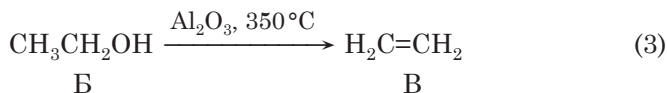
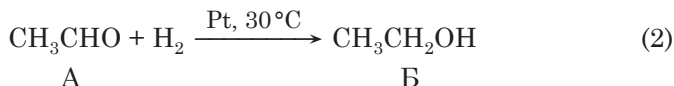


33. Молекулярная формула А в общем виде – $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. По условию

$$x:y:z = \frac{54,55}{12} : \frac{9,09}{1} : \frac{36,36}{16} = 4,54:9,09:2,27 = 2:4:1.$$

Простейшая формула вещества А: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ($M_0 = 44$ г/моль), а его молекулярная формула $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$. Поскольку $M = 2 \cdot 22 = 44$ (г/моль), то $n = 1$, и простейшая формула совпадает с молекулярной. Итак, А имеет формулу $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Восстановление аммиачного раствора оксида серебра, присоединение водорода при 30°C указывает на наличие альдегидной группы СНО; в этом случае А – ацетальдегид (этаналь) CH_3CHO . Его превращения описывают следующие уравнения:

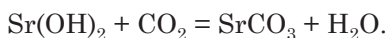
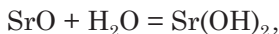


Для превращений было взято $\nu_1 = 11/44 = 0,25$ (моль) CH_3CHO . По уравнениям (2), (4) могло быть получено $\nu_2 = \nu_1 = 0,25$ моль $\text{BrCH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ массой $m_1 = 188 \cdot 0,25 = 47$ (г). В результате опытов получено $37,5$ г $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, следовательно, его выход в расчете на взятый CH_3CHO составляет $37,5/47 = 0,8$ или 80% .

34. Определим молярную массу вещества, содержащего 1 моль атомарного углерода: $12/0,0814 = 147,4$ г/моль. На кислород в полученном веществе приходится $147,4 \cdot 0,325 = 48$ г. Очевидно, в составе вещества имеется карбонат-ион.

В случае одновалентного металла его молярная масса равна $(147,4 - 60)/2 = 43,7$ г/моль, такого металла нет. Если металл двухвалентный, его молярная масса равна $147,4 - 60 = 87,4$ г/моль, что соответствует стронцию.

Полученный продукт Г – SrCO_3 , тогда А – SrO , Б – H_2O , В – $\text{Sr}(\text{OH})_2$.
Уравнения реакций:



35. Установим элементарную формулу А:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{75,0}{12} : \frac{12,5}{1} : \frac{12,5}{16} = 8 : 16 : 1, \text{ т.е. } \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}.$$

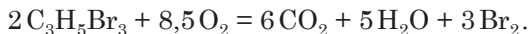
Поскольку А содержит кислород, единственная функциональная группа может быть спиртовой, альдегидной/кетонной, эфирной (простой эфир). Ни одна из этих групп не подходит как по формуле, так и по свойству растворимости в щелочи. Делаем вывод о том, что формула вещества А – как минимум удвоенная, а само вещество – сложный эфир $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

Определим вещество В. При его сжигании получено $238,7/44 = 5,43$ моль CO_2 и $81,5/18 = 4,53$ моль H_2O . Соотношение $\text{C} : \text{H} = 3 : 5$, т.е. молярная масса В равна $500 \cdot 3/5,43 = 500 \cdot 5/9,06 = 278$. При сгорании образуется также окислитель, неполярный, сильнее иода.

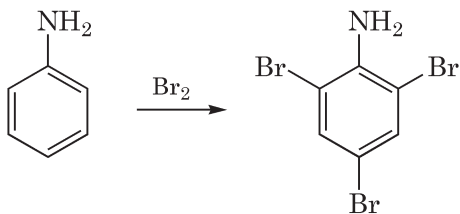
Ион серебра Ag^+ дает частично растворимые осадки с Cl^- , Br^- и др. Более сложные анионы отвергаем, поскольку как продукты сгорания такие анионы маловероятны. Предположим, что Y – бром. При молярной массе 278 г/моль в молекуле имеется три атома брома:

$$n(\text{Br}) = \frac{278 - (12 \cdot 3 + 5)}{80} = \frac{278 - 41}{80} \approx 3,$$

т.е. вещество В – это $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, трибромпропан. С учетом симметричности строения В – 1,2,3-трибромпропан, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$:

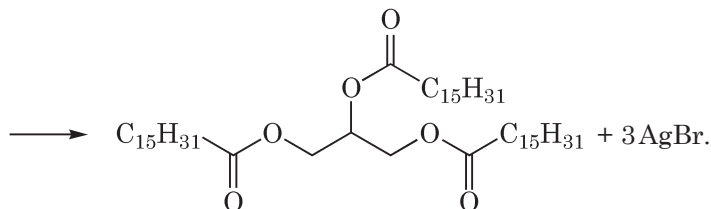
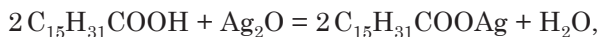


Спиртовой раствор брома медленно обесцвечивается из-за окисления спирта в альдегид или кислоту; водный, содержащий HBr , дает осадок с AgNO_3 , частично растворимый в аммиаке. С анилином бром образует триброманилин:



тиосульфат-анион окисляет: $S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$, а оттенок цвета раствора после реакции с иодом меняется за счет более глубокой окраски выделившегося иода: $2I^- \rightarrow I_2$.

Вещество А реагирует с аммиачным раствором оксида серебра. Окисляться может, например, эфир муравьиной кислоты, но при этом получится растворимый в воде продукт. Если же А – карбоновая кислота $C_{15}H_{31}COOH$ (пальмитиновая), все становится на свои места:



Таким образом, вещество С – жир, сложный эфир глицерина и пальмитиновой кислоты.

36. Рассчитаем эквивалент элемента в оксиде:

$$\mathcal{E}_O = \mathcal{E}_O \frac{100\% - \omega_O}{\omega_O} = 8,000 \frac{100\% - 53,28\%}{53,28\%} = 7,015 \text{ (г-экв)}.$$

Такой эквивалент имеют Li(I) и Si(IV), но Li_2O растворим в кислотах. Следовательно, оксид Б – SiO_2 .

Газ, полученный при прокаливании второй навески, – азот.

$$v_2(N_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 752}{760} \cdot \frac{0,0331}{8,31 \cdot 294} = 1,36 \text{ (ммоль)}.$$

Количество азота в первой навеске:

$$v_1(N_2) = v_2(N_2) \cdot \frac{m_1}{m_2} = 1,36 \cdot \frac{214,4}{198,6} = 1,47 \text{ (ммоль)}.$$

Вещество А состоит из Si, N, C, H и, возможно, O. Мольные отношения элементов

$$Si:N:C:H = \frac{0,1760}{60,08} : \frac{2 \cdot 0,00147}{1} : \frac{0,2579}{44,01} : \frac{2 \cdot 0,1848}{18,02} = 1 : 1 : 2 : 7.$$

Находим количество кислорода по разности:

$$m_{\text{O}} = m_{\text{в-ва}} - (m_{\text{Si}} + m_{\text{N}} + m_{\text{C}} + m_{\text{H}}) = 0.$$

Таким образом, простейшая формула вещества А – SiNC_2H_7 . Определим его молекулярную массу:

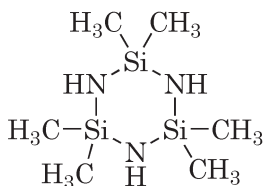
$$M = m \frac{RT}{pV} = 0,7864 \cdot \frac{8,31 \cdot 473}{101,3 \cdot (752/760) \cdot 0,134} = 233 \text{ (г/моль)}.$$

Молекулярная формула А – $(\text{SiNC}_2\text{H}_7)_x$, откуда

$$x = \frac{233}{28,09 + 14,01 + 2 \cdot 12,01 + 7 \cdot 1,008} = \frac{233}{73,17} = 3,18.$$

Отличие значения x от целого обусловлено неидеальностью газа, следовательно, $x = 3$ и молекулярная формула А – $\text{Si}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_{21}$.

Установим структурную формулу. Так как в реакции со щелочью водород не выделяется, связей Si–H в соединении нет. Атомы водорода могут принадлежать либо атомам углерода, либо азота, либо и тем и другим. По меньшей мере одна валентность атомов С и N должна затрачиваться на связь со скелетом молекулы. Но 3 группы NH_2 содержат 6 атомов водорода, а 6 групп CH_3 – 18 атомов H. Поэтому атомы водорода должны быть связаны как с углеродом, так и с азотом, причем для согласия с ЯМР ^1H спектром группы, содержащие азот, и группы, содержащие углерод, должны быть одинаковыми. Этому условию удовлетворяют только 3 группы NH и 6 групп CH_3 . Поскольку они должны быть структурно идентичными, получаем структурную формулу гексаметилтрисилазана:



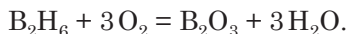
Однако нужно заметить, что прямое подтверждение структурной формулы дает только рентгеноструктурный анализ.

37. Формула оксида E – X_nO_m .

$$nM_{\text{X}} = m \cdot 16/0,6895 - m \cdot 16.$$

При $n = 2$, $m = 3$, $M_{\text{X}} = 10,81$. При других значениях m , n решений нет, следовательно X – бор. Таким образом, получилось $3,481/69,62 =$

= 0,05 моль оксида Е (B_2O_3), при этом выделилось $1,12/22,4 = 0,05$ моль газа Д и $2,702/18,01 = 0,15$ моль воды. Газ Д – B_2H_6 :

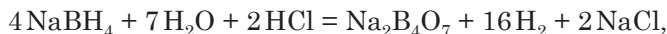


Вещество А содержит Na, B, H; а соль В – Na, B, H, O; соль Г – Na, B, O. Формула Г – $NaBO_2$, поскольку

$$Na : B : O = \frac{34,94}{22,99} : \frac{16,43}{10,81} : \frac{48,63}{16,00} = 1 : 1 : 2.$$

Масса вещества А, содержащего 1 моль бора, $3,783/0,1 = 37,83$ (г). Тогда разность масс $37,83 - 10,81 - 22,99 = 4,03$ (г); $4,03/4 = 1,008$, что соответствует водороду.

Таким образом, вещество А – $NaBH_4$, вещество В – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Уравнения реакций:



38. Определим количества данных веществ.

железо: $2,23/55,8 = 0,0400$ моль,

пероксидисульфат калия: $21,63/270,4 = 0,0800$ моль,

$$\text{вещество Ж: } \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 3,04}{8,31 \cdot 1000} = 0,037 \text{ моль,}$$

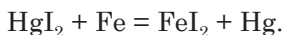
$$\text{вещество В: } \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 2,51}{8,31 \cdot 650} = 0,0471 \text{ моль.}$$

Поскольку вещество Е образуется из вещества А, отношение количеств вещества Е и вещества А должно быть небольшим целым числом, и разницу в количествах газов ($0,0471 - 0,0371 = 0,0100$ моль) нельзя связать имеющимся количеством железа. В исходную смесь входят только железо и пероксидисульфат калия, являющийся при нагревании сильным окислителем, вещество Г, вероятно, сульфат железа(III). На это указывает выделение иода из раствора иодида калия (потемнение раствора). Одним из веществ в смеси В может быть иод, который с раствором аммиака после гидролиза образует NH_4I (Д). Это согласуется с реакцией с концентрированной азотной кислотой.



Следовательно, вещество А содержит иод.

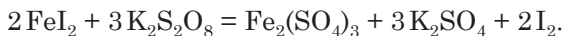
Красный иодид, который при нагревании обратимо становится желтым, – иодид ртути(II). При нагревании исходных веществ протекает реакция:



Таким образом, вещество Е – это ртуть. Масса вещества А (HgI_2) $0,0371 \cdot 454,3 = 16,85$ (г) соответствует условиям задачи.

На восстановление ртути из иодида расходуется 0,0371 моль железа, столько же образуется иодида железа(II) (вещество Б) и остается $0,0400 - 0,0371 = 0,0029$ моль свободного железа.

При нагревании остатка Б с пероксидисульфатом калия протекает реакция:



В соответствии с уравнением количество сульфата железа(III) составляет $0,5 \cdot 0,0371 = 0,0185$ моль, а сульфата калия $1,5 \cdot 0,0371 = 0,0556$ моль.

Железо тоже окисляется:



Общее количество сульфата железа(III): $0,0185 + 0,0015 = 0,0200$ моль, а его масса – $0,0200 \cdot 399,9 = 7,998$ г.

Общее количество сульфата калия: $0,0556 + 0,0044 = 0,0600$ моль, а его масса – $0,0600 \cdot 174,2 = 10,452$ г.

Пероксидисульфата калия осталось $0,0800 - (0,0556 + 0,0044) = 0,0200$ моль. При нагревании он разлагается:



Масса образовавшегося пиросульфата калия $0,0200 \cdot 254,3 = 5,086$ г.

Сумма масс сульфата железа(III), сульфата калия и пиросульфата калия (остаток Г): $7,998 + 10,452 + 5,086 = 23,54$ (г), что соответствует условиям задачи.

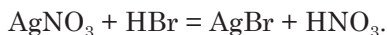
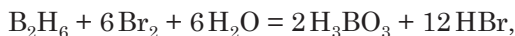
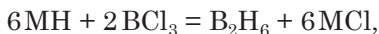
Сумма количеств паров иода и кислорода (смесь газов В) ($0,0371 + 0,0100 = 0,0471$ моль) тоже соответствует данным задачи.

39. Солеобразное вещество, состоящее из двух элементов, один из которых водород, – это гидрид, т. е. соединение с H^- . Соединение с H^+ обладало бы кислотными свойствами. Ясно, что второй элемент гидрида более электроположительный, чем водород, и будет реагировать с XCl_3 с отщеплением хлора. Тогда оставшиеся ионы в соединении друг с другом будут иметь формальные заряды X^{3+} и H^- . Поскольку А – газ, элемент Х – это легкий элемент из группы IIIA периодической таблицы. Можно предположить, что газ А – например, гидрид бора.

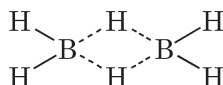
Соединение Б по условию не содержит брома $M = 62 < 80$, т. е. это либо продукт окисления А, либо продукт его гидролиза. Вполне логично предположить, что Б содержит водород и кислород. Антисептические свойства Б указывают на борную кислоту H_3BO_3 . Осадок с массовой долей серебра 57.45% – $AgBr$.

Таким образом, в конденсате была бромоводородная кислота, т. е. Br_2 восстанавливается соединением А в Br^- . Это также указывает на то, что А – гидрид. На основании полученных данных можно предположить, что А – это BH_3 , однако приведенная в условии задачи плотность 1,25 г/л соответствует $M(A) = 28$; поэтому полученную формулу гидрида необходимо удвоить – B_2H_6 .

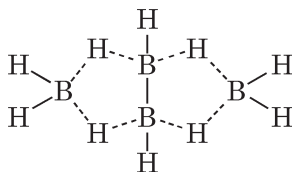
Уравнения упомянутых в условиях задачи химических реакций:



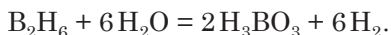
Структуру диборана B_2H_6 можно изобразить только с «мостиковыми атомами водорода:



Такая структура предполагает возможность существования триборана, тетраборана и других высших гомологов. Приведем в качестве примера структуру тетраборана:



Реакция диборана с бромной водой протекает неоднозначно; может идти побочная реакция с водой, которая становится преобладающей по мере разбавления бромной воды:



40. Из данных элементного анализа можно рассчитать соотношение числа атомов в молекуле соединения. В 1 г жидкости содержится

$$2,003 \cdot 12,011 / 44,01 = 0,5467 \text{ (г) углерода,}$$

$$0,9722 \cdot 2,016 / 18,014 + 0,1718 \cdot 1,008 / 36,45 = 0,1135 \text{ (г) водорода,}$$

$$0,1718 \cdot 35,453 / 36,45 = 0,1671 \text{ (г) хлора,}$$

$$1,0000 - 0,1135 - 0,5467 - 0,1671 = 0,1727 \text{ (г) кислорода.}$$

Определим брутто-формулу:

$$\text{C:H:Cl:O} = \frac{0,5467}{12,011} : \frac{0,1135}{1,008} : \frac{0,1671}{35,453} : \frac{0,1727}{15,999} = 9,685 : 23,96 : 1 : 2,298.$$

Соотношение атомов должно быть целочисленным, но подобрать такое соотношение в нашем случае не представляется возможным. Вероятнее всего, жидкость представляет собой смесь, на что указывает и температура ее кипения.

Предположим сначала, что смесь состоит из двух компонентов, тогда возможны два варианта.

1) Cl и O содержатся в одном соединении, при этом:

- хлорзамещенные спирты и кислоты ассоциированы (водородная связь), кипят при высокой температуре и растворяются в воде;
- хлорзамещенные альдегиды реагируют с $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
- α -хлорзамещенные эфиры гидролизуются на холоде под действием NaOH ;
- β -хлорзамещенные эфиры имеют высокие температуры кипения.

Подобрать такое соединение не представляется возможным.

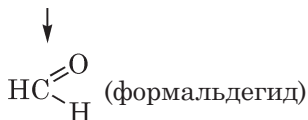
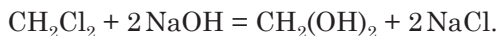
2) Cl и O содержатся в различных соединениях, тогда:

- спирты, кислоты и альдегиды можно исключить по тем же причинам, что и в предыдущем варианте;
- сложные эфиры не подходят, так как реагируют с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием формиатов;
- из кислородсодержащих соединений подходят только простые эфиры, а иодэтан может получиться только из диэтилового эфира.

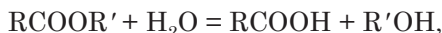
Для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ соотношение атомов C:H:O = 4:10:1, что соответствует 9,192:22,98:2,298.

Вычитая из суммарных соотношений, получим для второго вещества C:H:Cl = 0,493 : 0,98 : 1 или 1 : 2 : 2. Из хлорсодержащих соединений подходят $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_n$, однако соединения с $n > 1$ исключаются, так как температуры кипения соединений выше, чем у дихлорметана CH_2Cl_2 (40 °C), т. е. не соответствуют условию задачи.

Что касается резкого запаха, то это, очевидно, продукт реакции дихлорметана со щелочью:

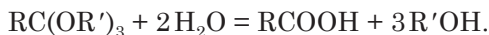


41. При гидролизе эфира прореагировало $3,22 + 6,72 - 7,42 = 2,52$ (г) или 0,14 моль воды. Если гидролизуется сложный эфир RCOOR' :



то его также было 0,14 моль. Отсюда молярная масса эфира $7,42/0,14 = 53$ (г/моль). Сумма молярных масс $M(\text{R}) + M(\text{R}')$ получается вычитанием молярной массы фрагмента COO из молярной массы эфира: $53 - 44 = 9$ (г/моль). Сложного эфира с такой малой молярной массой не существует.

Предположим, что в продуктах гидролиза число кислотных групп не равно числу спиртовых, и гидролизовался эфир общей формулы $\text{RC}(\text{OR}')_x$. При $x = 3$:



При этом молярная масса эфира $7,42/0,07 = 106$ (г/моль). Получено 0,07 моль кислоты с $M = 3,22/0,07 = 46$ (г/моль) и 0,21 моль спирта с $M = 6,72/0,21 = 32$ (г/моль), что соответствует НСOON и CH_3OH .

Таким образом, исходный эфир – $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{CH}$ (ортомуравьиный эфир).

42. Исходя из объема и плотности газовой смеси $\text{H}_2 + \text{N}_2$, оставшейся после прохождения продуктов разложения вещества X через серную кислоту, ее масса $m_1 = 1,4 \cdot 0,786 = 1,1$ (г), а молярная масса $M_1 = 22,4 \cdot 0,786 = 17,6$ (г/моль). Если 1 моль этой смеси содержит x моль N_2 и $(1 - x)$ моль H_2 , то $28x + 2(1 - x) = 17,6$. Отсюда $x = 0,6$ моль и соотношение $\text{N}_2 : \text{H}_2$ в смеси равно 3:2.

Масса газообразных продуктов разложения вещества X , абсорбированных серной кислотой, равна $m_2 = 3,2 - 1,1 = 2,1$ (г), объем $V_2 = 1,4 \cdot 2,8 - 1,4 = 2,52$ (л), молярная масса $22,4 \cdot 2,1/2,52 = 18,67$ (г/моль).

Исходя из указанного элементного состава вещества X и его способности разлагаться без образования твердого остатка, можно предположить, что вещество X – аммиак NH_3 ($M = 17$ г/моль) или гидразин N_2H_4 ($M = 32$ г/моль). Поскольку молярная масса полученной при разложении X газовой смеси больше 17 г/моль, то в ней должен содержаться не только аммиак, но и гидразин. Если 1 моль газовой смеси, поглощаемой кислотой, состоит из a моль NH_3 и $(1 - a)$ моль N_2H_4 , то

$17a + 32(1 - a) = 18,67$. Отсюда $a = 0,889$ моль и соотношение $\text{NH}_3 : \text{N}_2\text{H}_4$ равно $0,889 : 0,111 = 8 : 1$.

Следовательно, первоначальная газовая смесь, полученная при термическом разложении вещества X, характеризуется мольным соотношением:



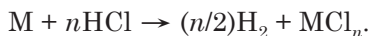
что отвечает атомному соотношению:

$$v(\text{N}) : v(\text{H}) = (8 + 2 + 6) : (24 + 4 + 4) = 16 : 32 = 1 : 2.$$

Таким образом, исходное вещество X – гидразин N_2H_4 , который разложился при нагревании:

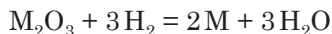


43. Запишем общие уравнения реакций:



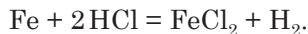
По условию $y \neq n/2$, т. е. степени окисления металла в оксиде и хлориде неодинаковы.

Соотношение объемов водорода равно $1,344 : 0,898 = 3 : 2$, откуда металл в оксиде имеет валентность 3, а при растворении в кислоте отдаст 2 электрона. Уравнение реакции:



Было $1,344/22,4 = 0,06$ моль водорода, восстановившего $0,02$ моль оксида с молярной массой $3,2/0,02 = 160$ (г/моль). Атомная масса металла $(160 - 3 \cdot 16)/2 = 56$. Искомый металл – железо.

Реакция растворения железа в избытке соляной кислоты:

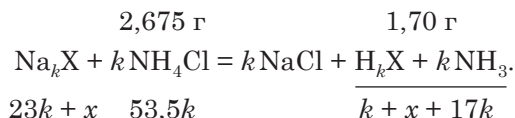


44. Ответ: $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ и MgSO_4 .

45. Ответ: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и KHSO_4 (а не CaSO_4).

46. Поскольку сухой остаток состоял только из NaCl , а исходная соль обязательно содержит кислотный остаток, то газы, выделившиеся в реакции, – это аммиак и гидрид кислотного остатка (кислота в газообразном состоянии).

Пусть k – валентность кислотного остатка X, а x – его молярная масса, тогда уравнение реакции можно записать так:



Масса выделившегося аммиака $2,675 \cdot 17/53,5 = 0,85$ (г). Составим пропорцию

$$53,5k \text{ (г) NH}_4\text{Cl} \text{ — } 18k + x \text{ (г) газов}$$

$$2,675 \text{ г NH}_4\text{Cl} \text{ — } 1,70 \text{ г газов,}$$

отсюда $53,5 \cdot 1,70k = 2,675(18k + x)$ или $16k = x$. Величина k принимает значения 1, 2, 3, ..., а единственное возможное решение $x = 32$, $k = 2$. Таким образом, соль – Na_2S , уравнение реакции:



47. Согласно расчету, неизвестная соль может содержать не более четырех атомов кислорода в молекуле:

$$\frac{220 \cdot 31,68}{100 \cdot 16} = 4,36.$$

Запишем формулу соли в виде KX_aO_n ($n = 1, 2, 3$ или 4) и составим пропорцию:

$$68,32\% \text{ массы приходятся на } 39 + ax \text{ (г) (K + X}_a\text{),}$$

$$31,68\% \text{ массы приходятся на } 16n \text{ (г) (nO),}$$

откуда

$$\frac{68,32}{ax + 39} = y; \quad \frac{31,68}{16} = 1,98; \quad \frac{1,98}{y} = n; \quad x = \frac{(68,32 \cdot n/1,98) - 39}{a}.$$

Составим таблицу значений x .

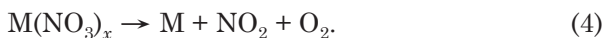
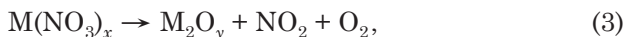
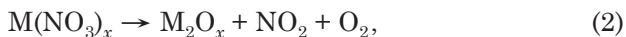
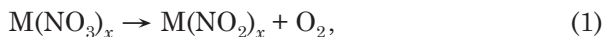
$a \backslash n$	1	2	3	4
1	0	30,1	64,95 (Cu)	99 (Tc)
2	0	15	32,25 (S)	49,5
3	0	10	21,5	33
4	0	7,5	16 (O)	25

Соединения KCuO_3 , KS_2O_3 и KO_5 не существуют, следовательно, искомая соль – пертехнат калия KTcO_4 . Она не может быть получена в вы-

сокочистом виде, так как технеций – радиоактивный элемент, и в соли накапливаются продукты его распада, а также продукты радиолитической соли. В медицине эта соль может применяться как источник радиоактивного излучения.

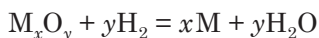
Задачу также можно решить, если неизвестно число элементов, входящих в состав соли. Такое решение потребует большого объема расчетов при подборе и может быть не единственным.

48. Возможны следующие схемы уравнений реакций разложения нитратов:



В случае кристаллогидрата дополнительно может выделяться кристаллизационная вода.

Согласно условию задачи, твердый продукт прокаливания может восстанавливаться водородом до простого вещества, поэтому исходный нитрат мог разлагаться согласно схемам (2) или (3) и вещество А – оксид. Из схемы уравнения реакции



следует, что в оксиде содержалось $3,32 - 2,36 = 0,96$ (г) кислорода.

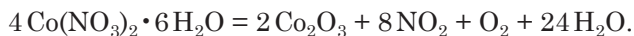
Определим атомную массу металла. Если формула оксида M_2O , $m(M) = 2,36 \cdot 16 / 0,96 = 39,33$ (г), $A(M) = 19,665$ г/моль. В случае оксида MO $A(M) = 39,33$ г/моль. В случае трехвалентного металла формула оксида M_2O_3 и $A(M) = [(2,36 \cdot 48) / (0,96 \cdot 2)] = 59$ (г/моль). Искомый металл – кобальт. При восстановлении оксида образовалось $2,36 / 59 = 0,04$ (моль) кобальта.

В растворе содержалось 3,2 г или 0,08 моль NaOH. Согласно уравнению реакции



с гидроксидом натрия прореагировал оксид азота(IV) массой $0,08 \cdot 46 = 3,68$ (г) и кислород массой $0,02 \cdot 32 = 0,64$ (г), что в сумме составляет 4,32 г. Поскольку по условию задачи масса раствора увеличилась на 8,64 г, в состав летучих продуктов входили водяные пары массой 4,32 г, что соответствует 0,24 моль.

Отношение количеств $\text{Co}:\text{NO}_2:\text{H}_2\text{O}$ равно 1:2:6, из чего следует, что состав искомой соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и уравнение реакции разложения нитрата:



49. Из условия задачи следует, что помимо углерода, водорода и кислорода в веществах А, Б, В присутствует еще элемент Х. Состав этих веществ:

Вещество	С (%)	Н (%)	Х (%)	О (%)
А	38,65	9,66	51,69	
Б	30,77	7,69	41,03	20,51
В	25,50	6,38	34,11	34,01

Относительное содержание С:Н:Х в этих веществах остается постоянным:

$$\frac{38,65}{51,69} = \frac{30,77}{41,03} = \frac{25,50}{34,11} = 7,48 \text{ для С:Х,}$$

$$\frac{38,65}{9,66} = \frac{30,77}{7,69} = \frac{25,50}{6,38} = 4,00 \text{ для С:Н.}$$

Следовательно, скорее всего, при окислении скелет молекулы не разрушается, а кислород присоединяется к нему. Определим брутто-формулы неизвестных веществ.

$$\text{С:Н} = \frac{38,65}{12} : \frac{9,66}{1} = 1:3,$$

простейшая формула вещества А – CH_3X_x .

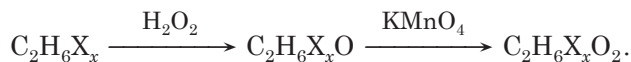
$$\text{С:Н:О} = \frac{30,77}{12} : \frac{7,69}{1} : \frac{20,51}{16} = 2:6:1,$$

простейшая формула вещества Б – $\text{C}_2\text{H}_6\text{OX}_x$.

$$\text{С:Н:О} = \frac{25,50}{12} : \frac{6,38}{1} : \frac{34,01}{16} = 1:3:1,$$

простейшая формула вещества В – CH_3OX_x .

Поскольку молекула вещества Б содержит минимум два атома углерода, простейшие формулы веществ А и В тоже нужно удвоить. Таким образом,



Пусть $A(X)$ – атомная масса элемента X. Тогда при определении брутто-формулы вещества Б запишем:

$$\text{C}:\text{H}:\text{O}:\text{X} = 2,56:7,69:1,28:[41,03/A(X)]/1.28 = 2:6:1:x,$$

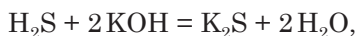
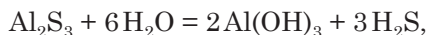
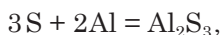
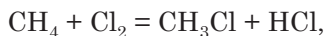
где $x = \dots, 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3, \dots$. Составим таблицу:

x	$A(X)$	Элемент
5	6,4	Li
4	8	—
3	10,7	B
2	16	O
1	32	S
1/2	64	Cu

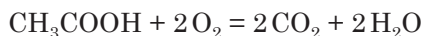
x	$A(X)$	Элемент
1/3	96	Mo
1/4	128	Te
1/5	160	—
1/6	192	Ir
1/7	224	—
1/8	256	Fm

Соединения А, Б и В, содержащие Fm, Ir, Te, Mo, Cu, Li или B, не существуют или не соответствуют по физическим и химическим свойствам. Кислород уже есть в составе Б и В, поэтому X – не кислород. Следовательно, X – сера. Тогда вещество А – $\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$ (диметилсульфид), вещество Б – $\text{CH}_3\text{—SO—CH}_3$ (диметилсульфоксид) и вещество В – $\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{—CH}_3$ (диметилсульфон).

Возможная схема синтеза вещества А из природного сырья:

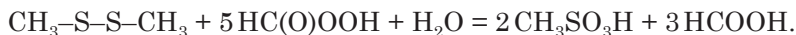
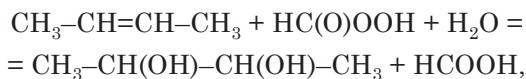
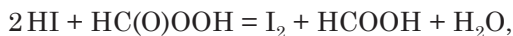
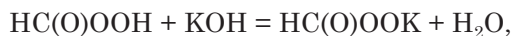


50. Согласно условию задачи, раствор состоит из 0,90 г уксусной кислоты и 0,10 г неизвестного вещества. В соответствии с уравнением реакции

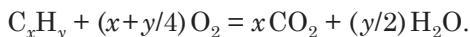


на сжигание 0,90 г CH_3COOH требуется $(0,90/60) \cdot 2 = 0,03$ (моль) O_2 или 0,672 л. Таким образом, весь кислород израсходован на сжигание уксусной кислоты, при котором образуется $0,03 \cdot 18 = 0,540$ (г) воды и 0,672 л углекислого газа.

Неизвестное вещество разлагается с образованием $0,569 - 0,540 = 0,029$ (мл) воды (1,61 ммоль) и $0,708 - 0,672 = 0,036$ (л) CO_2 (1,61 ммоль). Из мольного соотношения продуктов разложения 1:1 простейшая формула вещества H_2CO_3 . Однако, это не угольная кислота, так как CO_2 в кислой среде малорастворим, и 10%-ный раствор угольной кислоты в уксусной кислоте не существует. Разумную структуру $(\text{H}_2\text{CO}_3)_n$, где $n > 1$, подобрать не удастся, следовательно, это надмуравьиная кислота (пероксид). Она реагирует со всеми четырьмя предложенными веществами:



51. Пусть неизвестный углеводород имеет формулу C_xH_y . Запишем уравнение реакции:



По условию задачи $\nu(\text{C}_x\text{H}_y) = 0,010/22,4$ (моль). До реакции $\nu(\text{O}_2) = 0,070/22,4$ (моль); после реакции и поглощения $\text{CO}_2 - 0,045/22,4$ (моль); следовательно, в реакцию вступило $0,025/22,4$ (моль) O_2 .

Поскольку количество образовавшегося CO_2 ($0,020/22,4$ моль) равно количеству кислорода, вступившего в соединение с углеродом углеводорода, оставшиеся $0,005/22,4$ моль O_2 соединились с водородом углеводорода, при этом было получено $0,010/22,4$ моль воды.

Таким образом,

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = \nu(\text{CO}_2) : 2\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.$$

Из всех возможных ответов (C_2H_2 , $[\text{C}_3\text{H}_3]$, C_4H_4 , ...) условию задачи удовлетворяет только C_2H_2 . Итак, неизвестный углеводород – ацетилен.

52. По известным массовым долям углерода, водорода и кислорода для веществ А, Б и Г вычислим мольные отношения атомов элементов, составляющих эти соединения:

$$\text{C}:\text{H}:\text{O} = \frac{41,38}{12} : \frac{3,45}{1} : \frac{55,17}{16} = 1:1:1 \text{ для вещества А,}$$

$$\text{C}:\text{H}:\text{O} = \frac{55,81}{12} : \frac{6,97}{1} : \frac{37,22}{16} = 2:3:1 \text{ для вещества Б,}$$

$$\text{C}:\text{H}:\text{O} = \frac{35,82}{12} : \frac{4,48}{1} : \frac{59,70}{16} = 4:5:6 \text{ для вещества Г.}$$

По результатам нейтрализации вещества Г гидроксидом калия находим количество КОН, вступившее в реакцию:

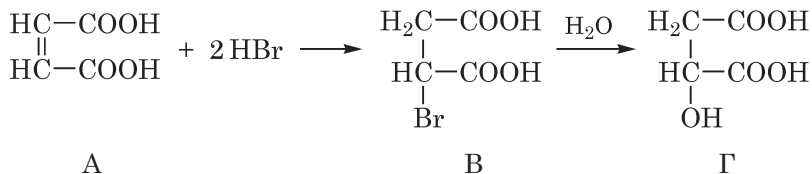
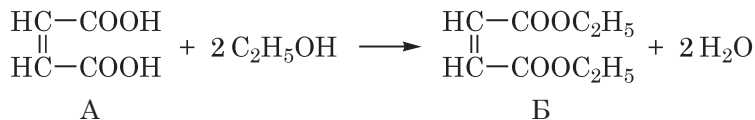
$$v(\text{KOH}) = 0,02 \text{ л} \cdot 2 \text{ моль/л} = 0,04 \text{ моль.}$$

Количество прореагировавшего вещества Г составит $0,04/x$ моль, где x – эквивалентное число, равное 1, 2, 3, ..., т.е. мольные отношения Г:КОН могут составлять 1:1, 1:2, 1:3 и т.д.). Отсюда $M(\Gamma) = 2,68x/0,04 = 67x$ (г/моль).

Сопоставляя возможные значения молярной массы вещества Г с простейшей формулой $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ ($M = 134$ г/моль), отвечающей рассчитанному выше мольному отношению атомов, находим, что истинная формула вещества Г – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, $x = 2$, т.е. вещество Г – двухосновная кислота.

Исходя из формулы вещества Г, схемы превращений, приведенной в условии задачи, и рассчитанных мольных отношений для веществ А и Б, устанавливаем формулы веществ А, Б и В: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ и $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$.

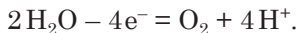
Из схемы превращений следует, что двухосновная кислота Г получается при гидролитическом расщеплении В – монобромпроизводного двухосновной кислоты, которое, в свою очередь, образуется при гидробромировании непредельной двухосновной кислоты А. Таким образом, наличие двух карбоксильных групп и двойной связи определяет структуру кислоты А и продуктов ее превращений.



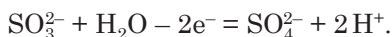
53. Запишем схему электрохимической реакции на катоде:



На аноде во многих случаях при электролизе раствора соли неорганической кислородсодержащей кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) обычно окисляются молекулы воды с выделением кислорода:

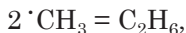
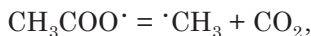
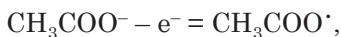


Если в составе аниона находится элемент не в высшей степени окисления, то возможно его окисление, например:



Эти две реакции не соответствуют условиям задачи, поскольку выделяющийся на аноде газ частично поглощается раствором щелочи (кислотные свойства) и частично – бромной водой (свойства восстановителя).

Электролиз ацетатов происходит по схеме:



что соответствует суммарному уравнению для ацетата меди:



При этом образовании 1 моль меди отвечает образование 3 моль газовой смеси, в которой $2/3$ приходится на диоксид углерода.

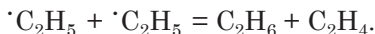
Согласно условию задачи, в ходе электролиза образовалось $1,28/64 = 0,02$ (моль) меди и $v = pV/RT = 1,57 \cdot 745 / (0,082 \cdot 293 \cdot 760) = 0,064$ (моль) газов, что не согласуется с количественным соотношением для ацетата меди(II).

В этой газовой смеси содержится $0,064 \cdot 0,625 = 0,04$ (моль) CO_2 , что соответствует количеству выделившейся меди, и $0,064 - 0,04 = 0,024$ (моль) смеси предельных и непредельных углеводородов, о чем свидетельствует частичное поглощение компонентов смеси бромной водой.

Количество непредельного соединения $0,064 \cdot 0,0625 = 0,004$ (моль). Тогда алканов $0,024 - 0,004 = 0,02$ (моль), что соответствует как количеству меди, так и количеству CO_2 .

По плотностям смесей газов определим их среднюю молярную массу: $2 \cdot 24,2 = 48,4$ (г/моль) для смеси алканов и алкенов, $2 \cdot 23,4 = 46,8$ (г/моль) для смеси алканов. Единственный газообразный алкан

с $M > 47$ г/моль – бутан ($M = 58$ г/моль). Он мог образоваться из двух этильных радикалов, возникающих при электролизе соли пропиононовой кислоты. Вместе с бутаном в смеси алканов может находиться этан, образующийся в ходе реакции



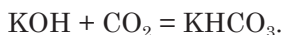
Пусть анодный газ содержит x моль бутана, y моль этана, 0,004 моль этилена и 0,04 моль CO_2 , тогда

$$58x + 30y + 0,04 \cdot 44 = 0,06 \cdot 46,8,$$

$$58x + 30y + 0,004 \cdot 28 = 0,024 \cdot 48,4.$$

Отсюда $x = 0,016$ и $y = 0,004$, то есть количество этана эквивалентно количеству этилена. Итак, исходная соль – пропионат меди(II), $\text{Cu}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2$.

При взаимодействии анодной газовой смеси с KMnO_4 будут протекать реакции:



Всего поглотится 0,004 моль этилена и 0,0027 моль CO_2 . В результате объем газа уменьшится на $100\% \cdot 0,0067/0,064 = 10,5\%$.

54. Масса каждой пробы составляет $15,3 \text{ г}/3 = 5,1 \text{ г}$.

В третьей пробе вещества разделились, газ X имеет молярную массу $1,96 \cdot 22,4 = 44$ г/моль. Это могут быть N_2O , CO_2 , C_3H_8 . При 1000°C только N_2O разлагается так, что давление возрастает в 1,5 раза. Он получен термическим разложением А, т. е. А – нитрат аммония:



Поскольку получено $0,672/22,4 = 0,03$ (моль) N_2O , то количество NH_4NO_3 составляло также 0,03 моль, что соответствует массе 2,4 г. Масса вещества В в навеске была $5,1 - 2,4 = 2,7$ (г).

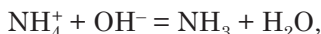
Из 2,7 г вещества Б получено 13,35 г хлорсодержащего вещества. Можно предположить, что это хлорид, а Б – простое вещество. В 13,35 г хлорида содержится $13,35 - 2,7 = 10,65$ (г) хлора, откуда эквивалент Б = 9. Следовательно, вещество Б – это Al, хлорид – AlCl_3 . По плотности паров $M = 9,2 \cdot 29 = 266,8$ (г/моль). Молярная масса AlCl_3 равна 133,5 г/моль, в парах AlCl_3 димеризуется.

Таким образом, состав исходной смеси:

$$2,4 \cdot 3 = 7,2 \text{ г (0,09 моль; 47\%)} \text{ NH}_4\text{NO}_3,$$

$$2,7 \cdot 3 = 8,1 \text{ г (0,3 моль, 53\%)} \text{ Al}.$$

В первом опыте навеску (0,1 моль Al, 0,03 моль NH_4NO_3) обработали раствором, содержащим 0,66 моль NaOH. Запишем уравнения реакций.



выделилось 0,03 моль или 0,672 л NH_3 , израсходовано 0,03 моль NaOH.

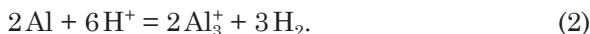
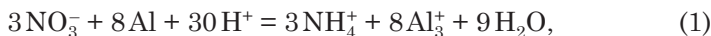


выделилось еще 0,03 моль NH_3 (0,672 л), израсходовано 0,08 моль Al и 0,05 моль NaOH; осталось $0,63 - 0,05 - 0,03 = 0,58$ (моль) NaOH и $0,1 - 0,08 = 0,02$ моль Al.



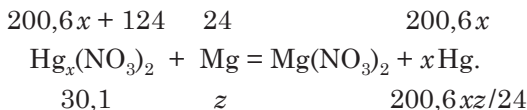
Образовалось 0,03 моль (0,672 л) водорода. Всего выделилось 0,09 моль газов (2,016 л).

Во втором опыте такую же навеску (0,1 моль Al, 0,03 моль NH_4NO_3) обработали раствором, содержащим 0,40 моль HCl.



В реакции (1) израсходовано 0,08 моль Al и 0,3 моль HCl, в реакции (2) – 0,02 моль Al и 0,06 моль HCl (HCl хватает на обе реакции), при этом выделилось 0,3 моль H_2 (0,672 л).

55. По условию задачи, магний взят в избытке. Полагаем, что остатки магния и выделившаяся ртуть содержатся в осадке:

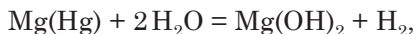


Отсюда $z = 30,1 \cdot 24 / 200,6x + 124$. Масса осадка:

$$8,2 - \frac{30,1 \cdot 24}{200,6x + 124} + \frac{30,1 \cdot 200,6x}{200,6x + 124} = 34,7 \text{ (г)}.$$

Получаем $x = 1,5$, чего быть не может.

Наверное, что-то не учли? Например, что металлические магний и ртуть образуют амальгаму, которая активно реагирует с водой:



т. е. в осадке – ртуть и гидроксид магния, который реагирует с HCl:



Пересчитывая количественные соотношения, получаем $x = 1$.

Искомая соль – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

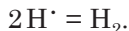
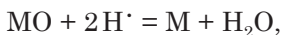
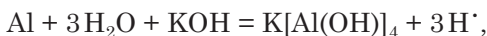
56. При взаимодействии алюминия с раствором щелочи выделяется водород:



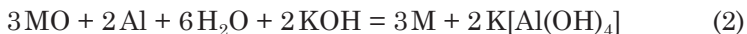
В первом опыте было получено $v_{11}(\text{H}_2) = 0,672/22,4 = 0,03$ (моль) водорода. Согласно уравнению (1) это количество H_2 соответствует $v_{01}(\text{Al}) = 0,02$ моль Al массой $m_{01}(\text{Al}) = 0,54$ г. Однако, в этом случае масса неизвестного оксида $m_{01}(\text{MO}) = 6,84 - 0,54 = 6,3$ (г), что не согласуется с данными условий задачи.

Во втором опыте аналогичный расчет дает $v_{21}(\text{H}_2) = 0,168/22,4 = 0,0075$ (моль), что по уравнению (1) соответствует $v_{02}(\text{Al}) = 0,005$ моль и $m_{02}(\text{Al}) = 0,135$ (г). При этом оказывается, что $m_{02}(\text{MO}) = 3,42 - 0,135 = 3,285$ (г) вместо величины 1,88 г, полученной экспериментально.

Для устранения имеющихся противоречий можно предположить, что оксид металла MO подвергается частичному восстановлению до металла. Вероятно, восстановление происходит на поверхности смеси атомарным водородом:



Степень этого превращения:



зависит от температуры реакционной смеси.

Пусть в исходной смеси было x моль Al [$A(\text{Al}) = 27$] и y моль оксида MO [$M(\text{MO}) = A(\text{M}) + 16$]. Общая масса смеси в первом опыте:

$$m_{11}(\text{смеси}) = 27x + [A(\text{M}) + 16]y = 6,84 \text{ (г)}.$$

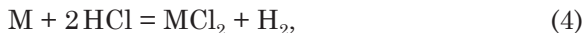
Часть алюминия [$v_{11}(\text{Al})$] вступила в реакцию с оксидом по уравнению (2), при этом восстановилось $v_{12}(\text{MO}) = 1,5v_{11}(\text{Al})$ моль MO и образовалось $v_{13}(\text{M}) = 1,5v_{11}(\text{Al})$ моль металла.

Масса полученного твердого остатка:

$$m_{13}(\text{остатка}) = A(\text{M}) \cdot 1,5v_{11}(\text{Al}) + [A(\text{M}) + 16][y - 1,5v_{11}(\text{Al})] = 5,28 \text{ (г)}.$$

Остальное количество $v_{14}(\text{Al}) = x - v_{11}(\text{Al})$ (моль) согласно уравнению (1) выделит $v_{11}(\text{H}_2) = 1,5[x - v_{11}(\text{Al})] = 0,02$ (моль) водорода.

В соответствии с уравнениями реакций



как ν моль оксида MO, так и ν моль металла M реагируют с 2ν моль HCl. В первом опыте на растворение остатка было израсходовано кислоты

$$\nu_{15}(\text{HCl}) = 18,1 \cdot 1,1 \cdot 0,292 / 36,5 = 0,16 \text{ моль},$$

что по уравнениям (3) и (4) соответствует

$$\nu_{16}(\text{M} + \text{MO}) = 0,5\nu_{15}(\text{HCl}) = 0,08 \text{ (моль)}.$$

Таким образом, при $y = 0,08$:

$$m_{11}(\text{смеси}) = 27x + 0,08A(\text{M}) = 5,76 \text{ (г)},$$

$$\nu_{11}(\text{H}_2) = 0,08A(\text{M}) - 24\nu_{11}(\text{Al}) = 4,00 \text{ (г)},$$

откуда $x = 0,04$ (моль), $\nu_{11}(\text{Al}) = 0,02$ (моль) и $A(\text{M}) = 56$ (Fe).

Итак, в исходной смеси было 0,08 моль FeO ($M = 72$ г/моль) массой $m_{14}(\text{MO}) = 5,76$ г, что составляет $\omega_1 = 0,842$ или 84,2% FeO.

В первом опыте $\nu_{12}(\text{FeO}) = 1,5\nu_{11}(\text{Al}) = 0,03$ (моль) подверглось восстановлению, $\nu_1 = \nu_{12}(\text{FeO})/y = 0,03/0,08 = 0,375$ или 37,5%.

Во втором опыте при навеске вдвое меньшей массы нерастворившегося остатка получилось в $5,28/1,88 = 2,8$ раза меньше, чем в первом опыте. Следовательно, восстановилось еще больше FeO и выделилось меньше H_2 .

На растворение остатка во втором опыте израсходовано $\nu_{25}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 35,1 \cdot 1,14 \cdot 0,098 / 98 = 0,04$ (моль) серной кислоты:



Согласно уравнениям (5) и (6) $y = \nu_{25}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04$ (моль), т. е. количество FeO уменьшилось пропорционально уменьшению навески вдвое.

Для подтверждения значения $A(\text{M})$ и выяснения степени превращения n_2 следует составить аналогичным образом систему уравнений:

$$27x + 0,04A(\text{M}) = 2,78 \text{ (г)},$$

$$0,04A(\text{M}) - 24\nu_{11}(\text{Al}) = 1,88 \text{ (г)},$$

$$1,5[x - \nu_{11}(\text{Al})] = 0,15 \text{ (моль)},$$

решение которой дает значения $A(\text{M}) = 56$ (г/моль), $x = 0,02$ (моль), $\nu_{11}(\text{Al}) = 0,015$ (моль). Следовательно, в самом деле был взят оксид железа(II) и во втором опыте восстановлению подверглось $\nu_{22}(\text{FeO}) = 0,0225$ (моль) FeO из 0,04 моль и $n_2 = 0,0225/0,04 = 0,565$ или 56,5%.

В реальных опытах степень восстановления оказывается меньше (порядка 3–7%); в условиях задачи для наглядности и упрощения расчетов эти величины умышленно увеличены.

2.2. Расчет по одному уравнению реакции

2.2.1. Простая пропорция с явно заданными количественными параметрами

Прочитав условие задачи, прежде всего следует составить схемы всех химических реакций, о которых идет речь. Затем эти схемы реакций надо превратить в уравнения, определив стехиометрические коэффициенты. После этого можно искать подход к решению задачи.

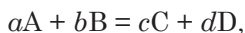
В условии задачи, как правило, требуется найти массы (или количества) известного вещества, получаемого либо расходуемого в результате химических реакций. Вне зависимости от сложности предлагаемой задачи определяемый параметр (масса, количество) будем обозначать как x , и по мере возможности воздержимся от введения дополнительных или промежуточных неизвестных, вычисление которых не требуется. Необходимо стараться свести решение задачи к составлению одного пропорционального соотношения, даже если в условии описана цепочка превращений.

В общем случае условие задачи, тип которой рассматривается в настоящем параграфе, формулируется следующим образом: «Происходит химическое превращение (или несколько химических превращений) заданных известных веществ. Дана масса (количество) одного из исходных веществ, причем обязательно указывается или подразумевается, что второе вещество находится в избытке. Требуется определить массу (количество) одного из продуктов».

Перечислим последовательность операций, которые необходимо проделать для решения сформулированной подобным образом задачи.

1. Составить уравнения всех упомянутых в условии задачи реакций.
2. Обозначить через неизвестное x параметр, который подлежит определению.
3. Установить, достаточно ли данных для нахождения неизвестного параметра.
4. Вычислить неизвестное x , для чего: а) рассчитать молярные массы соединений; б) составить пропорции; в) решить составленные пропорции относительно неизвестного x ; г) проверить результат на качественное и количественное соответствие условию задачи.

Описанный очевидный алгоритм подходит для решения задачи с простейшим пропорциональным соотношением. Напишем уравнение реакции:



где a, b, c, d – коэффициенты, А и В – известные исходные вещества, С и D – продукты, которые могут быть известны или их требуется определить.

Пусть задано количество вещества А (v моль), вещество В – в избытке. Требуется найти количество продукта С. Решается такая задача просто:

$$\begin{aligned} &\text{из } a \text{ моль А получается } c \text{ моль С,} \\ &\text{из } v \text{ моль А} \quad \text{—} \quad x \text{ моль С,} \\ &x = vc/a. \end{aligned}$$

Расчет в молях проще расчета в граммах, в чем легко убедиться, решив такую задачу: «Задана масса вещества А (m_A), а вещество В взято в избытке. Требуется найти массу продукта реакции С (m_C).»

Составим пропорцию (M_A, M_C – молярные массы веществ, a и c – их количества):

$$\begin{aligned} &\text{из } a \cdot M_A \text{ (г) А образуется } c \cdot M_C \text{ (г) С,} \\ &\text{из } m_A \text{ (г) А} \quad \text{—} \quad m_C \text{ (г) С,} \\ &m_C = \frac{m_A \cdot c \cdot M_C}{a \cdot M_A} \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Рассмотрим два возможных варианта приведенной задачи.

Вариант I. Известен объем V_A газообразного вещества А, необходимо определить массу m_C продукта С.

$$\begin{aligned} &\text{Из } a \cdot 22,4 \text{ (л) А получается } c \cdot M_C \text{ (г) С,} \\ &\text{из } V_A \text{ (л) А} \quad \text{—} \quad m_C \text{ (г) С,} \\ &m_C = \frac{V_A \cdot c \cdot M_C}{a \cdot 22,4} \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Вариант II. Известен объем V_A газообразного вещества А, необходимо определить объем V_C газообразного продукта С.

$$\begin{aligned} &\text{Из } a \cdot 22,4 \text{ (л) А получается } c \cdot 22,4 \text{ (л) С,} \\ &\text{из } V_A \text{ (л) А} \quad \text{—} \quad V_C \text{ (л) С,} \\ &V_C = \frac{V_A \cdot c \cdot 22,4}{a \cdot 22,4} \text{ (л)}. \end{aligned}$$

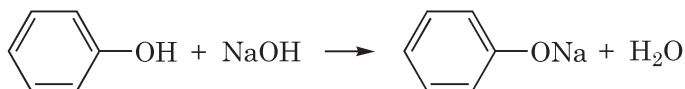
Все приведенные пропорции пригодны также для решения задач, в которых известно количество продукта, а определить нужно коли-

чество исходного реагента. В полученных формулах в качестве неизвестных выступают v_A , m_A или V_A вместо v_C , m_C и V_C соответственно.

При решении любой задачи следует также помнить, что везде, где только это возможно, решать задачу нужно в молях. Составителю важно ваше умение решать химическую задачу, а не навыки работы с калькулятором, так что в большинстве задач массы веществ кратны их молярным массам. Решение в молях упрощает расчеты и уберегает от многих арифметических ошибок.

Пример 1. Определить массу гидроксида натрия, необходимого для реакции с 9,4 г фенола.

Решение. Уравнение реакции:



с 94 г фенола реагирует 40 г NaOH,

с 9,4 г фенола — x г NaOH,

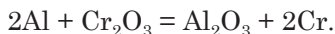
$$x = 9,4 \cdot 40 / 94 = 4 \text{ (г)}.$$

Решение в молях: 9,4 г фенола составляют 0,1 моль. С 1 моль фенола реагирует 1 моль щелочи, а с 0,1 моль фенола, соответственно, 0,1 моль щелочи или $0,1 \cdot 40 = 4$ (г).

В данном простейшем случае не имеет значения, решать задачу в граммах или молях.

Пример 2. Навеску алюминия какой массы (г) нужно ввести в реакцию с 7,6 г оксида хрома(III), чтобы получить чистый хром?

Решение. Уравнение реакции алюмотермии:



С 152 г Cr_2O_3 реагируют $2 \cdot 27$ г Al,

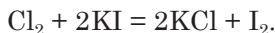
с 7,6 г Cr_2O_3 — x г Al,

$$x = 7,6 \cdot 27 \cdot 2 / 152 = 2,7 \text{ (г)}.$$

Решение (в молях): 7,6 г Cr_2O_3 — это 0,05 ($7,6 / 152$) моль. На 1 моль Cr_2O_3 требуется 2 моль Al, на 0,05 моль Cr_2O_3 — 0,1 моль Al или 2,7 г.

Пример 3. 1 л воздуха с примесью хлора пропускали через избыток раствора иодида калия, при этом выделилось 0,127 г иода. Определить объемную долю хлора в газовой смеси.

Решение. Кислород не реагирует с KI в данных условиях. Уравнение реакции:



254 г иода выделяется при реакции с 22,4 л Cl_2 ,

0,127 г иода — при реакции с x л Cl_2 ,

$$x = 0,127 \cdot 22,4 / 254 = 0,0112 \text{ (л) или } 1,12\%$$

Решение в молях: 0,127 г I_2 – это 0,0005 моль. Такое же количество Cl_2 занимает объем $0,0005 \cdot 22,4 = 0,0112$ (л). Объемная доля хлора в данном образце воздуха равна 0,0112 или 1,12%.

Задачи

1. Сколько граммов натрия необходимо добавить к 1 л воды, чтобы образовался раствор гидроксида натрия с массовой долей вещества 1%? Плотность воды принять равной 1 г/см^3 .
2. Какова масса осадка, выпадающего при прибавлении раствора, содержащего 16,4 г нитрата кальция, к избытку раствора карбоната натрия?
3. Над раскаленным порошком оксида меди(II) пропустили избыток водорода. Затем образец охладили и взвесили. Во сколько раз изменилась его масса?
4. A г оксида кальция внесли в B мл воды, получили прозрачный раствор. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.
5. Смесь водорода и хлора в закрытом сосуде облучали рассеянным светом при постоянной температуре. Через некоторое время содержание хлора уменьшилось на 20% по сравнению с исходным, а объемные доли компонентов смеси в этот момент стали следующими: 60% хлора, 10% водорода и 30% хлороводорода. Каким был количественный состав исходной смеси газов? Как получают хлор, водород, хлороводород?
6. Какой объем воздуха (объемная доля кислорода 21%) необходим для полного сгорания 1 л сероводорода? Какая масса 4%-ного раствора гидроксида натрия потребуется для поглощения продуктов сгорания? Объемы газов измерены при нормальных условиях.

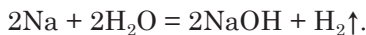
7. Сульфат калия массой 20 г растворили в 150 мл воды и провели электролиз раствора. После электролиза массовая доля сульфата калия составила 15%. Какие объемы водорода и кислорода были получены при температуре 20 °С и давлении 101325 Па?

8. Как изменится давление к моменту наступления равновесия реакции синтеза аммиака, протекающей в закрытом сосуде при постоянной температуре, если начальные концентрации азота и водорода в смеси равны соответственно 2 и 6 моль/л, а равновесие наступает, когда прореагировало 10% азота.

9. Металлический цезий какой массы можно получить из 14,2 г цезиевых квасцов (они по составу подобны калиевым) по приводимому способу: «Н. Бекетов (1894 г.) приготовил цезий из его алюмината накаливанием с порошком магния, и весь цезий получился в металлическом виде... Алюминат цезия был приготовлен через осаждение цезиевых квасцов едким баритом через выпаривание полученного раствора» (Д. И. Менделеев, «Основы химии»)?

Решения

1. Составим уравнение реакции:



Обозначим искомую массу натрия через x . Масса 1 л (1000 см³) воды равна 1000 г. Из x г натрия образуется $2 \cdot (40/23)x$ г гидроксида натрия и $(2/46)x$ г водорода. В результате масса раствора NaOH равна

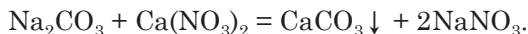
$$x + 1000 - (2/46)x \text{ (г)}.$$

Связывая массы раствора и растворенного вещества, получаем уравнение

$$(x + 1000 - 2x/46) \cdot 0,01 = (80/46)x,$$

откуда $x = 5,78$ (г).

2. Уравнение реакции, приводящей к образованию осадка:

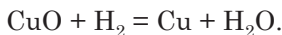


Из 164 г нитрата кальция образуется 100 г осадка,

$$\text{из } 16,4 \text{ г} \quad \text{—} \quad x \text{ г},$$

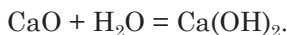
$$x = 16,4 \cdot 100/164 = 10 \text{ (г) осадка карбоната кальция.}$$

3. Составим уравнение реакции:



Из 80 г CuO получается 64 г Cu. Значит, масса образца после пропускания над ним водорода уменьшается в $80/64 = 1,25$ раза.

4. Составим уравнение реакции:



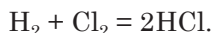
Из 56 г CaO образуются 74 г Ca(OH)₂,

из A г CaO — $(74/56)A$ г Ca(OH)₂.

Таким образом, в растворе будет содержаться 1,32A г Ca(OH)₂. Так как масса раствора (исходя из уравнения реакции) равна сумме масс исходных веществ и составляет (A + B) г, то, считая вещество полностью растворившимся (нет осадка), получим

$$\omega = \frac{132A}{A + B} (\%).$$

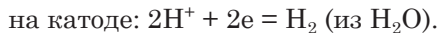
5. Запишем уравнение реакции:



30 объемных частей HCl получаются из 15 объемных частей Cl₂, следовательно, состав исходной газовой смеси:

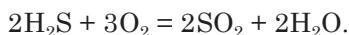
$$60 + 15 = 75 (\%) \text{Cl}_2, \quad 10 + 15 = 25 (\%) \text{H}_2.$$

Хлор и водород можно получить, например, электролизом водного раствора хлорида натрия:



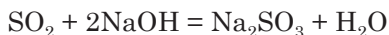
Хлороводород можно получить взаимодействием водорода с хлором.

6. Уравнение происходящей реакции:



Для сгорания 1 л H₂S требуется 1,5 л O₂ или $1,5/0,21 = 7,15$ л воздуха. Выделится 1 л SO₂, или $1/22,4 = 0,0447$ моль SO₂.

Для поглощения оксида серы по реакции

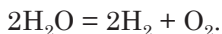


потребуется $2 \cdot 0,0447 = 0,0894$ моль или $0,0894 \cdot 40 = 3,58$ (г) NaOH. Таким образом, потребуется $3,58/0,04 = 89,4$ (г) 4%-ного раствора гидроксида натрия. Для поглощения SO_2 по реакции



необходимо взять 44,7 г 4%-ного раствора NaOH.

7. При электролизе разлагается только вода, соль служит электролитом, т. е. количество сульфата калия в растворе не меняется:



Масса воды в растворе до электролиза $m(\text{H}_2\text{O}) = 150$ г; после электролиза: $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{раствора}) - m(\text{K}_2\text{SO}_4) = (20/0,15) - 20 = 113,3$ (г). Масса воды, разложившейся при электролизе:

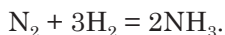
$$m(\text{H}_2\text{O}) = 150 - 113,3 = 36,7 \text{ г, т. е. } \nu(\text{H}_2\text{O}) = 2,04 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{H}_2) = 2,04 \text{ моль, } \nu(\text{O}_2) = 1,02 \text{ моль.}$$

$$V(\text{H}_2) = \frac{\nu(\text{H}_2)RT}{P} = \frac{2,04 \cdot 8,314 \cdot 293,15}{101325} = 0,049 \text{ (м}^3\text{)} = 49 \text{ л.}$$

$$V(\text{O}_2) = 0,5 V(\text{H}_2) = 0,0245 \text{ (м}^3\text{)} = 24,5 \text{ л.}$$

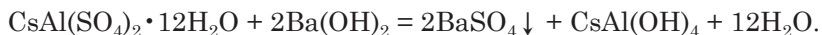
8. Составим уравнение реакции:



К моменту наступления равновесия прореагировало 10% N_2 , или для 1 л смеси: $2 \cdot 0,1 = 0,2$ моль N_2 и 0,6 моль H_2 , всего 0,8 моль газов. По уравнению реакции 4 объема газа до реакции образуют 2 объема после реакции, или 0,4 моль.

Таким образом, в смеси осталось: $2 + 6 - 0,4 = 7,6$ (моль/л) газов. Давление уменьшится в $7,6/8,0 = 0,95$ раза.

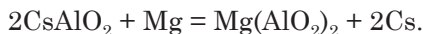
9. Гидроксид бария (едкий барит) позволяет легко превратить цезиевые квасцы в гидроксоалюминат:



При выпаривании раствора:



Реакция с магнием приводит к образованию летучего продукта – металлического цезия, и равновесие смещается вправо:



Всего из $14,2/568 = 0,025$ (моль) цезиевых квасцов образуется $0,025$ моль или $0,025 \cdot 133 = 3,33$ (г) металлического цезия.

2.2.2. Избыток (недостаток) одного из реагентов

Во всех предыдущих задачах либо одно из веществ (А или В), реагирующих по уравнению $aA + bB = cC + dD$, было задано в избытке, либо вещества, по условию задачи, были взяты в эквивалентных количествах. А как быть, если одновременно даны массы веществ А и В, и неизвестно, по какому из реагентов вести расчет? Очевидно, по тому веществу, которое израсходуется полностью, т. е. находится в недостатке; второе прореагирует лишь частично.

Условие задачи можно сформулировать следующим образом: «Смешали вещество А массой m_A с веществом В массой m_B ; произошла реакция, образовались вещества С и D. Требуется найти массу m_C вещества С».

Рассмотрим решение задачи в общем виде. Количество вещества А $\nu_A = m_A/M_A$ (моль), а количество вещества В $\nu_B = m_B/M_B$ (моль). Согласно уравнению реакции, a моль А реагирует с b моль В, т. е. если $\nu_A/\nu_B > a/b$, то в недостатке реагент В, а если $\nu_A/\nu_B < a/b$, то в недостатке вещество А.

Задачи

1. Через последовательно соединенные электролизеры с инертными электродами пропускали электрический ток. Первый электролизер содержал раствор хлорида бария, второй – раствор сульфита калия с одинаковыми количествами веществ. Электролиз остановили, когда в первом электролизере прекратилось повышение концентрации гидроксильных ионов, а на аноде этого электролизера выделилось 11,2 л газа. Полученные в результате электролиза растворы смешали. Определите состав и массу выделившегося осадка.

2. К 1 л смеси этана и этилена добавили 1 л водорода, полученную смесь пропустили над никелевым катализатором. После этого объем смеси составил 1,3 л. Установить объемный состав исходной смеси.

3. Газ, образовавшийся при сжигании 3,2 г серы, пропущен через 46,3 мл 11,2%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,08). Най-

ти молярную концентрацию образовавшегося раствора (принять, что объем раствора увеличился на 3,7 мл).

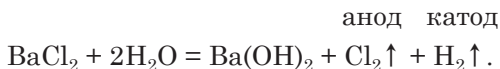
4. К 50 г 35,6%-ного раствора галогенида щелочного металла прибавили 10 г раствора нитрата серебра. После выпадения осадка концентрация исходного галогенида уменьшилась в 1,2 раза. Определите формулу галогенида.

5. При постепенном добавлении 100 г раствора соляной кислоты (при перемешивании) к 100 г раствора карбоната натрия образуется 198,9 г раствора продуктов реакции. Если смешивать эти же растворы в обратном порядке, масса полученного раствора составит 197,8 г. Объясните происходящие процессы и определите концентрации исходных растворов.

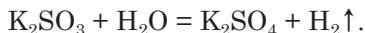
6. К 1000 мл раствора сульфата серебра прибавили 1000 мл раствора иодида бария, при этом выпало 21,09 г осадка. К фильтрату, полученному после отделения осадка, добавили 120 мл раствора нитрата свинца с концентрацией 0,1 моль/л и при этом получили 4,61 г осадка. Определите концентрации (в моль/л) взятых растворов солей серебра и бария.

Решения

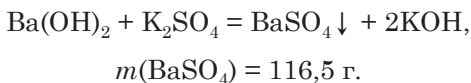
1. Из условия следует, что реакция в первом электролизере прошла полностью:



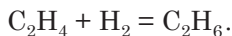
Выделение 11,2 л Cl_2 (0,5 моль) на аноде означает образование 0,5 моль Ba(OH)_2 в растворе после электролиза. Количество электричества, прошедшее через второй электролизер, такое же, из чего следует, что там прошла реакция с образованием 0,5 моль K_2SO_4 :



При электролизе K_2SO_3 кислород не выделяется, пока сульфит не окислится. При смешении растворов выпадает осадок сульфата бария:



2. Поскольку на гидрирование 1 объема этилена требуется 1 объем водорода, можно сделать вывод, что этилен прореагировал полностью:

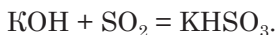


Пусть в смеси было x л этилена, тогда этана было $(1 - x)$ л. Прореагировало x л H_2 (по уравнению реакции), осталось $(1 - x)$ л H_2 .

В реакции гидрирования образовалось x л C_2H_6 , прореагировало 0,7 л водорода (разница объемов до и после реакции), следовательно, всего в результирующей смеси содержится 1 л этана и 0,3 л водорода. Таким образом, исходная смесь состояла из $x = 0,7$ л (70%) этилена и 0,3 л (30%) этана.

3. Определим массу раствора KOH: $46,3 \text{ мл} \cdot 1,08 \text{ г/мл} = 50 \text{ г}$. Масса KOH в $50 \cdot 11,2/100 = 5,6$ (г), что составляет 0,1 моль.

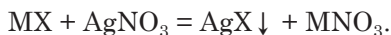
Сожгли 3,2 г, или 0,1 моль серы: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$. При поглощении SO_2 в растворе протекает реакция:



Полученный раствор объемом $46,3 + 3,7 = 50$ мл содержит 0,1 моль KHSO_3 , т. е. концентрация равна $0,1 \text{ моль}/0,05 \text{ л} = 2 \text{ моль/л}$.

4. Пусть A_M и A_X – атомные массы металла и галогена в исходном галогениде MX.

В исходном растворе было $36,5 \cdot 50/100 = 17,8$ (г) галогенида, при добавлении AgNO_3 протекает реакция



Пусть ω – доля прореагировавшей соли, тогда масса выпавшего осадка AgX

$$\frac{17,8\omega(108 + A_X)}{A_M + A_X} \text{ (г)}.$$

В растворе осталось $17,8(1 - \omega)$ г исходного галогенида MX. Масса раствора:

$$50 + 10 - \frac{17,8\omega(108 + A_X)}{A_M + A_X} \text{ (г)}.$$

Отсюда содержание MX в растворе после добавления AgNO_3 :

$$\frac{[17,8(1 - \omega)]}{60 - 17,8\omega(108 + A_X)/(A_M + A_X)} = 35,6/1,2.$$

Решая и преобразовывая уравнение, получаем $A_M + 0,7A_X = 32$, где A_M и A_X определяется с помощью периодической системы элементов: X – не фтор, так как AgF в осадок не выпадает; бром и иод не подходят

(для них $A_M < 0$). Значит, X – хлор ($A_X = 35,5$). Тогда $A_M = 7$, т. е. M – литий. Исходная соль – хлорид лития LiCl.

5. Уменьшение массы раствора происходит за счет выделения углекислого газа. В первом случае его выделилось 1,1 г, во втором – 2,2 г. Количество выделившегося углекислого газа определяется веществом, которое прореагировало полностью.

Соляная кислота с карбонатом натрия реагирует в две стадии:



далее избыток соляной кислоты реагирует с гидрокарбонатом натрия:



Для первого случая соотношение $\nu(\text{HCl})/\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 2$, в противном случае в реакцию с соляной кислотой вступил бы весь получившийся на первой стадии гидрокарбонат, а углекислого газа бы выделилось не меньше, чем во втором случае. Это соотношение является условием недостатка соляной кислоты в реакции (1).

Во втором случае соляная кислота прореагировала полностью. По схеме $2\text{HCl} \rightarrow \text{CO}_2$ определим общее количество соляной кислоты, прореагировавшей во втором случае:

73 г HCl образуют 44 г CO_2 ,

x г HCl — 2,2 г CO_2 ,

$$x = 73 \cdot 2,2/44 = 3,65 \text{ (г)}.$$

Определим количество HCl, прореагировавшей на второй стадии:

36,5 г HCl образуют 44 г CO_2 ,

y г HCl — 1,1 г CO_2 ,

$$y = 36,5 \cdot 1,1/44 = 0,91 \text{ (г)}.$$

Таким образом, на первой стадии израсходовано $3,65 - 0,91 = 2,74$ (г) HCl.

Определим количество карбоната натрия по реакции (1):

36,5 г HCl реагируют с 106 г Na_2CO_3 ,

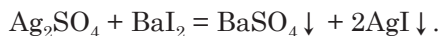
2,74 г HCl — z г Na_2CO_3 ,

$$z = 2,74 \cdot 106/36,5 = 7,95 \text{ (г)}.$$

Итак, были взяты 3,65 %-ный раствор HCl и 7,95 %-ный раствор Na_2CO_3 .

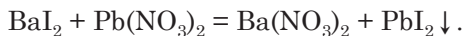
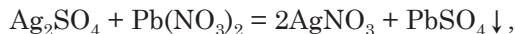
6. Самое сложное в этой задаче – определить, какой осадок выпал при добавлении соли свинца, т. е. какой из исходных реагентов был в избытке.

При взаимодействии сульфата серебра и иодида бария одновременно образуются два осадка:



При этом из 1 моль Ag_2SO_4 и 1 моль BaI_2 образуется 703 г смеси осадков. По условию задачи выпало 21,09 г смеси нерастворимых солей, что соответствует $21,09/703 = 0,03$ моль прореагировавших Ag_2SO_4 и BaI_2 .

Одна из солей была взята в избытке, и, в зависимости от того, какая именно, могли происходить следующие реакции с нитратом свинца:



В растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ содержалось $0,12 \cdot 0,1 = 0,012$ (моль) соли. Если бы нитрат свинца полностью вступил в реакцию с оставшимся в растворе сульфатом серебра, то могло бы выпасть $0,012 \cdot 303 = 3,63$ (г) осадка PbSO_4 , что меньше указанной в условии задачи массы выпавшей соли. Следовательно, в избытке не мог быть сульфат серебра.

А вот если в растворе оставался иодид бария, то при его реакции с нитратом свинца максимально могло бы выпасть $0,012 \cdot 461 = 5,53$ (г) PbI_2 . По условию задачи, масса осадка во втором случае составила 4,61 г, что соответствует образованию $4,61/461 = 0,01$ моль PbI_2 , при этом нитрат свинца оказывается в избытке.

Таким образом, исходный раствор содержал 0,03 моль Ag_2SO_4 и $0,03 + 0,01 = 0,04$ моль BaI_2 . Концентрация раствора $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - 0,03/1 = 0,03$ моль/л, а концентрация раствора $\text{BaI}_2 - 0,04$ моль/л.

2.2.3. Неявно заданные количественные параметры

Рассмотрим случай, когда исходные данные задаются в неявном виде, т. е. перед использованием этих данных для решения задачи и подстановки их в основную пропорцию необходимо провести дополнительные преобразования.

Вспомним еще раз формулировку задачи, которая представлена в начале раздела 2.

При реакции вещества А с избытком вещества В образуются вещества С и D. Относительные молекулярные массы даны. Требуется определить массу вещества С, если известно, что А находилось в виде:

а) m_1 г раствора (или смеси) с массовой долей компонента $\omega(A)\%$.

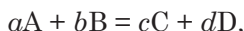
Предварительно преобразуем массу вещества А к явно заданному виду:

в 100 г раствора А содержится $\omega(A)$ г,

в m_1 г раствора А — $m(A)$ г,

$$m(A) = \omega m_1 / 100.$$

Запишем уравнение реакции:



далее (см. 2.1.) имеем:

$$m(C) = \frac{m(A) \cdot cM(C)}{aM(A)} = \frac{m_1 \omega(C) M(C)}{100 \cdot aM(A)}.$$

б) V_1 (л) газа, измеренного при давлении p_1 и температуре T_1 .

Приведем объем $V(A)$ вещества А к явно заданному виду (н. у.):

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_0 V(A)}{T_0},$$

где p_0 и T_0 — давление и температура при н. у. Отсюда

$$V(A) = \frac{p_1 V_1 T_0}{p_0 T_1}.$$

Составим пропорцию:

из $a \cdot 22,4$ л А образуется $cM(C)$ г вещества С,

из $V(A)$ л А — $m(C)$ г вещества С,

$$m(C) = \frac{cM(C) V(A)}{a \cdot 22,4} = \frac{cM(C) p_1 V_1 T_0}{p_0 T_1 a \cdot 22,4}.$$

Пример 1. В запаянной колбе объемом 1 л, содержащей воздух (давление 1000 Па при 0°C, несколько суток прокаливали при 900°C 10 г медных опилок. Какое давление будет в колбе после охлаждения до 0°C? Что можно сказать о составе газовой и твердой фаз, содержащихся в колбе? Объемом твердых веществ пренебречь. Как изменится решение, если вместо меди взять 10 г магния?

Решение. Определяем исходные количества вещества газов и металлов:

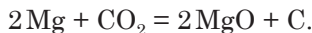
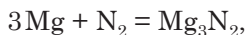
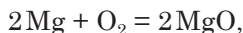
$$p(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} \cdot 0,21 = \frac{1 \cdot 100}{8,31 \cdot 1000 \cdot 273} \cdot 0,21 = 9,25 \times 10^{-5} \text{ (моль) O}_2.$$

$$v(\text{Cu}) = 10/64 = 0,156 \text{ (моль)};$$

$$v(\text{Mg}) = 10/24 = 0,417 \text{ (моль)}.$$

Все металлы взяты в избытке.

Реакции, происходящие при прокаливании:



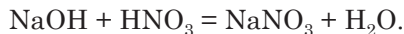
Состав воздуха в процентах по объему: N_2 – 78%; O_2 – 21%; CO_2 – 0,03%; благородные газы ~0,93%.

При прокаливании меди состав содержимого колбы: газы – CO_2 , N_2 , благородные газы; твердые вещества – оксид меди(II) (Cu_2O). Давление в колбе ~790 Па.

При прокаливании магния: благородные газы, оксид магния MgO , нитрид магния Mg_3N_2 , сажа (углерод). Давление в колбе 9,3 Па.

Пример 2. К раствору, содержащему 20 г гидроксида натрия, прибавили 70 г 30%-ного раствора азотной кислоты. Какой цвет будет иметь лакмус в полученном растворе?

Решение.



1 моль 1 моль

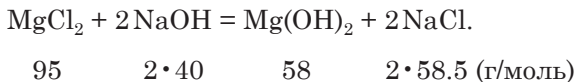
20 г NaOH составляют 0,5 моль; 70 г 30%-ного раствора HNO_3 содержат $70 \cdot 0,03 = 21$ (г) кислоты, что составляет 0,33 моль. Таким образом, гидроксид натрия содержится в избытке ($0,5 > 0,33$).

Полученный раствор будет иметь щелочную реакцию, лакмус окрасится в синий цвет.

Пример 3. К a граммам $c\%$ -ного раствора хлорида магния прибавлено эквивалентное (т.е. строго необходимое для проведения реакции, без избытка) количество $n\%$ -ного раствора гидроксида натрия. Выпавший осадок отфильтрован и промыт b мл воды. Определить мас-

совую долю хлорида натрия в растворе, полученном смешиванием фильтрата и промывной воды.

Решение. Уравнение реакции:



Определим массу образовавшегося осадка:

$$\begin{aligned} 95 \text{ г MgCl}_2 & \text{ дают } 58 \text{ г Mg(OH)}_2, \\ 0,01c \cdot a \text{ (г) MgCl}_2 & \text{ — } x \text{ г Mg(OH)}_2, \\ x & = 58 \cdot 0,01ca / 95 = 0,061ca \text{ (г) Mg(OH)}_2. \end{aligned}$$

Массу образовавшегося NaCl находим аналогично:

$$\begin{aligned} 95 \text{ г} & \text{ — } 258,5 \text{ г}, \\ 0,01ca & \text{ — } y \text{ г}. \end{aligned}$$

Получим $0,0123ca$ (г) NaCl.

Определим массу раствора гидроксида натрия, взятого для реакции:

$$\begin{aligned} \text{на } 95 \text{ г MgCl}_2 & \text{ требуется } 80 \text{ г NaOH}, \\ \text{на } 0,01ca \text{ (г)} & \text{ — } z \text{ г NaOH}, \\ z & = \frac{0,01ca \cdot 80}{95} = 0,0084ca \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Масса взятого $n\%$ -ного раствора NaOH составляет

$$\begin{aligned} 0,0084ca \text{ (г)} & \text{ — } n\%, \\ q \text{ г} & \text{ — } 100\%, \\ q & = 0,84ca/n \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Тогда масса всего раствора после реакции и промывки составит

$$a + 0,84ca/n + b - 0,061ca \text{ (г)}.$$

Массовая доля NaCl в растворе составит (%)

$$\frac{0,0123ca}{a + b + 0,84ca/n - 0,061ca} \cdot 100.$$

Пример 4. Жженые квасцы $KAl(SO_4)_2$ массой a г растворили в b мл воды. С каким объемом $c\%$ -ного раствора хлорида бария (плотность ρ) может прореагировать m г раствора квасцов?

Решение.

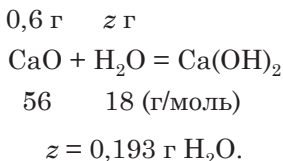
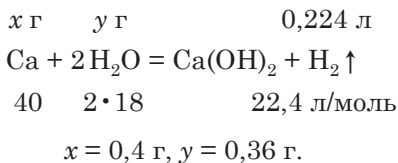


В m г раствора квасцов содержится $ma/(a + b)$ г или $(m/258) \times a/(a + b)$ моль квасцов. С таким количеством квасцов может прореагировать $(m/258) \cdot a/(a + b)$ молей или $(m/258) \cdot a/(a + b) \cdot 208$ г хлорида бария, которые содержатся в $(m/258) \cdot a/(a + b) \cdot 208 \cdot 100/c = 161ma/[(a + b)c]$ г или $b \cdot 161ma/[(a + b)c\rho]$ мл $c\%$ -ного раствора.

- *Вариант косвенного задания массы: масса одного из компонентов определяется в виде разности между массой смеси двух веществ и массой второго компонента.*

Пример 5. Имеется 5 г смеси кальция и оксида кальция. Какова масса оксида кальция в смеси, если при реакции 1 г смеси с водой выделилось 224 мл водорода (н.у.)? Какова масса воды, прореагировавшей с 1 г смеси?

Решение. Пусть в 1 г смеси было x г Ca и $(1 - x)$ г CaO.

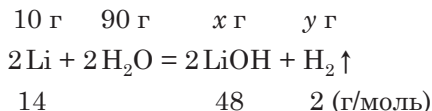


Следовательно, в 5 г смеси содержится 2 г Ca и 3 г CaO; с 1 г смеси прореагировало $0,36 + 0,193 = 0,553$ (г) воды.

Пример 6. Какой станет массовая доля вещества в растворе, если к 100 г раствора гидроксида лития с массовой долей 10% добавить 10 г металлического лития? Ответ подтвердите расчетами и уравнениями реакций.

- *Общее указание ко всем задачам на определение свойств смеси компонентов: очевидно, что массу смеси нужно определять сложением масс всех компонентов независимо от происходящих реакций, вычитая массу выделившегося газа или отфильтрованного осадка, если таковые образуются в результате реакции.*

Решение. Уравнение реакции:

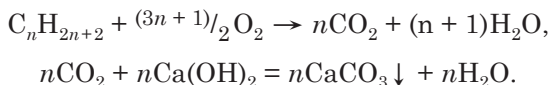


В 100 г раствора содержится 10 г LiOH и 90 г воды; при прибавлении 10 г лития выделится в виде газа $y = 2 \cdot 10/14 = 1,43$ (г) водорода. Масса раствора составит $110 - 1,43 = 108,57$ (г). В этом растворе $10 + x = 10 + 48 \cdot 10/14 = 44,30$ (г) LiOH.

Таким образом, массовая доля LiOH в растворе составит $44,30/108,57 = 0,4080$ или 40,80 (%).

Пример 7. Газообразный предельный нециклический углеводород объемом 224 мл (н.у.) сожгли, а продукты растворили в 1 л 0,148%-ной известковой воды (плотность 1,0 г/мл). При этом было получено 1,0 г осадка. Определите молекулярную формулу углеводорода.

Решение. Уравнения происходящих реакций:

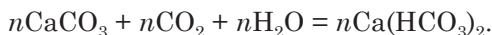


Раствор известковой воды содержал $0,148 \cdot 1000/100 = 1,48$ (г) или $1,48/74 = 0,02$ моль Ca(OH)_2 . Осадок – 1,0 г CaCO_3 – составляет $1,0/100 = 0,01$ (моль) CaCO_3 .

Существуют два варианта решения задачи, причем второй совсем не очевиден:

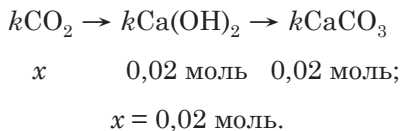
Вариант 1. Ca(OH)_2 – в избытке. Тогда на осаждение CaCO_3 потребовалось 0,01 моль CO_2 , т.е. $v(\text{CO}_2) = 0,01$ моль, а $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ также взято $0,224/22,4 = 0,01$ моль. Следовательно, $n = 1$, искомым углеводород – метан, CH_4 .

Вариант 2. Ca(OH)_2 – в недостатке. Тогда осадок массой 0,1 г является результатом двух реакций – осаждения и частичного растворения по уравнению:

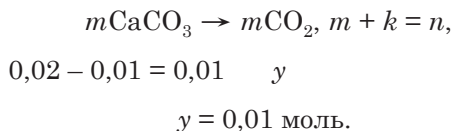


При осаждении получается 0,02 моль CaCO_3 , остается 0,01 моль CaCO_3 , т.е. 0,01 моль CaCO_3 вступил в последнюю реакцию. Рассчитаем количество CO_2 .

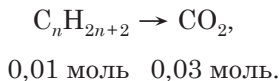
а) Для осаждения:



б) Для растворения:



Всего углекислого газа 0,03 моль,



Следовательно, $n = 3$, т.е. углеводород – пропан, C_3H_8 .

Задачи

1. Кислород какой минимальной массы (г) необходим для полного в нем сгорания 32 г серы? Выберите правильный ответ: а) 16; б) 22; в) 28; г) 32.

2. В качестве азотных удобрений можно применять нитрат аммония NH_4NO_3 и карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. 1 кг карбамида стоит a рублей, а 1 кг нитрата аммония – b рублей, причем $a > b$. Считая, что растения усваивают азот полностью, определите, при каком соотношении $a : b$ применение нитрата аммония станет более выгодным.

3. Оксид меди(II) массой 8 г обработали 20 мл 4,9%-ного раствора серной кислоты (плотность $1,03 \text{ г/см}^3$). Полученный раствор отфильтровали, фильтрат упарили при 100°C . Какое вещество было получено? Какова его масса?

4. Какой объем (л) оксида углерода(IV), измеренный при н.у., выделится при взаимодействии 1,8 г гидрокарбоната калия с 65 г 10%-ной серной кислоты?

5. Смесь аммиака и кислорода объемом 28 л прореагировала в присутствии катализатора. После реакции осталось 6 л кислорода. Определите состав исходной смеси. Измерения проводились при одинаковых условиях.

6. Определите массовую долю (в процентах) вещества в растворе, полученном при сливании m_1 (г) раствора гидроксида бария с массовой долей C_1 (%) и m_2 (г) раствора серной кислоты с массовой долей C_2 (%).

7. Гексен-1 массой 8,4 г смешали со 120 г 10%-ного раствора брома в тетрахлориде углерода. Определите количественный состав полученного раствора.

8. В литровую склянку, содержащую 100 мл 10%-ной соляной кислоты, при 21 °С было помещено 3,25 г цинка, после чего склянка была тотчас закупорена. Какое давление установится в склянке после окончания реакции, если температура не меняется (плотность кислоты принять равной 1 г/см³, начальное давление $p_0 = 1$ атм, а изменением объема жидкости и твердого вещества можно пренебречь).

9. Ток силой 625 мА в течение 10 мин пропускали через разбавленный раствор серной кислоты. Объем собранного на катоде газа составил 46,5 мл (при температуре 21 °С и давлении 743 мм рт. ст.). На основании этих данных определите заряд электрона.

10. Органическое вещество А обладает следующими свойствами. Сгорание 2,324 г А дает 7,73 л смеси двух газов ($T = 100$ °С, $P = 1$ атм), охлаждение которой до 23,5 °С ($P = 1$ атм.) приводит к уменьшению объема в 1,74 раза. Вещество А реагирует с KMnO_4 , давая единственный органический продукт Б, но не обесцвечивает раствора брома в CCl_4 . Если к полученному соединению Б добавить избыток гидроксил-амина (NH_2OH), то образуется хорошо выделяемое вещество В, причем из 2,324 г А можно получить не более 2,758 г В.

- 1) Определите А и нарисуйте его структурную формулу.
- 2) Поясните результаты описанных химических экспериментов.
- 3) Запишите уравнения описанных реакций.

Решения

1. Уравнение реакции: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$. Ответ: г) 32 г.

Однако возникает закономерный вопрос: а что, собственно, имеется в виду под «полным сгоранием»? Если следовать школьному учебнику, то ответ верен. Но, поскольку условия реакции не указаны, то при полном сгорании, например, в присутствии V_2O_5 или в озоне образуется SO_3 .

2. Применение нитрата аммония будет экономически оправданным, когда часть стоимости, приходящейся на содержащийся в нем 1 кг азота, меньше стоимости 1 кг азота из $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Стоимость 1 кг азота из нитрата аммония равна

$$b \cdot \frac{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{2A(\text{N})} = \frac{80}{28} \cdot b.$$

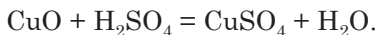
Стоимость 1 кг азота, содержащегося в карбамиде, равна

$$a \cdot \frac{M((\text{NH}_2)_2\text{CO})}{2A(\text{N})} = \frac{60}{28} \cdot a.$$

Применение нитрата аммония становится более выгодным при соотношении

$$\frac{20}{7} \cdot b < \frac{15}{7} \cdot a \text{ или } a : b > 4 : 3.$$

3. Уравнение реакции:



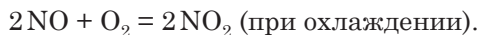
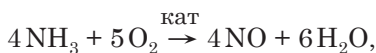
8 г CuO составляют $8/80 = 0,1$ моль, $20 \cdot 1,03 \cdot 4,9/100 = 1,01$ г H_2SO_4 составляют 0,0103 моль. Таким образом, серная кислота в недостатке. Было получено 0,0103 моль CuSO_4 . При упаривании образовался медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) массой $0,0103 \cdot (160 + 90) = 2,575$ (г).

4. Одно из возможных уравнений реакции:

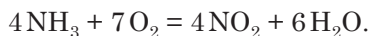


1,8 г KHCO_3 составляют $1,8/100 = 0,018$ моль, 65 г 10%-ной H_2SO_4 содержат 6,5 г кислоты, что составляет 0,066 моль. Таким образом, гидрокарбонат калия находится в недостатке, значит, в реакции действительно образуется кислая соль. Из 0,018 моль KHCO_3 получится 0,018 моль CO_2 , что при н.у. соответствует $22,4 \cdot 0,018 = 0,4$ (л).

5. Уравнение реакции:



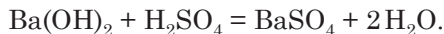
Суммарное уравнение реакции:



Осталось 6 л кислорода, значит в реакцию вступило $28 - 6 = 22$ (л) смеси, причем объемы прореагировавших NH_3 и O_2 относятся как 4:7. Таким образом, в реакцию вступило 8 л NH_3 и 14 л O_2 .

Исходная смесь содержала 8 л аммиака и 20 л кислорода.

6. Уравнение реакции:



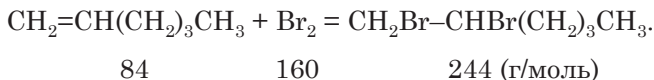
В m_1 г раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ находится $m_1 C_1 / 100$ г или $m_1 C_1 / 17100$ моль основания. В растворе H_2SO_4 находится $m_2 C_2 / 100$ г или $m_2 C_2 / 9800$ моль кислоты. Если $m_1 C_1 / 17100 < m_2 C_2 / 9800$, то в растворе останется серная кислота:

$$\begin{aligned} \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)(m_2 C_2 / 9800 - m_1 C_1 / 17100) \cdot 100}{m_1 + m_2 - m(\text{BaSO}_4)} &= \\ &= \frac{m_2 C_2 - (98/171) m_1 C_1}{m_1 + m_2 - 233 m_1 C_1 / 17100} (\%) \text{H}_2\text{SO}_4. \end{aligned}$$

Если $m_1 C_1 / 17100 > m_2 C_2 / 9800$, то в растворе останется $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

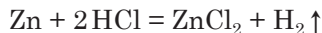
$$\begin{aligned} \frac{M(\text{Ba}(\text{OH})_2)(m_1 C_1 / 17100 - m_2 C_2 / 9800) \cdot 100}{m_1 + m_2 - m(\text{BaSO}_4)} &= \\ &= \frac{m_1 C_1 - (171/98) m_2 C_2}{m_1 + m_2 - 233 m_2 C_2 / 9800} (\%) \text{Ba}(\text{OH})_2. \end{aligned}$$

7. Уравнение реакции:



8,4 г гексена-1 составляют 0,1 моль; 120 г 10%-ного раствора Br_2 содержат $120 \cdot 0,1 = 12$ (г) Br_2 , или 0,075 моль. Таким образом, гексен-1 содержится в избытке. Было получено 0,075 моль продукта присоединения. Масса полученного 1,2-дибромгексана составляет: $244 \cdot 0,075 = 18,3$ г.

8. Уравнение реакции:



на 65 г Zn требуется $2 \cdot 36,5$ г кислоты,

на 3,25 г Zn — x г кислоты,

$$x = 3,65 \text{ г HCl}.$$

Раствор содержит $100 \cdot 10/100 = 10$ (г) HCl, т.е. кислота в избытке. 3,25 г Zn составляют 0,05 моль. Таким образом, выделится 0,05 моль H_2 , или 1,12 л. Объем свободного места в склянке – 0,9 л (при 1 атм. давлении воздуха), добавили 1,12 л водорода, получили общее давление в склянке после реакции 2,24 атм.

9. Переведем данные в привычные единицы:

$$T = 273 + 21 = 294 \text{ К}, \quad P = 743 \cdot 133,3 \text{ Па.}$$

Приведем объем водорода к нормальным условиям:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \Rightarrow V_0 = \frac{PVT_0}{P_0 T}.$$

Подставляем цифры из условия:

$$V_0 = \frac{743 \cdot 133,3 \cdot 273 \cdot 46,5 \times 10^{-6}}{760 \cdot 133,3 \cdot 294} = 42,2 \times 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Вспоминая значения числа Авогадро и объема 1 моля газа (в м^3) при н.у., считаем количество молекул в этом объеме водорода:

$$N = \frac{V_0 N_A}{V_M} = \frac{42,2 \times 10^{-6} \cdot 6,02 \times 10^{23}}{22,4 \times 10^{-3}} = 1,134 \times 10^{21}.$$

Диссоциация кислоты: $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$, электролиз: $2H^+ + e^- = H_2$.

Из курса физики известно, что при делении количества электричества на количество электронов получается искомый заряд электрона. С учетом того, что молекула H_2 образована двумя атомами:

$$e = \frac{0,625 \cdot 600}{2 \cdot 1,134 \times 10^{21}} = 1,65 \times 10^{-19} \text{ (кл).}$$

10. Поскольку А – органическое вещество, то, вероятно, смесь двух газов при 100°C состоит из CO_2 и H_2O . Вода при охлаждении конденсируется. Составим систему уравнений:

$$7,73 = \frac{nRT}{P} = \frac{[n(CO_2) + n(H_2O)] \cdot 8,31 \cdot 373}{101},$$

$$1,74 = \frac{n_1 RT_1}{n_2 RT_2} = \frac{[n(CO_2) + n(H_2O)] \cdot 373}{n(CO_2) \cdot 297}.$$

Отсюда: $n(CO_2) = 0,182$ моль, $n(H_2O) = 0,07$ моль, $n(CO_2)/n(H_2O) = 26/10$.

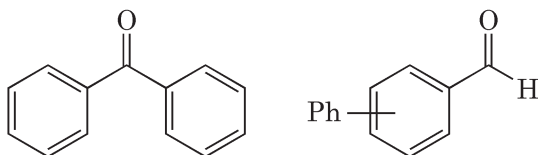
Допустим, что вещество А не содержит кислорода, тогда его брутто-формула $C_{26}H_{20}$, количество 0,007 моль.

Очевидно (ключ к решению), что вещество В – оксим. Его количество:

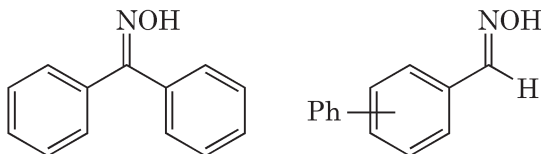
- а) 0,007 моль ($RR^1C=CH_2$ образует $RR^1=NOH$),
 б) 0,014 моль ($RR^1C=CRR^1$ образует $2RR^1=NOH$).

В первом случае $M(B) = 394$, $M = 62$, но $M(NOH) - M(CH_2) = 17$, т. е. это маловероятно.

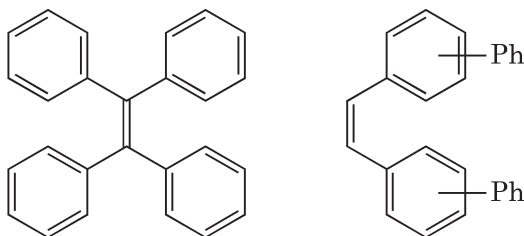
Во втором случае $M(B) = 197$, $M = 31$. Это более правдоподобно и соответствует $M(NOH)$. Удовлетворяют условию следующие соединения: варианты соединения В:



варианты соединения В:

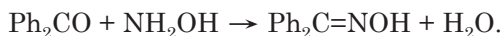
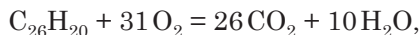


варианты соединения А:



Второе вещество из возможных структур А будет реагировать с бромом, значит, соединение А – тетрафенилэтан, не реагирующий с бромом вследствие стерических затруднений.

Уравнения реакций:



2.2.4. Расчеты с использованием разности масс реагентов и продуктов реакции

Если до сих пор у нас пропорция содержала цифры, которые отражали явно заданные величины, то для решения задач, в которых указывается разность масс реагентов и продуктов реакции, приходится вводить пропорцию, содержащую строки с мольными и массовыми соотношениями реагирующих веществ.

Рассмотрим условие задачи в общем виде: «В превращении веществ по реакции $aA + bB = cC + dD$ известна разность масс, например, веществ А и С: $m(A)$ и $m(C) = \Delta m(AC)$. Требуется определить массу $m(A)$ вещества А, вступившего в реакцию с веществом В».

Как уже отмечено, пропорция содержит одну строку с мольными соотношениями и другую – с массовыми. При этом одна из указанных в пропорции строк отражает разницу в молярных массах, другая – в массах:

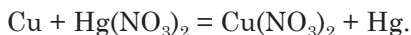
$$\begin{aligned} \text{из } aM(A) \text{ г вещества А получается разница } aM(A) - cm(C); \\ \text{из } m(A) \text{ г вещества А — разница } \Delta m(AC); \end{aligned}$$

отсюда

$$m(A) = \frac{\Delta m(AC) \cdot aM(A)}{aM(A) - cM(C)}.$$

Пример. Медную пластинку массой 20 г опустили в раствор нитрата ртути(II). Масса пластинки увеличилась на 2,73 г. После этого пластинку прокалили и она приобрела первоначальный вид. Как изменилась при этом масса пластинки?

Решение. Уравнение реакции:



Изменение массы пластинки на 1 моль прореагировавшей меди равно $200,5 - 63,5 = 137$ (г). Поэтому в реакцию вступило $2,73/137 = 0,02$ (моль) меди. При прокаливании вся ртуть испарится, а масса пластинки по сравнению с первоначальной уменьшится на $0,02 \cdot 63,5 = 1,27$ (г).

Задачи

1. Металлическая пластинка массой 50 г после пребывания в растворе соляной кислоты уменьшилась в массе на 1,68%, при этом выделилось 0,366 л газа. Из какого металла может быть изготовлена пластинка?

- 2.** Две пластинки одинаковой массы изготовлены из одного металла, степень окисления которого в соединениях обычно равна 2. Пластинки опустили в растворы солей меди и серебра одинаковой молярной концентрации; через некоторое время вынули, высушили и взвесили (при этом весь выделенный металл осел на пластинках). Масса первой пластинки увеличилась на 0,8%, второй – на 16%. Из какого металла изготовлены пластинки?
- 3.** При обжиге навески пирита ее масса уменьшилась на 20%. Определите состав (в массовых долях) образовавшейся смеси твердых веществ.
- 4.** Смесь водорода с воздухом объемом 25,2 л (объем приведен к н.у.) взорвали. Оставшийся газ пропустили через трубку, заполненную нагретым оксидом меди(II). При этом масса вещества в трубке уменьшилась на 4,0 г. Определите объемы водорода и воздуха в исходной смеси. Приведите уравнения всех описанных химических реакций.
- 5.** К смеси оксидов азота(II) и (IV) объемом 5,6 л (н.у.) добавили 2 л кислорода, затем газы пропустили через раствор, содержащий 30 г гидроксида калия. Анализ газа (0,5 л при н.у.), прошедшего через раствор, показал, что это кислород. Определите состав исходной газовой смеси в объемных процентах и вычислите массовые доли веществ в растворе (конечная масса раствора 1 кг).
- 6.** При нагревании эквимольной (содержащей равные количества молей) смеси карбонатов двух металлов второй группы Периодической системы масса смеси уменьшилась на 32,3%. Карбонаты каких металлов могли быть взяты для приготовления смеси?
- 7.** В двух растворах находятся эквивалентные количества солей серной и угольной кислот: первой соли 9,20 г, а второй соли 10,36 г. При сливании этих растворов образуется 9,32 г осадка, а после выпаривания фильтрата остается 5,28 г сухого вещества. Какие соли были взяты? (Учтите возможность использования средних, кислых, основных солей).
- 8.** Концентрированный водный раствор хлорида металла подвергли электролизу в электролизере без диафрагмы с инертными электродами. Оказалось, что соотношение между массами образовавшегося осадка и выделившегося газа равно соотношению между числом молей образовавшихся и прореагировавших веществ и составляет 1,65. После завершения электролиза в растворе остается только вода, а в осадке не содержатся оксиды и отсутствует хлор. Установите формулу

хлорида металла. Рассчитайте состав осадка и газа в мольных долях. Вычислите выход металла.

9. Газовую смесь объемом 3,0 л (н.у.), полученную сжиганием избытка водорода в хлоре, пропустили через 100 мл воды. К раствору добавили 4,4 г карбоната кальция, который полностью растворился. Для полной нейтрализации раствора потребовалось добавить еще некоторое количество карбоната кальция. Раствор упарили при 100 °С. Масса сухого остатка индивидуального вещества на 2,35 г отличалась от массы внесенного в раствор карбоната кальция. Вычислите возможное содержание водорода (в % по объему) в исходной газовой смеси.

Решения

1. Уравнение реакции:



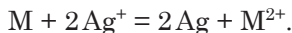
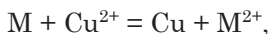
Потеря массы составила $50 \cdot 0,0168 = 0,84$ (г).

x г металла выделяют $(n/2) \cdot 22,4$ л H_2 ,

0,84 г — 0,336 л H_2 ,

Если металл одновалентный, т.е. $n = 1$, его атомная масса равна 28 (кремний). Но кремний не растворяется в соляной кислоте, и не может быть одновалентным. При $n = 2$ атомная масса равна 56, т.е. металл — железо. Можно проверить и варианты с $n = 3, 4$ и т.д. и убедиться в том, что правильный ответ — только железо.

2. *Вариант 1.* Уравнения происходящих реакций:



Обозначим через A атомную массу металла и составим пропорцию по первому уравнению: если растворилось A г металла (1 моль), на пластинке осело бы 64 г меди, и разница в массе составила $(64 - A)$ г; по условию в случае меди молярная разница $(64 - A)$ г соответствует реальной разнице в 0,8%.

Аналогично, в случае серебра молярная разница в $(216 - A)$ г соответствует реальной разнице в 16%. Имеем суммарную пропорцию, которая представляет собой правило креста, рассмотренное в предыдущих задачах:

$$(64 - A) \text{ г соответствует } 0,8\%,$$

$$(216 - A) \text{ — } 16\%,$$

$$0,8 \cdot (216 - A) = 16 \cdot (64 - A), \text{ отсюда } A = 56.$$

Вариант 2. Эту задачу можно решить и более строгим математическим способом.

Обозначим массу пластинки через m (г). Пусть прореагировало x моль или Mx г металла. Тогда выделилось x моль меди и $2x$ моль серебра или $64x$ г меди и $216x$ г серебра. Увеличение массы первой пластинки $(64x - Ax)$ г, второй — $(216x - Ax)$ г.

По первому уравнению имеем:

$$m \text{ г (масса всей пластинки) — } 100\%,$$

$$(64x - Ax) \text{ г (увеличение массы) — } 0,8\%,$$

$$0,8m = 100 \cdot (64x - Ax).$$

По второму уравнению:

$$m \text{ г — } 100\%,$$

$$(216x - Ax) \text{ г — } 16\%,$$

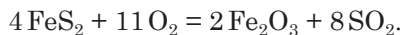
$$16m = 100(216x - Ax).$$

Разделим уравнение из первой пропорции на уравнение из второй:

$$\frac{0,8m}{16m} = \frac{64x - Ax}{216x - Ax} \text{ или } \frac{0,8}{16} = \frac{64 - A}{216 - A},$$

отсюда $A = 56$ (железо).

3. Уравнение реакции:



Пусть было $(x + y)$ моль дисульфида железа, из которых y моль окислилось. Тогда

$$\frac{y(M(\text{FeS}_2)) - 1/2M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{(x + y)M(\text{FeS}_2)} \cdot 100 = 20 (\%),$$

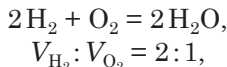
$$80y = 120x.$$

Масса x моль пирита равна $120x$, а масса $y/2$ моль оксида железа(III) равна $80y = 120x$. Состав смеси: $120x \cdot (120x + 120x) \cdot 100 = 50$ (%) дисульфида железа и 50% оксида железа(III).

4. Оставшийся газ – водород, так как $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Расчет:

$$\begin{aligned}\Delta M &= 16 & - & 22,4 \text{ л,} \\ \Delta m &= 4 & - & x \text{ л,} \\ x &= 5,6 \text{ (л) H}_2.\end{aligned}$$

25,2 (исходный объем) – 5,6 (пошло на реакцию с CuO) = 19,6 (л),



следовательно, $V_{\text{H}_2} : V_{\text{возд.}} = 2 : 5$ (с учетом азота). Всего 19,6 л, значит, $V_{\text{H}_2} : V_{\text{возд.}} = 5,6 : 14$. В исходной смеси было 5,6 + 5,6 = 11,2 (л) H_2 и 14 л воздуха.

5. В избытке кислорода протекает реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Объем не меняется (по N), т. е. имеем $5,6/22,4 = 0,25$ (моль) NO_2 . По реакции



расходуется также 0,25 моль, или $56 \cdot 0,25 = 14$ (г) KOH . В 1 кг раствора останется $(30 - 14) \cdot 100/1000 = 1,6\%$ KOH и $101 \cdot 0,25 = 25,25$ (г) или 2,525% KNO_3 .

Суммарная реакция для NO :



Израсходовано $2 - 0,5 = 1,5$ (л) O_2 . Если x (л) – объем NO в смеси NO и NO_2 , то расход кислорода $3/4x + 1/4(5,6 - x) = 1,5$, откуда $x = 0,2$ (л) NO или $(0,2/5,6) \cdot 100 \approx 3,7\%$. Содержание NO_2 в смеси – 96,3%.

6. Уравнение реакции разложения карбонатов:



Из первого карбоната:

$$\begin{aligned}(A_1 + 60) &— 44 \text{ (г)}, \\ n(A_1 + 60) &— 44n \text{ (г)}.\end{aligned}$$

Из смеси:

$$\begin{aligned}n(A_1 + 60) + n(A_2 + 60) &— 2 \cdot 44n \text{ г,} \\ 100 &— 32,3 \text{ г CO}_2.\end{aligned}$$

$$[n(A_1 + 60) + n(A_2 + 60)] \cdot 32,3 = 2 \cdot 44 \cdot 100 \cdot n,$$

$$A_1 + A_2 = (8800 - 120 \cdot 32,3)/32,3 = 152.$$

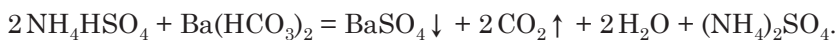
Под такую сумму подходят две пары металлов II группы: Ca и Cd или Zn и Sr. Hg в качестве A_2 не проходит, поскольку при подстановке в последнее уравнение $\text{MeCO}_3 = 261$ получим $A_1 = 624$, что невозможно.

7. Сумма масс взятых солей (19,56 г) больше суммы масс осадка и вещества, выделенного из фильтрата (14,60 г), следовательно, реакция сопровождалась выделением CO_2 (образовалось $19,56 - 14,60 = 4,96$ (г) или 0,08 моль H_2CO_3), а в осадок выпал сульфат (9,32 г).

Превращение карбоната ($\text{Э} + 30$) в сульфат ($\text{Э} + 48$) (в скобках приведены эквивалентные массы) сопровождается увеличением массы, а масса выпавшей соли меньше массы любой из взятых солей, т.е. исходная соль была не карбонатом, а гидрокарбонатом ($\text{Э} + 61$), причем 0,08 моль образовавшейся H_2CO_3 соответствует 0,08 г-эquiv. гидрокарбоната ($\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) и 0,08 г-эquiv. образовавшегося сульфата. Отсюда эквивалентная масса сульфата $9,32/0,08 = 116,5$ и эквивалентная масса катиона $116,5 - 48 = 68,5$, что соответствует эквиваленту бария.

Таким образом, в растворе было 0,08 г-эquiv. (10,76 г) $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ и 0,08 г-эquiv. второй соли с эквивалентной массой $9,20/0,08 = 115$, образовавшейся после реакции 0,08 г-эquiv. соли с эквивалентной массой $5,28/0,08 = 66$. Указанные величины эквивалентных масс соответствуют эквивалентным массам гидросульфата (18 + 97) и сульфата (18 + 48) аммония.

Следовательно, реакция протекала по следующему уравнению:



8. Суммарное уравнение электролиза:



По условию, соотношение количества молей продуктов к реагентам:

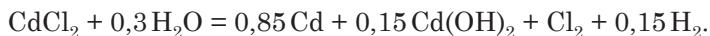
$$1 - y + y + xy/2 + (x/2)/(1 + xy) = 1,65, \text{ откуда } xy = (x - 1,3)/2,3.$$

По условию, соотношение масс осадка и газа:

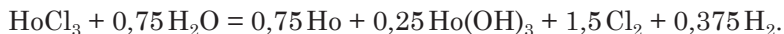
$$\frac{A(1 - y) + y(A + 17x)}{71x/2 + 2xy/2} = \frac{A + 17xy}{35,5x + xy} = 1,65,$$

где A – относительная атомная масса металла.

Решая систему двух уравнений, получаем $A = 8,7 + 51,9x$. При $x = 2$ получается кадмий, при $x = 3$ – гольмий. Рассмотрим последовательно эти два решения.



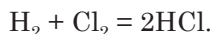
Состав осадка (в мольных долях): $\chi(\text{Cd}) = 0,85/(0,85 + 0,15) = 0,85$ или 85%, $\chi(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 15\%$. Состав газа (в объемных долях): $\phi(\text{Cl}_2) = 1/(1 + 0,15) = 0,87$ или 87%, $\phi(\text{H}_2) = 13\%$. Выход металла 85%.



Состав осадка (в молярных долях) $\chi(\text{Ho}) = 75\%$, $\chi(\text{Ho}(\text{OH})_3) = 25\%$. Состав газа (в объемных долях): $\phi(\text{Cl}_2) = 80\%$, $\phi(\text{H}_2) = 20\%$. Выход металла 75%.

Второе решение маловероятно, т. к. для такого активного металла, как гольмий (активность приблизительно равна активности магния), выход неправдоподобно велик.

9. Исходная газовая смесь состоит из HCl и H_2 :



При растворении карбоната кальция в растворе HCl протекает реакция:



После упаривания раствора и высушивания остатка получается кристаллогидрат хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ где $n = 2, 4$ или 6 .

Установим число молей воды в молекуле кристаллогидрата.

а) Различие в массе CaCO_3 и $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в расчете на 1 моль составляет

$$(40 + 71 + 18n) - (40 + 60) = 11 + 18n.$$

Если обозначить число моль CaCO_3 , вступивших в реакцию, как x , то

$$1 \text{ моль} \text{ — } (11 + 18n) \text{ г,}$$

$$x \text{ моль} \text{ — } 2,35 \text{ г,}$$

$$x = 2,35/(11 + 18n),$$

при этом $x \geq (4,4/100)$ моль CaCO_3 . Если $x = 0,044$ моль, то $n = 2,36$.

б) Максимальное количество HCl в 3,0 л смеси или в 100 мл раствора может быть 0,134 моль (3,0/22,4). На нейтрализацию этого количества кислоты потребуется 0,067 моль CaCO_3 . Если $x = 0,067$ моль, то $n = 1,34$. Таким образом, $1,34 < n < 2,36$. Следовательно, $n = 2$.

Определим содержание водорода в исходной газовой смеси. Если $n = 2$, то $x = 0,05$ моль CaCO_3 , что соответствует 0,1 моль HCl . Следовательно, в состав газовой смеси входило 0,1 моль или 2,24 л HCl и 0,76 л водорода, что составляет 25,3%.

2.3. Расчеты по нескольким уравнениям химических реакций

2.3.1. Сравнение количественных данных нескольких процессов

В научных журналах иногда встречается фраза: «Сообщение химика Иванова о результатах реакции не подтвердилось в проверочных экспериментах». Не следует сразу подозревать в недобросовестности химика Иванова, ведь он воспроизводит свои результаты несчетное количество раз и удивляется, почему у других это не выходит. А дело в том, что химический эксперимент имеет множество нюансов, которые автоматически повторяет его автор и о которых не догадываются остальные. История открытия фтора тому подтверждение (книгу Джуга «История химии» из списка литературы читаем?). Малейшее изменение в условиях – и реакция идет по другому пути, особенно часто это бывает в органической химии.

В предлагаемых в этом параграфе задачах сравниваются качественные и количественные результаты, на первый взгляд, одинаковых реакций, которые вовсе не одинаковы.

Сравнивать результаты нескольких реакций приходится и тогда, когда к одному продукту приходят разными путями, и расчет по каждому в отдельности дает данные необходимые, но не достаточные. Лишь учитывая всё вместе, можно решить задачу.

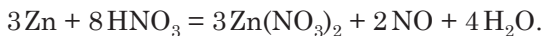
Пример 1. В две пробирки положили по одинаковому кусочку цинка, затем прилили некоторое количество 30%-ной азотной кислоты и такое же количество воды. В первую пробирку сначала налили воду, а затем медленно приливали кислоту, во вторую – сначала налили кислоту, а затем медленно приливали воду. Какие вещества образовались? Как доказать различие содержимого пробирок после окончания реакций?

Решение. В первой пробирке сначала образуется разбавленная азотная кислота, реагирующая с цинком с образованием нитрата аммония:



По мере добавления кислоты ее концентрация растет, что приводит к протеканию других реакций и образованию других продуктов (например, азота и оксида азота(II)).

Во второй пробирке сначала присутствует довольно концентрированная азотная кислота, реагирующая с цинком с выделением оксида азота(II):



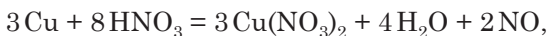
По мере добавления воды концентрация кислоты падает, но не настолько, чтобы шло образование ионов аммония.

Таким образом, ионы аммония присутствуют только в первой пробирке и могут быть обнаружены по выделению аммиака при действии щелочи:



Пример 2. Два химика определяли концентрацию раствора азотной кислоты. Один из них отмерил 10,0 мл раствора и добавил его к избытку металлической меди. При этом он получил 746 мл газа, превратившегося при сильном охлаждении в сине-зеленую жидкость. Второй предварительно разбавил 10,0 мл раствора кислоты водой в 10 раз и обработал полученным раствором порошок свинца. При этом он получил 560 мл газа (объемы газов приведены к н.у., выходы количественные). Определите концентрацию азотной кислоты и объясните различия в результатах опыта.

Решение. Сине-зеленая жидкость, образующаяся при охлаждении газа, представляет собой N_2O_3 . Таким образом, газ, выделившийся в реакции с медью, — эквимольная смесь NO и NO_2 :



746 мл газа при н.у. составляют 0,033 моль, или по 0,0167 моль NO и NO_2 . В реакцию вступило: $0,0167 \cdot 6 = 0,1$ (моль) HNO_3 . Следовательно, 10 мл раствора HNO_3 содержат 0,1 моль кислоты, тогда в 1 л раствора содержится 10 моль HNO_3 .

Во втором опыте используют заведомо разбавленную HNO_3 и малоактивный металл, и реакция приводит к образованию только оксида азота(II):



560 мл газа составляют 0,025 моль.

8 моль HNO_3 дают 2 моль NO ,

x моль — 0,025 моль NO ,

$$x = 0,1 \text{ моль.}$$

Таким образом, 10,0 мл исходного раствора HNO_3 содержат 0,1 моль кислоты, что соответствует результатам первого эксперимента. Различие в объемах полученных газов объясняется различием в условиях проведения реакций.

Пример 3. Небольшая тонкая магниевая пластинка полностью растворяется за 1 мин в большом объеме разбавленного раствора HCl с концентрацией C_1 . Такая же пластина полностью растворяется за 2 мин в таком же объеме разбавленного раствора H_2SO_4 с концентрацией C_2 . За какое время растворится эта пластина, если растворы кислот слить вместе?

Решение. Известно, что скорость растворения (гетерогенной реакции) – $w = KCS$, где K – константа скорости реакции, C – мольная концентрация кислоты и S – площадь пластины. Поскольку в условии не указано другое, считаем, что C и S остаются постоянными в ходе реакции, то есть скорость реакции постоянна.

Тогда время, за которое пластина растворится, $t = m/KCS$, (m – масса пластины). Отсюда получаем для HCl $K_1 = m/C_1St_1$ и для H_2SO_4 $K_2 = m/C_2St_2$. Аналогично для смеси кислот:

$$t = \frac{m}{(K_1 C'_1 + K_2 C'_2) S},$$

где C'_1 и C'_2 – новые концентрации HCl и H_2SO_4 в растворе.

Поскольку растворы сильно разбавленные, а их объемы одинаковы, то можно с большой точностью считать, что при их сливании концентрация каждой из кислот уменьшается вдвое. Тогда

$$t = \frac{1}{C'_1/C_1 t_1 + C'_2/C_2 t_2} \text{ или } t = \frac{1}{1/2t_1 + 1/2t_2} = 4/3 \text{ мин.}$$

Задачи

1. Какой объем 8%-ного раствора гидроксида натрия (плотностью 1,09 г/см³) потребуется для полной нейтрализации 100 мл раствора серной кислоты, если известно, что из 10 мл данного раствора серной кислоты при добавлении избытка хлорида бария можно получить 0,233 г осадка.

2. Выходящий из доменной печи газ имеет следующий состав (объемные доли): $\varphi(\text{CO}_2) = 12,0\%$; $\varphi(\text{CO}) = 28,0\%$; $\varphi(\text{H}_2) = 3,0\%$; $\varphi(\text{CH}_4) =$

0,6%; $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,2\%$; $\varphi(\text{N}_2) = 56,2\%$. Рассчитайте, сколько потребуется воздуха (в м^3) для полного сжигания 200 м^3 этого газа (объемы измерены при одной температуре). Считать, что содержание кислорода в воздухе около 20% по объему. Определите количественный состав продуктов сжигания доменного газа в 20%-ном избытке воздуха.

3. Для нейтрализации 20 г 2%-ного раствора гидроксида натрия потребовалось 80 г раствора соляной кислоты. При этом выделилось 570 Дж теплоты. Для нейтрализации 25 мл раствора серной кислоты потребовалось 80 мл раствора гидроксида калия, причем выделилось 285 Дж теплоты. Если взять те же 25 мл раствора серной кислоты и 100 мл раствора гидроксида бария, то при их сливании выделяется 504 Дж. Определите:

а) концентрации (моль/л) растворов серной кислоты, гидроксида калия и гидроксида бария;

б) количество теплоты, выделившееся при взаимодействии тех же 25 мл раствора серной кислоты с избытком раствора хлорида бария.

4. Для реакции с навеской бинарного водородного соединения некоторого элемента требуется масса воды в 1,625 раза большая, чем для реакции с такой же навеской бинарного кислородного соединения этого элемента. Определить элемент, написать уравнения реакций.

5. При нагревании 98 г бертолетовой соли (KClO_3) часть ее разложилась с выделением кислорода, а часть – с образованием хлорида калия и перхлората калия (KClO_4). Определите состав твердого остатка, если выделилось 19,2 г кислорода.

6. Два кубика одинакового размера, один из которых изготовлен из алюминия, а другой из магния, растворили в соляной кислоте. Объем газа, выделившегося в первом случае, оказался в два раза больше, чем во втором. Какова плотность магния, если плотность алюминия $2,7 \text{ г/см}^3$?

7. Соль одновалентного металла массой 74,4 г нагрели в закрытом сосуде, при этом получилось 26,8 мл бесцветной жидкости с концентрацией вещества 11,2 моль/л. Определите формулу соли, если известно, что она содержит металл, водород, 25,8% серы и 51,61% кислорода.

8. При образовании 1 моль воды из простых веществ выделяется 284 кДж теплоты; при образовании 1 моль оксида углерода(IV) – 395 кДж. Старая, 1 моль метана выделяет 893 кДж, а 1 моль ацетилена – 1310 кДж. Рассчитайте тепловой эффект образования 1 моль

ацетилена при термическом разложении метана, учитывая, что тепловой эффект реакции образования простых веществ равен нулю.

9. Ток последовательно проходит через ряд электролизеров с водными растворами: а) CuSO_4 ; б) NiSO_4 ; в) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; г) FeCl_2 . Каковы массы металлов, выделившихся на катодах, если известно, что у анода последнего электролизера выделилось 1,4 л хлора (н.у.). Анодные и катодные пространства, а также сами электролизеры разделены диафрагмами.

10. На чашках чувствительных весов уравновешены две колбы объемом по 0,2 л, содержащие одинаковое количество раствора соляной кислоты. В одну из колб осторожно поместили пробирку с 5 г гидрокарбоната натрия, в другую – такую же пробирку с 5 г сульфита калия. Края пробирок при этом находились выше уровня раствора в колбах. На горла колб надели легко растягивающиеся резиновые шарики одинаковой массы, и еще раз уравновесили чашки весов. Затем колбы наклонили так, что содержимое пробирок прореагировало с кислотой до полного израсходования одного из компонентов в каждой колбе. Изменится ли равновесие после окончания реакции? Какова должна быть чувствительность весов для такого эксперимента?

11. Водный раствор смеси двух хлоридов А и В подвергли электролизу с разделенным катодным и анодным пространством. На катоде и на аноде после окончания электролиза солей выделились газы в объемном соотношении 2:1. Эти газы смешали на свету. В составе полученного продукта была обнаружена соль А в количестве, равном исходному. Определите качественный состав смеси солей А и В и их мольное соотношение, если известно, что раствор, содержащий 5,85 г соли В, при обработке избытком нитрата серебра может дать 14,35 г осадка.

12. Образец кристаллогидрата типа $\text{M}_x\text{A}_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ (где М – металл) массой 2,3793 г прореагировал с избытком SOCl_2 . Образовавшиеся в результате реакции газообразные продукты пропустили через раствор хлорида бария, содержащий хлороводородную кислоту и пероксид водорода. Незначительные количества SOCl_2 , уносимые из реакционной среды выделяющимися газообразными продуктами, выморозили. Масса осадка, выделившегося из раствора, составила 14,004 г. Было найдено, что массовая доля серы в нем равна 13,74%.

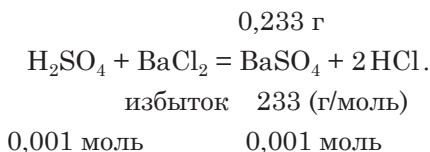
Во втором опыте 1,1896 г исходного вещества растворили в воде, а объем полученного раствора довели до 100 мл. Одна пятая часть этого раствора прореагировала с 10 мл 0,2 М раствора AgNO_3 . Масса

осадка, образовавшегося в результате этого взаимодействия, равна 0,28664 г. Конечная точка титрования определялась кондуктометрическим методом.

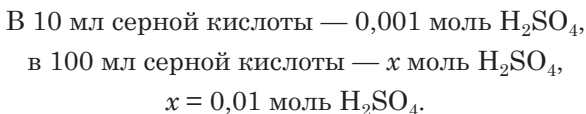
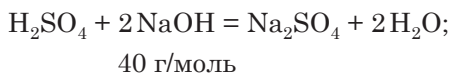
Определите формулу кристаллогидрата. Зная, что 1 моль образца кристаллогидрата может содержать максимально 7 моль воды, приведите пример другого возможного гидрата.

Решения

1. Уравнение реакции образования осадка сульфата бария:

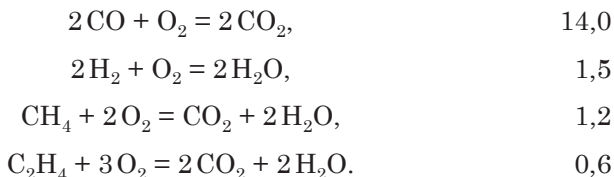


Нейтрализация серной кислоты гидроксидом натрия:



Таким образом, на нейтрализацию 0,01 моль H_2SO_4 требуется согласно уравнению реакции нейтрализации 0,02 моль NaOH , что составляет $40 \cdot 0,02 = 0,8$ (г). Масса 8%-ного раствора гидроксида натрия, пошедшего на нейтрализацию, равна $0,8 \cdot 100/8 = 10$ (г), а объем раствора составляет $10/1,09 = 9,17$ мл.

2. Определим, сколько потребуется кислорода на объемные доли газов (из условия):



Всего $17,3/0,2 = 86,5$ частей воздуха на 100 частей газа; 200 м³ газа соответствуют $2 - 86,5 = 173$ м³ + 20% (34,6 м³) воздуха; всего 207,6 м³ воздуха.

Рассчитаем состав продуктов сгорания.

$207,6 - 0,2 = 41,52 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ на 200 м^3 газа; тогда получится $20,76 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ или $103,8 \text{ м}^3$ воздуха и соответственно $83,04 \text{ м}^3$ азота на 100 м^3 доменного газа.

Баланс по уравнениям реакций:

CO_2	H_2O	N_2	O_2
12,00	3,00	56,20	20,76
+	+	+	—
28,00	1,20	83,04	17,30
+	+	—	—
0,60	0,40	139,24	3,46
+	—		
0,40	4,60		
—			
41,00			

Всего: $41,00 + 4,60 + 139,24 + 3,46 = 188,30$ объемных частей газа.

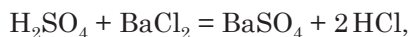
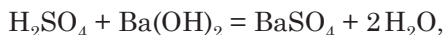
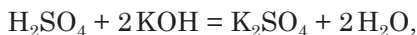
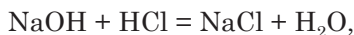
$$\varphi(\text{CO}_2) = (41,00/188,30) \cdot 100 = 21,77\%,$$

$$\varphi(\text{N}_2) = (139,24/188,30) \cdot 100 = 73,95\%,$$

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = (4,60/188,30) \cdot 100 = 2,44\%,$$

$$\varphi(\text{O}_2) = (3,46/188,30) \cdot 100 = 1,84\%.$$

3. Уравнения реакций:



$$v(\text{NaOH}) = 20 \cdot 0,02 = 0,4 \text{ (г) или } 0,01 \text{ моль}.$$

Все реакции нейтрализации происходят между сильными кислотами и основаниями: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. На 1 моль образовавшейся воды выделяется теплоты:

$$(570 \cdot 1,0)/0,01 = 57\,000 \text{ (Дж/моль)},$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = (285 \cdot 2)/57\,000 = 0,01 \text{ (моль)},$$

$$C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,01 \cdot 1,0)/0,025 = 0,4 \text{ (моль/л)},$$

$$v(\text{KOH}) = 0,02 \text{ моль},$$

$$C_{\text{M}}(\text{KOH}) = (0,02 \cdot 1,0)/0,08 = 0,25 \text{ (моль/л)},$$

$$C_{\text{M}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = (0,4 \cdot 0,025)/0,1 = 0,1 \text{ (моль/л)},$$

$$v(\text{BaSO}_4) = 0,01 \text{ моль.}$$

Тепловой эффект реакции нейтрализации серной кислоты гидроксидом бария равен сумме тепловых эффектов реакции нейтрализации и образования труднорастворимого сульфата бария.

При взаимодействии серной кислоты с хлоридом бария выделение теплоты связано только с образованием сульфата бария, что на 0,01 моль составит: $504 - 285 = 219$ (Дж), или 21,9 кДж/моль.

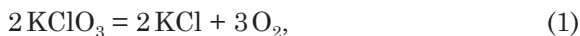
4. Обозначим эквивалент металла \mathcal{E} , т.е. его атомная масса $n\mathcal{E}$, где $n = 0,5, 1, 2$ и т.д. Тогда соотношение эквивалентных масс оксида и гидроксида: $(\mathcal{E} + 16n)/(\mathcal{E} + 1)$.

Если мы используем эквиваленты в реакциях с водой, можно не обращать внимания на коэффициенты в уравнениях реакций, и тогда это соотношение равно 1,625.

$$\text{Преобразуем: } 0,625\mathcal{E} = 16n - 1,625.$$

При $n = 1$ получаем $\mathcal{E} = 23$ (Na). Но каким при $n = 1$ (1 : 1) может быть соединение натрия с кислородом? Это, естественно, пероксид Na_2O_2 . Водородное соединение, соответственно, NaNH .

5. Составляем уравнения реакций, происходящих при нагревании бертолетовой соли:



$$M(\text{KClO}_3) = 122,5 \text{ г/моль}; M(\text{KCl}) = 74,5 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль}; M(\text{KClO}_4) = 138,5 \text{ г/моль}.$$

Находим массу KClO_3 , разложившегося по уравнению (1):

$$2 \cdot 122,5 \text{ г KClO}_3 \text{ — } 3,32 \text{ г O}_2,$$

$$x \text{ г — } 19,2 \text{ O}_2,$$

$$x = 49 \text{ г KClO}_3.$$

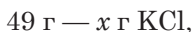
При этом образовалось KCl :

$$2 \cdot 74,5 \text{ г KCl — } 3,32 \text{ г O}_2,$$

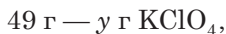
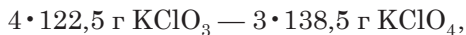
$$y \text{ г — } 19,2 \text{ г O}_2,$$

$$y = 29,8 \text{ г KCl}.$$

По уравнению (2) разложилось $98 - 49 = 49$ (г) KClO_3 . Находим массу образовавшегося KCl :



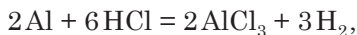
Масса образовавшегося KClO_4 :



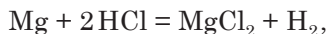
Состав твердого остатка: $29,8 + 7,45 = 37,25$ (г) KCl , $41,55$ (г) KClO_4 .

6. Пусть объем кубиков будет 1 см^3 , тогда при массе алюминия $2,7$ г его количество будет $2,7/27 = 0,1$ (моль).

Уравнение реакции растворения алюминия:



Уравнение реакции растворения магния:



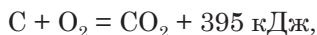
При растворении магния выделяется $0,15/2$ (по условию) $= 0,075$ моль водорода. Из уравнения реакции следует, что масса магниевых кубика равна $0,075 \cdot 24 = 1,8$ (г). Таким образом, плотность магния (объем кубика, напоминаем, принят за 1 см^3) равна $1,8 \text{ г/см}^3$.

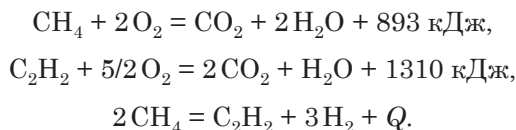
7. В растворе содержалось $0,0268 \cdot 11,2 = 0,3$ моль соли с молярной массой $74,4/0,3 = 248$ (г/моль).

Один моль соли содержит $248 \cdot 25,8/(32 \cdot 100) = 2$ моль атомов S и $248 \cdot 51,61/(16 \cdot 100) = 8$ моль атомов O.

На металл и водород от величины 248 приходится 56. Из одновалентных металлов, соли которых устойчивы в водных растворах, подходят Li, Na, K. Другие металлы отпадают, поскольку получающиеся брутто-формулы не соответствуют реальным соединениям. Если металл Na, тогда соль – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, тиосульфат натрия.

8. Уравнения реакций:





Для определения неизвестной теплоты реакции надо провести алгебраическое сложение термохимических уравнений образования входящих в нее сложных веществ:

$$Q = 2Q(\text{CH}_4) - Q(\text{C}_2\text{H}_2) - 3Q(\text{H}_2) = 2 \cdot 893 - 1310 - 3 \cdot 284 = -376 \text{ кДж}.$$

Реакция идет с поглощением тепла.

9. $\text{FeCl}_2 = \text{Fe} + \text{Cl}_2$ (на аноде – побочное образование Fe^{3+}).

1,4 л хлора составляют 0,0625 моль вещества. Таким образом, на катоде выделилось 0,0625 г/моль железа, или 3,5 г.

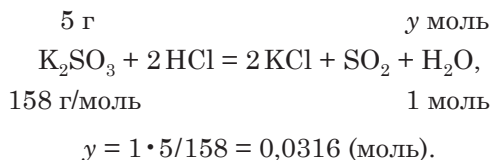
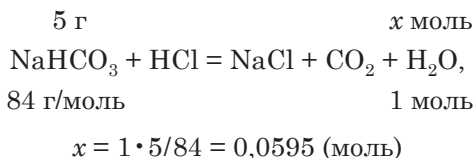
Количество электричества, прошедшее через все электролизеры, одинаково. Согласно закону Фарадея, в этом случае выделилось одинаковое количество эквивалентов всех металлов (1 г-экв. соответствует молярной массе на единицу степени окисления), причем в последнем электролизере (с водным раствором FeCl_2) $\mathcal{E}(\text{Fe}) = 56/2 = 28$, т. е. 3,5 г составляют 0,125 г-экв. Тогда

$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3: \mathcal{E}(\text{Fe}) = 56/3 = 18,67, \quad m(\text{Fe}) = 0,125 \cdot 18,67 = 2,33 \text{ (г)},$$

$$\text{NiSO}_4: \mathcal{E}(\text{Ni}) = 58,7/2 = 29,35, \quad m(\text{Ni}) = 0,125 \cdot 29,35 = 3,67 \text{ (г)},$$

$$\text{CuSO}_4: \mathcal{E}(\text{Cu}) = 64/2 = 32, \quad m(\text{Cu}) = 0,125 \cdot 32 = 4 \text{ (г)}.$$

10. Выполним сначала все расчеты для случая, когда кислота имеется в избытке в обеих колбах:



Объемы газов: $22,4 \cdot 0,0595 = 1,34$ л CO_2 ; $22,4 \cdot 0,0316 = 0,71$ л SO_2 (в пересчете на н.у.). Разность выталкивающих сил, действующих на колбы с раздувшимися шариками, равна весу соответствующего объе-

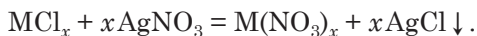
ма воздуха: $1,34 - 0,71 = 0,63$ (л). При средней относительной молекулярной массе воздуха 29 находим разность выталкивающих сил: $29 \cdot 0,63/22,4 = 0,815$ (г).

Хотя в колбах выделялись газы с различными молекулярными массами, суммарная масса реактивов и посуды на каждой чашке весов осталась неизменной. Следовательно, разница в весе будет определяться только разностью выталкивающих сил, действующих на взвешиваемые в воздухе приборы. Колба с сульфитом натрия в пробирке станет на 0,815 г тяжелее. В этом случае чувствительность весов может быть небольшой – 0,5 г вполне достаточно.

Поскольку в условии не указано количество и концентрация кислоты, можно рассмотреть случай, когда кислота находится в недостатке в обеих колбах. Предположим, что в каждой колбе имеется по 0,01 моль кислоты. Тогда согласно уравнениям выделится 0,01 моль CO_2 и 0,005 моль SO_2 . Разность выталкивающих сил составит $29 \cdot 0,005 = 0,145$ г. При недостатке кислоты SO_2 может вообще не выделиться из-за образования HSO_3^- . Для меньшего количества кислоты разность по массе будет меньше. Чтобы заметить, что колба с гидрокарбонатом стала легче, потребуются более чувствительные весы.

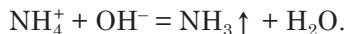
Из уравнений реакций видно, что для выделения одного объема SO_2 требуется в 2 раза больше кислоты, чем для выделения того же объема CO_2 из гидрокарбоната. Следовательно, при любом количестве кислоты CO_2 выделится больше. Значит, чашка весов с гидрокарбонатом в конце опыта будет легче.

11. Из условия задачи следует, что образовалось 14,35 г хлорида серебра, или 0,1 моль. Осаждение протекает по уравнению

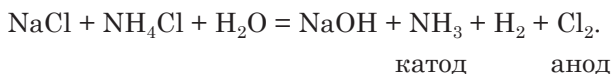


Методом подбора устанавливаем, что металл одновалентный. Молярная масса соли 58,5 г/моль, т. е. это хлорид натрия.

Образование соли А из газов можно объяснить, если предположить, что вещество А – хлорид аммония. Аммиак, образовавшийся в катодном пространстве, выделяется при взаимодействии со щелочью:

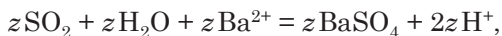
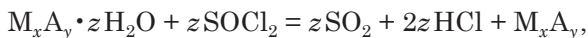


Если учесть, что из продуктов электролиза (газообразных продуктов) образуется соль и соотношение газов, выделившихся на катоде и аноде, равно 2:1, то можно составить суммарное уравнение



Из уравнения следует, что мольное соотношение солей 1 : 1.

12. Массовая доля серы позволяет сделать вывод, что осадок – это BaSO_4 . Уравнения реакций:



$$v(\text{BaSO}_4) = m(\text{BaSO}_4)/M(\text{BaSO}_4) = 14,004/233,4 = 0,06 \text{ (моль)}.$$

Количество воды в кристаллогидрате $v(\text{H}_2\text{O}) = 0,06$ моль.

Определим количество вещества A^- в образце. Реакция:



$$v(\text{Ag}^+) = cV = 0,2 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ (моль)},$$

$$v(\text{AgA}) = 0,002 \text{ моль},$$

$$M(\text{AgA}) = m(\text{AgA})/v(\text{AgA}) = 0,28664/0,002 = 143,32 \text{ (г/моль)}.$$

Таким образом, А – это Cl. Осадок, который образуется при титровании, – AgCl , а кристаллогидрат содержит в своем составе 1,1896/5 (г) хлорида, т.е. 0,23792 г кристаллогидрата содержат 0,002 моль Cl^- ; 2,3792 г кристаллогидрата содержат 0,02 моль Cl^- .

Молярное отношение Cl^- и H_2O в кристаллогидрате:

$$v(\text{Cl}^-) : v(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 : 0,06 = 1 : 3.$$

Возможные предположения:

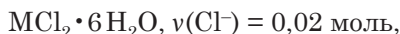


$$v(\text{MCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ моль},$$

$$M(\text{MCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 2,3793/0,02 = 118,965 \text{ (г/моль)},$$

$$\begin{aligned} M(\text{M}) &= M(\text{MCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) - M(\text{Cl}) - 3 M(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 118,965 - 35,453 - 54,046 = 29,466 \text{ (г/моль)}. \end{aligned}$$

Элемент с таким значением атомной массы является неметаллом, следовательно, первое предположение неверно.



$$v(\text{MCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,01 \text{ моль},$$

$$M(\text{MCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 2,3793/0,01 = 237,93 \text{ (г/моль)},$$

$$\begin{aligned} M(\text{M}) &= M(\text{MCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) - 2 M(\text{Cl}) - 6 M(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 237,93 - 70,906 - 108,092 = 58,932 \text{ (г/моль)}. \end{aligned}$$

Таким образом, металл – Со. Второе предположение удовлетворяет условию задачи. Формула гидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.3.2. Последовательно протекающие реакции (составление «стехиометрических схем»)

В задачах, представленных в настоящем разделе, требуется составить не одну, а две или более пропорций. Обычно школьники хорошо справляются с задачами, в которых требуется составить одну пропорцию, они иногда даже умеют преобразовать данные из условия в явный вид, но часто теряются и испытывают трудности, когда исходное вещество отстоит от продукта реакции на несколько уравнений происходящих процессов.

В этом разделе рассматриваются случаи, когда параллельно происходит пара (или больше) реакций, а известна суммарная масса реагирующей (образующейся) смеси.

Рассмотрим пример, когда условие задачи сформулировано в общем виде (все вещества известны): «Из вещества Е получают А, которое реагирует с веществом В с образованием продуктов С и D. Дается $m(\text{E})$ – масса вещества Е. Требуется определить $m(\text{C})$ – массу вещества С».

Составим схемы превращений и напомним уравнение реакций:

$$e\text{E} = k\text{A}, \quad (1);$$

$$a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}, \quad (2).$$

По уравнению (1) составим пропорцию:

из $eM(\text{E})$ г вещества Е образуется $kM(\text{A})$ г вещества А,

из $m(\text{E})$ г вещества Е — $m(\text{A})$ г вещества А,

$$m(\text{A}) = \frac{m(\text{E})kM(\text{A})}{eM(\text{E})}.$$

Из уравнения (2) имеем пропорцию:

из $aM(\text{A})$ г вещества А образуется $cM(\text{C})$ г вещества С,

из $m(\text{A})$ г вещества А — $m(\text{C})$ г вещества С,

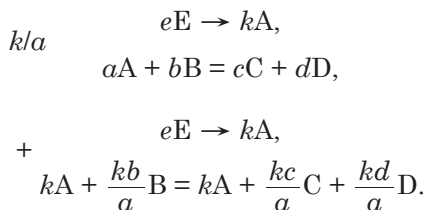
$$m(\text{C}) = \frac{m(\text{A})cM(\text{C})}{aM(\text{A})}.$$

Именно так каждый второй школьник подойдет к решению подобных задач – сначала будет считать по первой реакции, затем по второй. А если стадий 10? Используя элементарную математику, можно все это упростить.

Подставляя значение $m(A)$, полученное из первой пропорции, в выражение для $m(C)$ из второй, приходим к выражению:

$$m(C) = \frac{[m(E)kM(A)/eM(C)]cM(C)}{aM(A)} = \frac{k}{e} \frac{c}{a} \frac{m(E)}{M(E)} M(C).$$

Таким образом, исключив $m(A)$ и $M(A)$ из суммарного уравнения, мы выяснили, что рассчитывать $m(A)$ (промежуточное соединение) совершенно нет необходимости. Это и есть то самое дополнительное неизвестное, которого следует избегать. Из последнего соотношения видно, что его можно было получить, приведя в соответствие коэффициенты обоих уравнений реакции и сложив их левые и правые части, как это всегда делают при уравнении окислительно-восстановительных реакций:



Отметим для поборников физического смысла данного сложения, что суммирование уравнений является формальной математической операцией и не подразумевает суммирования обоих уравнений химических реакций.

Исключив A и параметры, по которым не ведется расчет (B, D), получим стехиометрическую схему $eE \rightarrow (kc/a)C$, из которой легко получается выражение для $m(C)$:

$$m(C) = \frac{kc m(E) M(C)}{ea M(E)}.$$

Можно показать, что задача с цепочкой из трех уравнений решается аналогично. Рассмотрим пример: «Определить $m(F)$, если имеется цепочка превращений:



и кроме коэффициентов $a-n$ известна масса $m(E)$ ».

Решение этой задачи сводится к следующему. Домножим уравнение (2) на k/a , чтобы исключить A , а уравнение (3) на $(k/a)(c/f)$, получаем

$$\begin{aligned}
 eE &\rightarrow kA, \\
 kA &\rightarrow \frac{kc}{a}C, \\
 \frac{kc}{a}C &\rightarrow \frac{kcf}{an}F.
 \end{aligned}$$

Далее складываем все уравнения:

$$eE + kA + \frac{kc}{a}C = kA + \frac{kc}{a}C + \frac{kcf}{an}F \quad \text{или} \quad eE = \frac{kcf}{an}F.$$

Эту стехиометрическую схему можно распространить на какое угодно число стадий цепочки. В общем виде это выглядит так:

$$m(\text{прод.}) = \frac{\text{произведение коэффициентов в правых частях уравнений}}{\text{произведение коэффициентов в левых частях уравнений}} \cdot \frac{m(\text{исх.}) m(\text{прод.})}{m(\text{исх.})}.$$

Обратное соотношение имеет вид:

$$m(\text{исх.}) = \frac{\text{произведение коэффициентов в левых частях уравнений}}{\text{произведение коэффициентов в правых частях уравнений}} \cdot \frac{m(\text{прод.}) m(\text{исх.})}{m(\text{прод.})}.$$

Расчет в молях приводит к аналогичному результату. По уравнению (1):

из e моль E образуется k моль A ,

из $m(E)/M(E)$ моль E — x моль A ,

$$x = \frac{km(E)}{eM(E)} \text{ моль.}$$

По уравнению (2):

из a моль A образуется c моль C ,

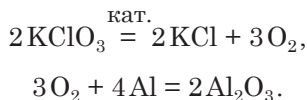
из x моль A — y моль C .

$$y = \frac{cx}{a} = \frac{ckm(E)}{aeM(E)} \text{ моль } C \text{ или } \frac{ckm(E)}{ae} \text{ г } C.$$

Как и в предыдущем случае, в результирующей формуле участвуют только коэффициенты при веществах, которые составляют саму цепочку, и отсутствуют промежуточные расчеты.

Пример 1. Определите массу бертолетовой соли, которую нужно разложить для выделения кислорода, необходимого для получения 10,2 г оксида алюминия из чистого металла.

Решение. Уравнения реакций:



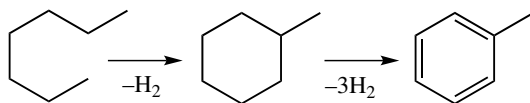
По выведенным соотношениям стехиометрическая схема имеет вид:

$$2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ или } \text{KClO}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3,$$

$$m(\text{KClO}_3) = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)M(\text{KClO}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{10,2 \cdot 122,5}{102} = 12,25 \text{ (г)}.$$

Пример 2. Рассчитайте, сколько граммов *n*-гептана потребуется для получения из него толуола в результате циклизации и дегидрирования, так чтобы выделившегося при этом водорода было достаточно для гидрирования 42 г гексена-1. Сколько толуола при этом получается? Считать, что все реакции идут с количественным выходом.

Решение. Протекают реакции:



Гексена-1 $42/84 = 0,5$ моль. Следовательно, потребуется 0,5 моль водорода, которые выделяются при получении 0,5/4 (суммарно 4 моль водорода выделилось на 1 моль полученного толуола) = 0,125 (моль) толуола, а исходно требуется 0,125 моль *n*-гептана, или $0,125 \cdot 100 = 12,5$ (г).

Задачи

1. Оксид натрия массой 6,2 г растворили в 100 мл воды (раствор 1). Затем к раствору 1 приливали соляную кислоту с массовой долей 10% до тех пор, пока реакция среды не стала нейтральной (получен раствор 2). Определите массовые доли веществ в растворах 1 и 2 и массу раствора соляной кислоты, пошедшей на нейтрализацию.

- 2.** Неизвестный металл массой 13 г обработали избытком разбавленного раствора азотной кислоты. К полученному раствору добавили избыток горячего раствора гидроксида калия; при этом выделилось 1,12 л газа (измеренного при н.у.). Какой металл был растворен в азотной кислоте?
- 3.** Сернистый газ, получившийся при сжигании 179,2 л сероводорода (н.у.), пропущен через 2 л 25%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$). Каков состав образующейся соли и какова ее массовая доля в растворе в процентах?
- 4.** Колонна синтеза аммиака дает 1500 т продукта в сутки. Сколько азотной кислоты 50%-ной концентрации можно теоретически получить из этого количества аммиака?
- 5.** 40 г смеси хлоридов алюминия и хрома(III) обработали избытком водного раствора брома и щелочи. В полученный раствор добавили хлорид бария, в результате выпало 25,3 г желтого осадка. Определите количественный состав исходной смеси.
- 6.** В результате прокаливания 2 моль гидроксида трехвалентного металла выделилось a г оксида. Нагреванием a г гидроксида получили b г остатка; после прокаливания b г гидроксида масса остатка составила 82,76 г. Определите формулу гидроксида.
- 7.** Бесцветный газ объемом 5,6 л (н.у.) с относительной молекулярной массой на 3,4% меньше, чем относительная молекулярная масса воздуха, сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания пропустили через 10%-ный раствор гидроксида натрия с плотностью 1,1. Какой объем раствора щелочи был взят, если известно, что продукты сгорания исходного газа не содержат воду?
- 8.** Для восстановления 3,2 г оксида металла требуется 1,344 л водорода. При растворении полученного металла в избытке соляной кислоты выделяется 0,896 л водорода. Определите, какой это металл. Напишите уравнения всех упомянутых реакций. Объемы газов измерены при н.у.
- 9.** Для получения уксусной кислоты в качестве исходного вещества был использован технический карбид кальция, содержащий 4% примесей. Какое количество карбида было израсходовано, если известно, что на нейтрализацию полученной уксусной кислоты потребовалось 240 г раствора гидроксида калия, содержащего 5,5 моль КОН в 1 л (плотность 1,20 г/см³)? Считать, что уксусная кислота образуется с выходом 100%.

10. Пары пропилового спирта пропустили над оксидом алюминия при 300°C . На полученный продукт действовали бромидом водорода, затем на образовавшееся вещество – металлическим натрием. Напишите уравнения происходящих реакций и рассчитайте, из какого количества пропилового спирта получится 43 г конечного продукта.

11. В результате электролиза 130 мл раствора нитрата меди (массовая доля 25,6%, плотность 1,25 г/мл), проведенного с использованием угольных электродов, на аноде выделилось 3,36 л газа (н. у.). По окончании электролиза электроды были оставлены в образовавшемся растворе до прекращения изменения их массы. Вычислите массовые доли веществ, содержащихся в образовавшемся растворе. Выделением газов на катоде пренебречь.

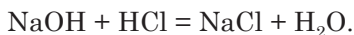
12. Через эквимольную смесь азота и кислорода длительное время пропускали электрический разряд. Затем смесь медленно привели к комнатной температуре и мелкими частями смешали с небольшим избытком теплого раствора NaHCO_3 . В образовавшемся после реакции растворе практически не было нитрат-ионов, а объем выделившегося газа составлял $5/8$ первоначального (объемы измерены в одних и тех же условиях). Определите, какая часть азота прореагировала.

Решения

1. Оксид натрия реагирует с водой:



При нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой идет реакция:



Стехиометрическая схема:



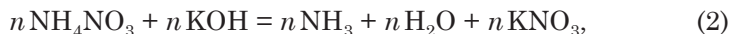
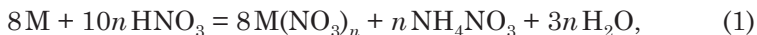
Из $6,2/62 = 0,1$ (моль) оксида натрия образуется 0,2 моль или $0,2 \cdot 40 = 8,0$ г щелочи. Масса раствора 1 равна $100 \cdot 1 + 6,2 = 106,2$ (г) и, следовательно, массовая доля NaOH в нем равна:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{8,0}{106,2 \cdot 100} = 7,53\%.$$

На нейтрализацию потребуется 0,2 моль, или $0,2 \cdot 36,5 = 7,3$ (г) кислоты, которая содержится в $(100/10) \cdot 7,3 = 73$ (г) ее раствора.

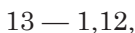
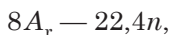
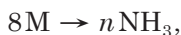
Масса раствора 2 равна $106,2 + 73 = 179,2$ (г). В нем растворено 0,2 моль или $0,2 \cdot 58,5 = 11,7$ (г) поваренной соли с массовой долей $(11,7/179,2) = 6,53\%$.

2. Газ, образовавшийся в результате реакции с гидроксидом калия, очевидно, аммиак. Поэтому один из продуктов взаимодействия металла с азотной кислотой – нитрат аммония:



где n – валентность металла (степень окисления металла в M^{n+1}).

Таким образом, из уравнений (1) и (2) следует стехиометрическая схема:



$$A_r = (13 \cdot 22,4n) / (8 \cdot 1,12) = 32,5n,$$

при $n = 1$, $A_r = 32,5$ – такого металла нет,

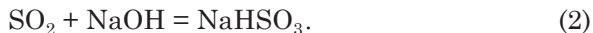
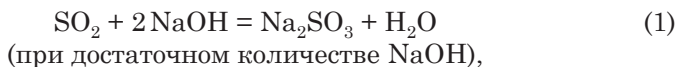
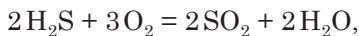
при $n = 2$, $A_r = 65$ – цинк,

при $n = 3$, $A_r = 97,5$ – нет,

при $n = 4$, $A_r = 130$ – нет.

Растворяемый металл – цинк.

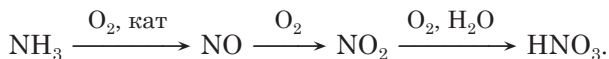
3. Уравнения реакций:



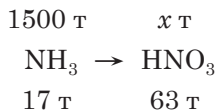
Из 179,2 л H_2S получается 179,2 л SO_2 , т.е. $179,2/22,4 = 8$ (моль); раствор NaOH содержит $200 \cdot 1,28 \cdot 25/100 = 640$ (г) NaOH, т.е. $640/40 = 16$ (моль).

Следовательно, протекает реакция (1), и образуется соль Na_2SO_3 в количестве 8 моль, ее масса составляет $126 \cdot 8 = 1008$ (г). Масса раствора равна сумме массы раствора щелочи и массы добавленного сернистого газа: $2560 + 8 \cdot 64 = 3072$ (г). Массовая доля соли равна $(1008/3072) \cdot 100 = 32,8\%$.

4. Напишем общую схему превращения аммиака в азотную кислоту:



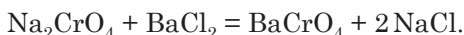
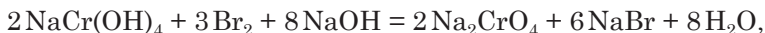
Из схемы видно, что одна молекула NH_3 дает одну молекулу HNO_3 , поэтому даже без записи уравнений можно сразу определить массу 100%-ной азотной кислоты:



$$x = 1500 \cdot 63/17 = 5553 \text{ (т)}.$$

50%-ной HNO_3 можно получить вдвое больше: 11106 т.

5. Уравнения происходящих реакций:



Поскольку в результате всех превращений образовалось 25,3 г BaCrO_4 , что составляет 0,1 моль, то на основании цепочки уравнений реакций можно заключить, что CrCl_3 также было 0,1 моль (15,85 г). Следовательно, AlCl_3 в смеси было $40 - 15,85 = 24,15$ (г).

6. Запишем уравнение реакции разложения гидроксида металла:



Обозначим через x г массу 2 моль Me(OH)_3 ; тогда масса 1 моль Me_2O_3 будет $(x - 54)$ г.

Из x г Me(OH)_3 образуется $(x - 54)$ г Me_2O_3 ,

из $(x - 54)$ г Me(OH)_3 — $(x - 54)^2/x$ г Me_2O_3 ,

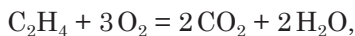
из $(x - 54)^2/x$ г Me(OH)_3 — $(x - 54)^3/x^2$ г Me_2O_3 ,

$$(x - 54)^3/x^2 = 82,76 \text{ (г)}; \quad x = 206 \text{ г}.$$

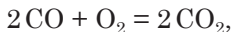
$$M[\text{Me(OH)}_3] = 206/2 = 103,$$

$A(\text{Me}) = 52$; металл — хром.

7. Относительная молекулярная масса газа $M = 29 \cdot (1 - 0,034) = 28$. Такое округленное значение имеют три газа: азот, но он не горит; этилен, он образует воду при горении:



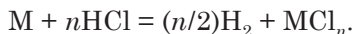
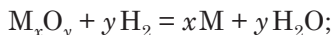
поэтому не удовлетворяет условию; монооксид углерода, удовлетворяющий условию задачи:



Количество монооксида углерода $\nu = 5,6/22,4 = 0,25$ (моль); оно равно, согласно уравнению второй реакции, количеству гидроксида натрия. Искомый объем раствора щелочи равен:

$$V = \frac{40 \cdot 0,25 \cdot 100}{1,1 \cdot 10} = 90,9 \text{ (мл)}.$$

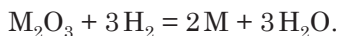
8. Общие схемы реакций:



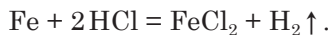
По условию, $y \neq n/2$, т.е. степени окисления в оксиде и хлориде разные.

Соотношение объемов водорода равно $1,344/0,896 = 3/2$. Отсюда, металл в оксиде имеет валентность 3, а при растворении в кислоте отдает 2 электрона (соотношение валентностей 6/4 маловероятно).

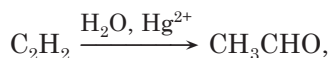
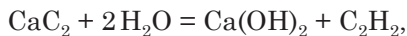
Уравнение реакции:

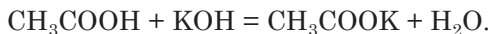
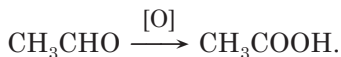


Было $1,344/22,4 = 0,06$ моль водорода, восстановившего $0,02$ моль оксида молярной массы $3,2/0,02 = 160$ г/моль. Решаем уравнение: $2A(M) + 3 \cdot 16 = 160$, откуда $A(M) = 56$. Искомый металл – железо:



9. Уравнения реакций:





Объем раствора $240/1,2 = 200$ мл.

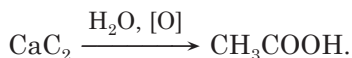
1 л — 5,5 моль,

0,2 л — x моль,

$x = 1,1$ моль КОН.

1,1 моль КОН нейтрализует 1,1 моль уксусной кислоты.

Суммарная схема получения кислоты:



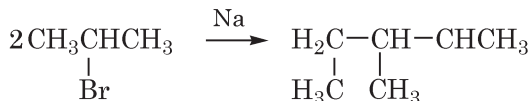
Из 1 моль CaC_2 получается 1 моль CH_3COOH . 1,1 моль кислоты получается из 1,1 моль CaC_2 , что составляет $64 \cdot 1,1 = 70,4$ г чистого карбида кальция. Определим массу израсходованного технического карбида кальция:

70,4 г — 96%,

x г — 100 %,

$x = 70,4 \cdot 100/96 = 73,33$ (г).

10. Уравнения реакций:



Из 2 моль $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ образуется 1 моль C_6H_{14} :

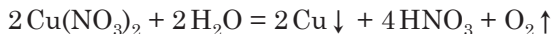
2 • 60 г — 86 г,

x г — 43 г,

$x = 60$ г.

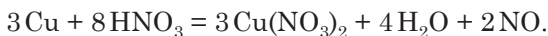
11. Масса исходного раствора: $120 \cdot 1,25 = 150$ г. В этом растворе содержалось $150 \cdot 0,256 = 38,4$ г нитрата меди. При электролизе на ано-

де выделяется кислород, а на катоде – медь. Суммарное уравнение реакции:



Объем выделившегося кислорода 3,636 л, т. е. 0,15 моль (4,8 г). На катоде выделяется 0,3 моль меди, и в растворе образуется 0,6 моль азотной кислоты (расчет по уравнению реакции).

После прекращения электролиза осевшая на катоде медь будет растворяться в разбавленном растворе азотной кислоты:



Таким образом, растворится $0,6 \cdot 3/8 = 0,225$ моль меди. Останется меди $0,3 - 0,225 = 0,075$ моль или $0,075 \cdot 63,5 = 4,8$ г. По уравнению реакции выделится $0,6 \cdot 2/8 = 0,15$ моль оксида азота(II) массой 4,5 г.

В итоге в растворе осталось $38,4 - 0,075 \cdot 187,5 = 24,3$ г нитрата меди. Масса раствора после всех превращений составит $150 - 4,8 - 4,5 - 4,8 = 135,9$ (г). Массовая доля нитрата меди будет равна:

$$\omega = 24,3 \cdot 100\% / 135,9 = 17,9\%.$$

12. Первоначально азот окисляется до состояния +2, при наличии кислорода в охлажденной смеси образуются соединения азота +4.



Пусть был 1 моль азота, а прореагировало x моль, где $x < 1$. Осталось по $(1 - x)$ моль N_2 и O_2 , получилось $2x$ моль NO .



Поскольку в конечном растворе не было нитрат-ионов, не было и избытка O_2 или NO_2 в реакции (3). Это же означает, что в реакции (2) израсходовался весь остаток кислорода, т. е. уравнение (2) можно считать по O_2 , а уравнение (3) – по NO_2 .

Реакция (2). Вступило в реакцию $(1 - x)$ моль O_2 и $2(1 - x)$ моль NO , получилось $2(1 - x)$ моль NO_2 , осталось $2x - 2(1 - x)$ моль NO .

Реакция (3). Вступило в реакцию $2(1 - x)$ моль NO_2 и $2(1 - x)$ моль NO , получилось $2 \cdot 2(1 - x)$ моль CO_2 , осталось $2(1 - x)$ моль NO .

Результирующая смесь состоит из остатка N_2 , остатка NO после реакций (2) и (3) и образовавшегося CO_2 :

$$(1 - x) + [2x - 2(1 - x) - 2(1 - x)] + 4(1 - x) = 5/8 \cdot 2,$$

$$1 - x + 2x - 2 + 2x - 2 + 2x + 4 - 4x = 1,25,$$

$$x = 0,25 \text{ (25 моль\%)}.$$

2.3.3. Расчеты по уравнениям одновременно протекающих реакций

В практической химической работе достаточно редко расчеты приходится вести только по одной конкретной химической реакции и по одному исходному веществу, масса которого известна. Значительно чаще в реальной лабораторной практике в реакции участвует смесь исходных веществ, каждое из которых вступает в свою химическую реакцию. Возникает задача – на основе суммарной массы образующихся продуктов определить массу одного из компонентов смеси. Поэтому следующий раздел посвящен расчетам на основе химических процессов, включающих в себя несколько параллельных (одновременно протекающих) химических реакций.

подавляющее большинство задач, которые принято называть «задачами на смеси», включают две параллельные реакции двух исходных веществ (точнее, смеси из двух веществ), идущих с образованием двух продуктов реакции.

Представим эти две химические реакции в виде следующих общих схем:



где А, В, С, D, E, F, G, H – химические вещества, a, b, c, d, e, f, g, h – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Из условия задачи известны масса исходной смеси веществ А и Е (обозначим ее m_1) и масса продуктов реакции веществ С и G (обозначим ее m_2). Требуется определить массу одного из компонентов исходной смеси (например, вещества А).

Решать задачу, как обычно, можно и в граммах, и в молях. Разберем общее решение задачи, когда масса выражена в граммах. Запишем молекулярные массы всех необходимых для решения задачи веществ как $M(A)$, $M(E)$, $M(C)$, и $M(G)$. Далее выразим одну из масс смесей, например m_2 , через m_1 и массу искомого компонента $m(A)$, т. е. составим уравнение $m_2 = f(m_1, m(A))$.

Получим значение $m(C)$ через $m(A)$ согласно уравнению (1) из пропорции

$$m(A) \text{ — } m(C),$$

$$aM(A) \text{ — } cM(C),$$

$$m(\text{C}) = \frac{cM(\text{C})m(\text{A})}{aM(\text{A})}.$$

Аналогично из уравнения (2) получим выражение для $m(\text{G})$:

$$m(\text{G}) = \frac{gM(\text{G})m(\text{E})}{eM(\text{E})},$$

причем по условиям задачи $m(\text{E}) = m_1 - m(\text{A})$.

Таким образом, m_2 можно выразить через m_1 и $m(\text{A})$:

$$m(\text{C}) + m(\text{G}) = m_2 \text{ или}$$

$$m(\text{C}) = \frac{cM(\text{C})m(\text{A})}{aM(\text{A})} + m(\text{G}) = \frac{gM(\text{G})m(\text{E})}{eM(\text{E})} = m_2.$$

Получим уравнение (3) с одним неизвестным $m(\text{A})$:

$$\begin{aligned} bM(\text{B})cM(\text{C})m(\text{A}) + aM(\text{A})dM(\text{D})[m_1m(\text{A})] &= aM(\text{A})bM(\text{B})m_2; \\ bM(\text{B})cM(\text{C})m(\text{A}) + aM(\text{A})dM(\text{D})m_1aM(\text{A})dM(\text{D})m(\text{A}) &= \\ &= aM(\text{A})bM(\text{B})m_2; \end{aligned} \quad (3)$$

Отсюда

$$m(\text{A}) = \frac{aM(\text{A})[bM(\text{B})m_2 - dM(\text{D})m_1]}{bM(\text{B})cM(\text{C}) - aM(\text{A})dM(\text{D})}. \quad (4)$$

Вычисления упрощаются, когда количественные данные выражены в молях. Рассмотрим решение такой задачи также в общем виде. Суть решения сводится к тому, что, обозначив количества веществ А и Е через x и y моль соответственно, необходимо составить два уравнения с двумя неизвестными, выразив $m_1 = f(x, y)$ из условия, а $m_2 = f(x, y)$ по уравнениям реакций.

В первом уравнении отражается условие задачи: $m(\text{A}) = xM(\text{A})$, $m(\text{E}) = yM(\text{E})$, их сумма равна m_1 , т. е.

$$xM(\text{A}) + yM(\text{E}) = m_1, \quad (5)$$

Во втором уравнении необходимо выразить количества С и соответственно x и y по уравнению (1):

из a моль А образуется c моль С,

из x моль А — cx/a моль С.

По уравнению (2):

из e моль Е образуется g моль G,

из y моль Е — gy/e моль G.

Таким образом, из выведенных соотношений видно, что вещества С получено cx/a моль, или $cxM(C)/a$ г, а вещества G получено gy/e моль, или $gyM(G)/e$ г. В сумме получим:

$$\frac{cxM(C)}{a} + \frac{gyM(G)}{e} = m_2. \quad (6)$$

Выведенные уравнения (5) и (6) представляют собой систему, которая обычно решается значительно быстрее, чем ранее выведенное уравнение (3), и дают результат, аналогичный (4). Следует отметить, что в любом случае решение задачи в молях предпочтительнее решения в граммах. Кроме того, на практике чаще всего встречаются задачи, когда вещества С и G (см. уравнения (1) и (2)) представляют собой одно и то же вещество (например, газ или осадок).

Рассмотрим примеры конкретных химических задач и их решения в граммах и молях.

Пример 1. Амальгаму натрия и алюминия массой 5,48 г обработали избытком соляной кислоты. При этом выделилось 1,12 л водорода (н. у.). Нерастворенное вещество отделили от раствора и взвесили. Его масса составила 4,02 г. Определить массовый состав амальгамы (в процентах).

Решение (в граммах).



Остаток — ртуть (4,02 г). Масса натрия и алюминия составляет $5,48 - 4,02 = 1,46$ (г). Пусть амальгама содержит x г натрия и $(1,46 - x)$ г алюминия. Тогда в реакции (1) выделяется: $22,4x / (2 \cdot 23)$ л H_2 , а в реакции (2)

$$\frac{3 \cdot 22,4}{2 \cdot 27} (1,46 - x) \text{ л } \text{H}_2.$$

Всего 1,12 л H_2 . Запишем общее уравнение:

$$\frac{22,4}{46} x + \frac{3 \cdot 22,4}{2 \cdot 27} (1,46 - x) = 1,12$$

$$\text{или } \frac{x}{46} + \frac{3}{54} (1,46 - x) = 0,05.$$

Отсюда $x = 0,92$ (г) Na, $1,46 - x = 0,54$ (г) Al.

Состав амальгамы: $0,92 \cdot 100 / 5,48 = 16,8\%$ Na; $0,54 \cdot 100 / 5,48 = 9,85\%$ Al; остальное Hg.

Решение (в молях).

Пусть было x моль Na и y моль Al или 23 x г Na и 27 y г Al. Учтывая, что суммарная масса натрия и алюминия равна 1,46 г (5,48 г амальгамы – 4,02 г Hg), запишем общее уравнение:

$$23x + 27y = 1,46 \text{ (г)}.$$

По уравнению (1):

$$\begin{aligned} 2 \text{ моль Na дадут } 1 \text{ моль H}_2, \\ x \text{ моль Na} — x/2 \text{ моль или } 11,2x \text{ л H}_2. \end{aligned}$$

По уравнению (2):

$$\begin{aligned} 2 \text{ моль Al дадут } 3 \text{ моль H}_2, \\ y \text{ моль Al} — 1,5 \text{ моль или } 33,6y \text{ л H}_2. \end{aligned}$$

Суммарно водорода выделилось 1,12 л, таким образом,

$$11,2x + 33,6y = 1,12 \text{ (л)}.$$

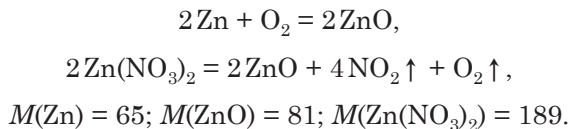
Теперь имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{aligned} 23x + 27y &= 1,46, \\ 11,2x + 33,6y &= 1,12 \quad \text{или} \quad x + 3y = 0,1, \end{aligned}$$

Отсюда $x = 0,04$ моль или 0,92 г Na; $y = 0,02$ моль или 0,54 г Al. Далее как в предыдущем решении находим массовый состав амальгамы.

Пример 2. Смесь цинка и безводного нитрата цинка прокалили на воздухе, ее масса при этом не изменилась. Определите массовые доли компонентов смеси.

Решение. При прокаливании происходят реакции:



Пусть масса цинка в смеси – m_1 , а масса нитрата цинка – m_2 . При окислении Zn образуется $(81/65)m_1$ (г) ZnO. При разложении нитрата получается $(81/189)m_2$ (г) ZnO. По условию задачи масса смеси после прокаливании не изменяется, следовательно:

$$1,24m_1 + 0,43m_2 = m_1 + m_2,$$

откуда $m_1 = 2,37m_2$.

Таким образом, массовая доля нитрата цинка в смеси:

$$\frac{m_2}{m_2 + 2,37m_2} = 0,296 \text{ или } 29,6\%.$$

Массовая доля цинка составляет 70,4%.

Пример 3. 11,32 г смеси перманганата калия и мела растворили в избытке соляной кислоты, при этом выделилось 3,36 л газообразных веществ. Определите массовые доли компонентов исходной смеси. Напишите уравнения химических реакций. (Объем газообразных веществ приведен к н. у.).

Решение. Уравнения химических реакций:



$$M(\text{KMnO}_4) = 158, \quad M(\text{CaCO}_3) = 100.$$

Примем количество KMnO_4 за x моль, а CaCO_3 – за y моль. Тогда масса исходной смеси $158x + 100y = 11,32$ (г). Объем выделившегося хлора $5/2 \cdot 22,4x$ (л). Объем выделившегося CO_2 $22,4y$ (л). Суммарный объем газов $5/2 \cdot 22,4x + 22,4y = 3,36$ (л).

Получим систему уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} 158x + 100y = 11,32, \\ 5/2 \cdot 22,4x + 22,4y = 3,36; \end{cases}$$

$$\begin{cases} 158x - 250x + 15 = 11,32, \\ 2,5x + y = 0,15. \end{cases}$$

Откуда $x = 0,04$; $y = 0,05$.

В исходной смеси содержится $158 \cdot 0,04 = 6,32$ (г) или 55,83% KMnO_4 и $100 \cdot 0,05 = 5,0$ (г) или 44,16% CaCO_3 .

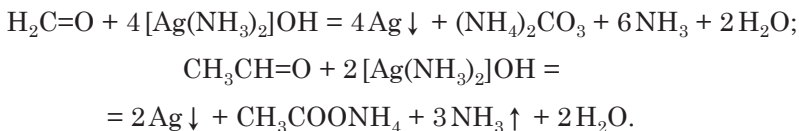
Пример 4. Водный раствор 3,88 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра. Выпавший при этом осадок отфильтровали, промыли водой и полностью растворили в концентрированной азотной кислоте. При этом выделилось 9,856 л газа (н. у.). Определите состав исходной смеси (в процентах по массе).

Решение. Уравнение реакции:



Выделилось $9,856/22,4 = 0,44$ моль газа. Значит, серебра было также 0,44 моль. Пусть в исходной смеси было x (г) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ и $3,88 - x$ (г) CH_3CHO или $x/30$ (моль) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ и $(3,88 - x)/44$ (моль) CH_3CHO .

Реакции окисления этих альдегидов отличаются друг от друга; промежуточно образующаяся из муравьиного альдегида муравьиная кислота окисляется дальше – до CO_2 , который с NH_3 образует соль; а окисление уксусного альдегида останавливается на кислоте:



Рассчитаем количество серебра по каждой из реакций и просуммируем:

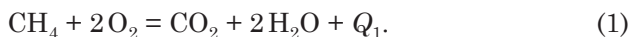
$$\frac{x}{30 \cdot 2} + \frac{3,88 - x}{44} = \frac{0,44}{2},$$

$$x = 3,00 \text{ г } \text{H}_2\text{C}=\text{O}, \text{ тогда } \text{CH}_3\text{CH}=\text{O}: (3,88 - 3) = 0,88 \text{ г}.$$

Таким образом, количество муравьиного и уксусного альдегидов в смеси – 0,1 и 0,02 моль соответственно, что составляет 77,3 и 22,7% по массе или 83,3 и 16,7 моль% соответственно.

Пример 5. Смесь метана с кислородом объемом 1,00 л подожжена электрическим разрядом. В результате реакции сгорания выделилось 8,22 кДж теплоты. Продукты взаимодействия пропущены через раствор щелочи, при этом 0,40 л газа осталось непоглощенным (объемы газов измерены при н. у.). Вычислите объемные доли метана и кислорода в исходной смеси, если известно, что теплоты образования метана, паров воды, оксида углерода(IV) и оксида углерода(II) равны соответственно 75, 242, 394 и 110 кДж/моль. Какие дополнительные ограничения следовало бы ввести в условия для более строгого решения задачи? Ответ мотивируйте.

Решение. Сгорание метана в избытке кислорода происходит с образованием CO_2 и паров воды по уравнению:



Если бы оставшийся непоглощенным после реакции газ был кислородом, а CO_2 и пары воды поглотились раствором щелочи, то по уравнению (1) должно было прореагировать 0,6 л смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ в соотношении 1:2. Полученное в этом случае содержание в смеси 0,2 л метана (20% по объему) должно согласовываться с термохимическими данными. Тепловой эффект реакции (1) равен

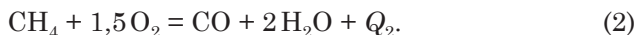
$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_{\text{обр. CO}_2} + 2 Q_{\text{обр. H}_2\text{O}} - Q_{\text{обр. CH}_4} = \\ &= 394 + 2 \cdot 242 - 75 = 803 \text{ (кДж/моль)} \end{aligned}$$

и при сгорании 0,2 л метана выделилось бы

$$Q = 0,2 \cdot 803 / 22,4 = 7,12 \text{ (кДж)},$$

что не согласуется с условиями задачи.

Следовательно, оставшийся непоглощенным газ не может быть кислородом. При недостатке кислорода сгорание метана может приводить к образованию оксида углерода(II) и паров воды по уравнению:



Предположение о том, что оставшийся непоглощенный газ является CO (0,4 л CO образовались при реакции 0,4 л CH_4 и 0,6 л O_2 – сумма объемов совпадает с объемом смеси) также должно быть подтверждено термохимическим расчетом. Тепловой эффект реакции (2):

$$\begin{aligned} Q_2 &= Q_{\text{обр. CO}} + 2 Q_{\text{обр. H}_2\text{O}} - Q_{\text{обр. CH}_4} = \\ &= 110 + 2 \cdot 242 - 75 = 519 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

При сгорании 0,4 л метана должно было выделиться

$$Q = 519 \cdot 0,4 / 22,4 = 9,23 \text{ (кДж)},$$

что также не согласуется с данными задачи.

Можно предположить, что кислорода в исходной смеси было недостаточно для полного сгорания метана, и что не поглощенный раствором щелочи газ представляет собой смесь метана и CO , т.е. реакция одновременно протекала по уравнениям (1) и (2), и к тому же часть метана не сгорела.

Расчеты в данном случае удобнее провести не на 1 л, а на 1 моль газовой смеси, пересчитав тепловой эффект сгорания 1 л на объем моля – 22,4 л:

$$Q = 8,22 \cdot 22,4 = 184,2 \text{ (кДж) на 1 моль смеси.}$$

Составим систему алгебраических уравнений: пусть по уравнению (1) прореагировало x моль CH_4 с $2x$ моль O_2 и выделилось $803x$ кДж теплоты. По уравнению (2) прореагировало y моль CH_4 с $1,5y$ моль O_2 , выделив $519y$ кДж теплоты и образовав y моль CO . При этом a моль метана не вступило в реакцию. В смеси было b моль O_2 , которые прореагировали полностью ($b = 2x + 1,5y$). Для 1 моль газовой смеси получаем систему четырех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$x + y + a + b = 1 \text{ — число моль всех газов в исходной смеси,}$$

$$2x + 1,5y = b \text{ — количество кислорода, вступившего в реакцию,}$$

$$803x + 519y = 184,2 \text{ — количество выделившейся теплоты,}$$

$$a + y = 0,4 \text{ — число молей образовавшегося CO и непрореагировавшего метана (не поглощенный раствором щелочи газ).}$$

Решение этой системы уравнений с исключением a , x , y дает $b = 0,5$, т. е. мольная (и объемная) доля CH_4 в смеси составляет 50%.

Для более строгого решения задачи следует оговорить, что рассматривается протекание реакций только по двум направлениям, что потерями тепла и наличием паров воды можно пренебречь, а также заменить нормальные условия на стандартные (или пересчитать тепловые эффекты на объемы при 25°C).

Задачи

1. При сжигании образца каменного угля массой 1 г получилось 0,25 г золы, 0,18 г воды и 2,62 г смеси углекислого и сернистого газов. Сколько процентов серы содержал образец? Сколько сернистого газа в год выделяется при работе тепловой электростанции, потребляющей 1 млн т такого угля в год?

2. При взаимодействии 6,05 г смеси порошков железа и цинка с избытком раствора хлорида меди(II) образуется 6,4 г металлической меди. Определите состав смеси.

3. Смесь щелочного металла с его гидридом (масса смеси 0,59 г) полностью растворили в воде. При этом выделилось 0,224 л газа. Какой щелочной металл был взят? Определите состав смеси в процентах по массе.

4. Смесь карбонатов натрия и калия обработали стехиометрическим количеством серной кислоты. Полученный раствор пропустили последовательно через колонку с катионитом (содержащим подвижный ион водорода), затем через колонку с анионитом (содержащим подвижную гидроксильную группу). Определите состав исходной смеси карбонатов в процентах по массе, если известно, что масса катионита увеличилась на 12,0 г, а анионита – на 12,4 г.

5. Смесь двух веществ нагрели в токе оксида углерода(II). При этом образовалось два летучих продукта, один из которых можно сконденсировать при охлаждении льдом в светлую, разлагающуюся на воздухе жидкость. Для определения состава ее запаляли в вакууме в две предварительно взвешенные ампулы объемом 1,00 мл каждая (разность результатов взвешиваний 1,63 мг и 4,45 мг), затем каждую ампулу поместили в отдельные сосуды, содержащие избыток кислорода, разбили, а содержимое сожгли. После приведения системы к исходным условиям (1 атм, 25 °С) оказалось, что объемы газов в сосудах возросли на 0,604 мл и 1,208 мл соответственно. В составе продуктов обнаружено лишь два вещества: А (1,23 мг в первом сосуде и 2,46 во втором) и Б, которое реагирует с баритовой водой с образованием белого осадка. Известно также, что 1,23 мг А способны прореагировать с 0,400 мл водорода (1 атм, 25 °С). Определите возможный состав исходной смеси. Объемом стенок ампулы можно пренебречь.

6. Смесь ацетилен и водорода массой 27 г сожгли в кислороде. После охлаждения продуктов сгорания до комнатной температуры сконденсировалось 27 мл воды. Определите состав газовой смеси.

7. Смесь этилена, ацетилен и водорода, имеющая плотность 0,478 г/л, после пропускания над платиновым катализатором увеличивает плотность до 1,062 г/л (плотности газов приведены к н. у.). Определите состав исходной смеси газов в процентах по объему.

8. 448 мл газообразной смеси этана, пропена и этина обесцвечивают 44,8 г 5%-ного раствора брома в CCl_4 . Объем смеси при этом уменьшается вдвое. Определите состав смеси в объемных процентах. Какова ее плотность по водороду? Как разделить эту смесь на индивидуальные вещества химическими способами?

9. Смесь равных по массе количеств цинка и карбоната кальция обработали избытком раствора соляной кислоты. Рассчитайте среднюю плотность ρ образующейся смеси газов (г/л).

10. При термическом разложении ($150-180^{\circ}\text{C}$) $100,0$ г смеси нитрата и нитрита аммония выделилось $47,69$ г газообразных продуктов (н. у.). Определите состав смеси.

11. При нагревании $2,64$ г смеси медного ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и железного ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) купоросов выделилось $4,08$ г воды. Определите процентный состав взятой смеси.

12. Для полного восстановления 200 мл смеси оксида азота(I) и оксида азота(IV) до азота было использовано 300 мл водорода. После окончания реакции, конденсации паров воды и приведения смеси к начальным условиям общий объем составил 225 мл. Определите состав взятой смеси.

13. К смеси азота, водорода и метана объемом 130 мл добавили 200 мл кислорода, а затем смесь подожгли. После окончания горения и конденсации паров воды общий объем полученной смеси газов составил 144 мл при тех же условиях, а после пропускания продуктов сгорания через избыток раствора щелочи объем уменьшился до 72 мл. Найти исходные объемы азота, водорода и метана.

14. К 100 мл водного раствора, содержащего хлор и хлороводород, порциями добавляли избыточное количество твердого сульфита натрия, а затем полученную смесь нагревали до полного удаления газообразного продукта. Его количество оказалось достаточным для взаимодействия с 300 мл того же исходного раствора. Определите молярное соотношение хлора и хлороводорода во взятом растворе.

15. При полном сгорании $9,1$ г смеси двух карбоновых кислот образовалось $2,7$ г воды. При взаимодействии смеси кислот такой же массы с избытком водного раствора гидрокарбоната калия выделилось $4,48$ л диоксида углерода (н. у.). Определить качественный и количественный (в процентах по массе) состав смеси кислот.

16. Сплав состоит из рубидия и еще одного щелочного металла. При взаимодействии $4,6$ г сплава с водой получено $2,241$ л водорода (н. у.). Какой металл является вторым компонентом сплава? Каковы массовые доли (%) компонентов сплава?

17. Над смесью металла с его оксидом пропустили водород до полного восстановления оксида, а продукт реакции растворили в разбавленной серной кислоте. Объем выделившегося при этом водорода равен объему водорода, пошедшего на восстановление исходной смеси (объемы измерены при одинаковых условиях). Какие металлы и окси-

ды удовлетворяют условию задачи? Приведите примеры таких смесей, рассчитайте в этих примерах молярные соотношения металла и его оксида.

18. Образец, содержащий хлориды натрия и калия, имеет массу 25 г. К водному раствору образца прибавили 840 мл раствора AgNO_3 (0,5 моль/л). Осадок отфильтровали, после чего опустили в раствор медную пластинку массой 100,00 г. Через некоторое время масса пластинки составила 101,52 г. Рассчитайте массовые доли компонентов исходной смеси.

19. 7,5 г смеси карбоната и гидрокарбоната одновалентного металла растворили в небольшом количестве воды, а к полученному раствору добавили избыток соляной кислоты. При этом выделилось 0,672 л газа (н. у.). Определите качественный и количественный состав смеси.

20. При прокаливании смеси безводных солей гидрокарбоната и карбоната натрия до постоянной массы выделяется газ, объем которого составляет 60% объема газа, выделяющегося при действии соляной кислоты на полученный остаток. Вычислите молярное соотношение солей в исходной смеси.

21. Смесь нитратов натрия и серебра прокалили, а выделившиеся газы пропустили через воду. При этом объем газов уменьшился в 3 раза. Определите массовый состав исходной смеси.

22. Предполагают, что смесь металлических опилок содержит магний, алюминий и олово. При растворении 0,75 г опилок в соляной кислоте выделилось 0,784 л водорода (н. у.). При сжигании такой же навески в токе кислорода образовалось 1,31 г оксидов. Установите процентный состав исходной смеси.

23. Магний массой 19,2 г сожгли на воздухе. Для растворения полученного вещества понадобилось 320,7 г 20,5%-ного раствора HCl . Раствор выпарили и осадок прокалили, конденсируя летучие вещества. Определите качественный состав конденсата.

24. Через 22,4 л смеси водорода, кислорода и хлора (н. у.) пропустили электрический разряд. После охлаждения продуктов реакции в сосуде обнаружили газ и жидкость. На нейтрализацию жидкости пошло 1,6 г гидроксида натрия. Оставшийся в сосуде после реакции газ полностью прореагировал с нагретым оксидом меди(II), причем масса последнего уменьшилась на 0,96 г. Определите объемные доли газов, составляющих исходную смесь.

25. Смесь газообразных хлора и хлороводорода объемом 22,4 л пропустили над нагретыми железными опилками. Масса опилок увеличилась при этом на 42,6 г. Определите состав исходной смеси.

26. Имеется сплав двух металлов, взятых в молярном соотношении 1:1. При растворении в избытке соляной кислоты навески сплава массой 1,02 г или при обработке 1,7 г сплава избытком нагретого раствора NaOH получается один и тот же объем водорода (1120 мл). Из каких металлов состоит сплав, каков его процентный состав? Что можно сказать о химических свойствах этих металлов, исходя из положения в Периодической системе Д.И. Менделеева?

27. Сплав содержит алюминий, цинк, кремний и медь. При действии на 1 г сплава хлороводородной кислотой получается 843 мл водорода (0°C; 101,325 кПа) и 170 мг нерастворившегося остатка. При обработке образца сплава массой 500 мг раствором NaOH получается 517 мл водорода (0°C; 101,325 кПа) и также нерастворимый остаток. Определите состав сплава в массовых процентах.

28. Некоторое количество раствора смеси сульфатов цинка и алюминия добавили к раствору карбоната натрия с концентрацией 1 моль/л в количестве, точно необходимом для полного осаждения катионов. При реакции выделилось 448 мл газа (н. у.) и образовалось 1,9 г осадка. При взаимодействии пробы фильтрата объемом 14 мл с избытком раствора хлорида бария выпало 2,33 г осадка. Установите, какой объем раствора смеси сульфатов был взят для проведения опыта. Изменением объемов в опытах пренебречь.

29. Сплав содержит кадмий, олово, висмут и свинец. Образец сплава массой 1,2860 г обработали конц. HNO_3 . Выпавшее при этом в осадок соединение металла А выделили, тщательно промыли, высушили и прокалили. Масса остатка после прокаливания составила 0,3265 г.

К раствору, полученному после отделения осадка, прилили водный аммиак в избытке. Соединение металла Б осталось в растворе, а остальные металлы были осаждены в виде малорастворимых соединений. После отделения осадка через раствор пропустили сероводород (до насыщения). Выпавший осадок, содержащий металл Б, отделили, промыли и высушили, его масса составила 0,6613 г.

Осадок, содержащий соединения металлов В и Г, обработали избытком раствора NaOH. Раствор и осадок количественно разделили. В щелочной раствор добавили азотной кислоты до pH 5–6, затем к прозрачному раствору прилили в избытке раствор хромата калия. Выпавший желтый осадок отделили, промыли и количественно перенесли

в лабораторный стакан, в который добавили кристаллический иодид калия и разб. H_2SO_4 . Образовавшийся иод оттитровали раствором тиосульфата натрия (с крахмалом в качестве индикатора). На титрование пошло 18,46 мл 0,1512 N раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

Последний металл, находившийся в виде малорастворимого соединения, перевели в еще менее растворимый фосфат. Масса этого фосфата составила 0,4675 г.

1. Напишите уравнения химических реакций, которые лежат в основе количественного анализа сплава.

2. Определите, каким компонентам сплава соответствуют металлы А, Б, В и Г и рассчитайте их массовое содержание в сплаве.

30. Смесь хлоридов магния, железа(III) и меди(II) растворили в воде. Масса осадка, образовавшегося при добавлении избытка сульфида натрия к этому раствору, в 2,51 раза больше, чем при пропускании через него избытка сероводорода. Если в растворе заменить хлорид железа(III) на хлорид железа(II), отношение масс осадков станет равно 3,36. Определите состав смеси хлоридов в массовых долях. Напишите уравнения химических реакций, протекающих в растворах хлоридов при действии на них сульфида натрия и сероводорода.

31. Прокалили 31,1 г смеси карбоната и гидроксида кальция. Газообразные продукты прокаливания пропустили через 90 г раствора гидроксида натрия. При этом щелочь полностью прореагировала, и образовался 16,55%-ный раствор продукта реакции. Определите состав исходной смеси (в массовых долях), если при добавлении одного из компонентов исходной смеси к полученному раствору могут образоваться две соли.

32. Смесь кальция и алюминия массой 18,8 г прокалили без доступа воздуха с избытком порошка графита. Продукт реакции обработали разбавленной соляной кислотой, при этом выделилось 11,2 л газа. Определите состав смеси.

33. Сплав лития и магния растворили в разбавленной соляной кислоте. Определите процентный состав сплава, если масса выделившегося газа составила 10% от массы сплава.

34. Смесь порошков магния и железа массой 6,24 г разделили на две равные части. Одну часть сожгли в кислороде и получили 4,72 г продуктов сгорания. Вторую сожгли на воздухе и к продуктам сгорания (их масса оказалась равной 4,52 г) прилили раствор гидроксида натрия. Какой газ и в каком объеме при этом выделился? Приведите уравнения химических реакций.

35. Смесь метана и ацетилена объемом 20 мл сожгли в избытке кислорода, при этом образовалось 32 мл CO_2 . Определите состав исходной смеси в объемных долях.

36. Газовая смесь, состоящая из водорода, метана и монооксида углерода, имеет плотность 1,715 г/л при давлении 2 атм и температуре 0°C . Для полного сгорания 4 объемов смеси необходимо 19 объемов воздуха (н.у.). Определите состав взятой смеси в процентах по объему.

37. В 95 мл кислорода сожгли 25 мл смеси метана и этана. После окончания реакции объем смеси углекислого газа и кислорода составил 60 мл. Определите состав исходной смеси.

38. При количественной межмолекулярной дегидратации смеси двух одноатомных спиртов неизвестного строения выделилось 10,8 г воды и образовалось 36 г смеси трех органических соединений в равных молярных соотношениях и принадлежащих к одному и тому же классу органических соединений. Каково строение исходных спиртов?

39. Некоторое количество водного раствора серной кислоты было обработано избытком сплава натрия и магния. Выделившийся водород составил 5% от массы исходного раствора. Определите массовую долю в процентах исходного раствора серной кислоты.

40. К раствору 13,95 г смеси свежеполученных хлорида и бромида хрома(II) прибавили избыток раствора нитрата серебра. Выпавший осадок имел массу 32,99 г. Определите количественный состав исходной смеси.

41. При внесении в избыток воды 10 г сплава рубидия с цинком выделилось 1,12 л газа (в пересчете на нормальные условия). Определите состав сплава в процентах по массе.

42. Над 4,72 г смеси, состоящей из металлического железа и свежеприготовленных оксидов железа(II) и (III), при нагревании пропустили водород. После окончания опыта в трубке находилось 3,92 г железа и образовалось 0,90 г воды. Когда такое же количество исходной смеси внесли в избыток раствора сульфата меди, то масса смеси увеличилась до 4,96 г. Какое количество 7,3%-ной соляной кислоты (плотность 1,03) потребуется для растворения 4,72 г исходной смеси и какой объем газа при этом выделится (условия нормальные)?

43. При полном разложении при высокой температуре 54 г нитрита, нитрата и бихромата аммония получено 15,2 г твердого остатка. При

этом выделилось 11,2 л газа (н.у.). Определите массы компонентов исходной смеси.

44. При окислении 38 г смеси бензола, стирола и изопропилбензола подкисленным раствором перманганата калия образовалось 24,4 г бензойной кислоты и выделилось 6,72 л углекислого газа. Определите количественный состав смеси.

45. Газ, образовавшийся при действии цинка на раствор 3,32 г смеси муравьиной и уксусной кислот в 16,68 мл воды, смешали с 112 мл этилена (н.у.). После взаимодействия над платиновым катализатором объем смеси уменьшился до 672 мл (н.у.). Определите массовую долю в процентах каждой кислоты в исходном растворе.

46. Смесь, состоящая из пропадиена, пропена, пентадиена-1,4, 1-винилциклопентена-1, при исчерпывающем каталитическом гидрировании поглощает объем водорода, равный половине объема углекислого газа (н.у.), образующегося при сжигании такого же количества смеси. Определить объемное содержание пропадиена в парах этой смеси.

47. При полном сгорании 2,72 г смеси двух гомологов предельных углеводородов, отличающихся по своему составу на два атома углерода, было получено 8,36 г диоксида углерода. Какие углеводороды и в каких количествах были смешаны? Можно ли найти общий метод решения подобной задачи для смесей двух гомологов, отличающихся на k атомов углерода?

48. Смесь двух твердых простых веществ массой 1,52 г обработали избытком соляной кислоты. В результате реакции выделилось 0,896 л газа и осталось 0,56 г нерастворенного вещества.

Такую же навеску смеси обработали избытком 10%-ного раствора NaOH. В этом случае также выделилось 0,896 л газа, а масса твердого остатка составила 0,96 г.

В третьем эксперименте такую же навеску смеси прокаливали в отсутствие воздуха. Получено вещество, полностью растворимое в соляной кислоте с выделением 0,448 л неизвестного газа. Газ собрали и поместили в однолитровый закрытый сосуд, наполненный кислородом. После взаимодействия неизвестного газа с кислородом давление в сосуде уменьшилось приблизительно в 10 раз.

Приведите уравнения описанных реакций и подтвердите их правильность соответствующими расчетами. При решении задачи считайте, что объемы газов измерены при н.у., и округляйте значения относительных атомных масс до целых чисел.

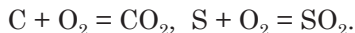
49. Раствор 9,21 г свежеприготовленной смеси анилина, фенола, уксусной кислоты и этанола в гексане при реакции с избытком мелкоизмельченного натрия выделяет 1568 мл газа (н. у.). Обработка того же количества исходной смеси бромной водой приводит к образованию 9,91 г осадка. Такое же количество исходной смеси может прореагировать с 17,86 мл 11,2%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,12). Вычислите содержание всех компонентов исходной смеси в процентах по массе.

50. Через 10,21 г стирола пропускали газ, полученный взаимодействием бромида натрия с серной кислотой. В результате получили 18,73 г реакционной массы. Объясните полученный результат. Каков состав полученной реакционной массы?

Решения

1. В 1 г угля содержится $0,25 + 0,02 = 0,27$ (г) негорючих примесей и водорода, а также $1 - 0,27 = 0,73$ (г) серы и углерода.

Если углерода x г, то серы $(0,73 - x)$ г.



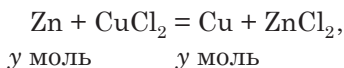
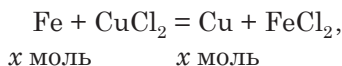
Составим уравнение:

$$\frac{44}{12}x + \frac{64}{32}(0,73 - x) = 2,62,$$

откуда $x = 0,70$ г углерода и $0,03$ г (3%) серы.

При сжигании 1 млн т угля сгорает $1\,000\,000 \cdot 0,03 = 30\,000$ т серы и образуется $(64/32) \cdot 30\,000 = 60\,000$ (т) сернистого газа в год.

2. Уравнения реакций:



$$A_r(Fe) = 56 \text{ г/моль}, \quad A_r(Zn) = 65 \text{ г/моль}, \quad A_r(Cu) = 64 \text{ г/моль}.$$

Поскольку масса смеси порошков железа и цинка, вступивших в реакцию, равна 6,05 г, то можно записать первое уравнение:

$$56x + 65y = 6,05.$$

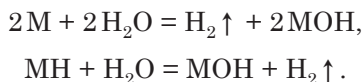
В результате двух реакций образуется $(x + y)$ моль меди или $64(x + y) = 6,4$ г. Получили систему уравнений:

$$\begin{cases} 56x + 65y = 6,05, \\ 64(x + y) = 6,4, \end{cases}$$

решая которую получаем $x = 0,05$ моль и $y = 0,05$ моль или 2,8 г Fe и 3,25 г Zn.

3. Определим металл. Выделившееся количество газа должно быть промежуточным между тем, которое выделилось бы из чистого металла и чистого гидрида.

Посчитаем количество водорода, которое выделится из 0,59 г щелочных металлов и их гидридов:



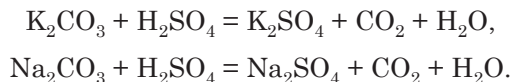
Так как в нашем случае количество газа составляет 0,1 моль, ясно, что металл – калий.

Теперь определим состав смеси. Пусть x – масса калия в смеси, тогда масса гидрида калия $(0,59 - x)$ г. Запишем уравнение:

$$(x/39)/2 + (0,59 - x)/40 = 0,01.$$

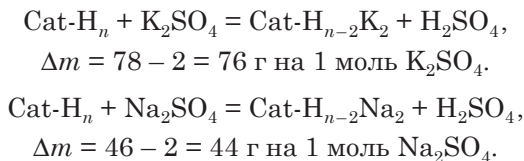
Отсюда $x = 0,39$ (г), $(0,59 - x) = 0,2$ (г). В исходной смеси было 66,1% калия и 33,9% гидрида калия.

4. Реакции с серной кислотой:

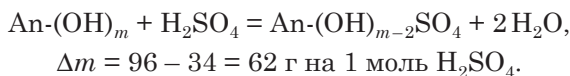


Пусть в смеси было x моль K_2CO_3 и y моль Na_2CO_3 . Обозначим катионит Cat- H_n , анионит – An-(OH) $_m$.

Реакции в катионите:



Реакции в анионите:



Получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} 76x + 44y = 12, \\ 62(x + y) = 12,4, \end{cases}$$

$$x = 0,1, y = 0,1$$

или 13,8 г K_2CO_3 (56,6%) и 10,6 г Na_2CO_3 (43,4%).

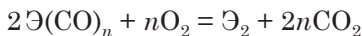
5. Исходя из относительных количеств А и H_2 , вступающих в реакцию, определим эквивалент А, он равен 37,6. Это близко к эквиваленту хлора (валентность 1) или никеля (валентность 2) в его соединении с кислородом. Возможный вариант также – оксид олова(IV). Очевидно, Б – углекислый газ, дающий с баритовой водой белый осадок карбоната бария.

Таким образом, летучая жидкость – углеродсодержащее соединение хлора, никеля или олова, обладающее высокой летучестью. Судя по методу его получения, оно может содержать и кислород.

Возможная ошибка при решении задачи – неучет массы воздуха, т. е. архимедовой силы, действующей на ампулу с жидкостью при взвешивании. Необходимо учесть эту силу, действующую на тело объемом 1,00 мл в воздухе с плотностью $29 \cdot 273 / (298 \cdot 22400) = 1,186$ мг/мл при $25^\circ C$ и равную $1,63 + 1,186 = 2,816$ мг. О необходимости учета этой силы свидетельствует и отношение навесок жидкости (не равное 2), при сжигании которых образуются одни и те же продукты в соотношении 1:2.

Запишем формулу жидкости в виде $\Theta(CO)_n$, где n – некоторое целое число. Если Θ – хлор, выделившийся после сжигания навески в виде газа, то n может быть равно и 0,5.

Уравнение реакции сжигания жидкости



для этого случая приводит к следующим соотношениям:

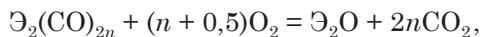
$$x(\Theta + 28n) = 2,816 \text{ и}$$

$$(n + 1)x/2 = 0,604 \cdot 273 / (298 \cdot 22,4);$$

здесь x – число миллиграмм-эквивалентов вещества Θ .

Первый вариант, когда при окислении жидкости получается Θ_2 – газ, соответствует одному из трех возможных Θ – хлору. Подстановка $\Theta = 35,5$ в эти уравнения приводит к отрицательным n , что абсурдно.

Другой вариант соответствует твердому веществу А – оксиду. Тогда уравнения следует записать в виде:



$$x(\Theta + 28n) = 2,816,$$

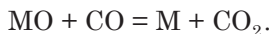
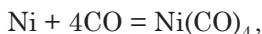
$$(n - 0,5) \cdot 0,5x = 0,604 \cdot 273 / (298 \cdot 22,4).$$

Отсюда $\Theta + 28,5 = 29n$. Подставляя возможные значения Θ , равные 29,5 (никель, А – оксид никеля NiO) и (олово, А – оксид олова SnO₂), получаем $n = 2$ и формулы для летучей жидкости: Ni(CO)₄ и Sn(CO)₈.

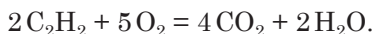
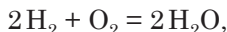
Октакарбонила олова не существует, поэтому единственный вариант, отвечающий условиям задачи – тетракарбонил никеля. Смесь, из которой получается летучий тетракарбонил, должна содержать либо металлический никель в смеси с веществом – источником второго неконденсируемого летучего продукта, например CO₂, либо один из оксидов никеля в смеси с инертным веществом. В этом случае газовая смесь также содержала бы смесь паров тетракарбонила никеля и CO₂.

Итак, возможны 2 варианта исходной смеси: никель и некоторый оксид (металла) или оксид никеля с инертной примесью.

Уравнения реакций:



6. Уравнения реакций:



Пусть в смеси было x моль водорода и y моль ацетилена. Тогда масса исходной смеси:

$$2x + 26y = 27 \text{ (первое уравнение системы).}$$

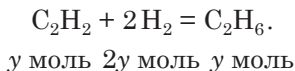
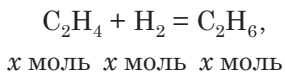
По уравнениям реакций из x моль H₂ получается x моль H₂O, из y моль C₂H₂ – y моль H₂O. Суммируя, получаем второе уравнение системы:

$$\begin{cases} 2x + 26y = 27, \\ 18x + 18y = 27, \end{cases} \text{ или } \begin{cases} 2x + 26y = 27, \\ 2x + 2y = 3, \end{cases}$$

$$x = 0,5 \text{ моль H}_2, y = 1,0 \text{ моль C}_2\text{H}_2.$$

7. Поскольку в задаче требуется определить относительные содержания компонентов смеси, расчет можно провести для 1 моль газовой смеси. В исходной смеси газов содержится x моль C₂H₄, y моль C₂H₂ и z моль H₂, следовательно $x + y + z = 1$. Средняя молярная масса смеси газов равна $0,478 \cdot 22,4 = 10,7$ (г/моль).

Поскольку молекулярные массы C_2H_4 , C_2H_2 , H_2 равны, соответственно, 28, 26 и 2, получаем $28x + 26y + 2z = 10,7$. При пропуске над катализатором происходит гидрирование этилена и ацетилен:



Средняя молекулярная масса смеси, полученной при гидрировании, равна $1,062 \cdot 22,4 = 23,8 < 26 < 28 < 30$, следовательно, в конечной смеси содержится водород, т.е. углеводороды прореагировали полностью, и в конечной газовой смеси содержится $(x + y)$ моль этана и $(z - x - 2y)$ моль водорода; масса смеси не изменилась. Объем в процессе реакции уменьшился до $(x + y + 2 - x - 2y) \cdot 22,4 = (z - y) \cdot 22,4$ (л), а плотность возросла до

$$\frac{10,7}{(z - y) \cdot 22,4} = 1,062,$$

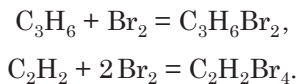
откуда $z - y = 0,45$.

Решая систему уравнений

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1, \\ 28x + 26y + 2z &= 10,7, \\ x - y &= 0,45, \end{aligned}$$

получаем $x = 0,15$, $y = 0,20$, $z = 0,65$, т.е. в смеси содержалось 15% C_2H_4 , 20% C_2H_2 и 65% H_2 .

8. Реакции в общем виде:



Остаток (половина смеси, 0,224 л) – этан. Пусть было x моль C_3H_6 и y моль C_2H_2 . Из условия:

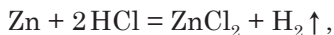
$$\begin{cases} 22,4x + 22,4y = 0,224, \\ 160x + 2 \cdot 160y = 2,24 \quad (\text{масса } Br_2). \end{cases}$$

Отсюда $x = 0,006$, $y = 0,004$, этана – 0,01 моль. Состав смеси: 30% пропена, 20% этина, 50% этана.

$$D_{H_2} = (0,3 \cdot 42 + 0,2 \cdot 26 + 0,5 \cdot 30) / 2 = 16,4.$$

9. Пусть цинка было x моль, карбоната кальция — y моль, массы соответственно равны $65x$ (г) и $100y$ (г). По условию $65x = 100y$, откуда $y = 0,65x$.

Получается x моль или $2x$ г водорода и y моль или $44y$ г CO_2 .



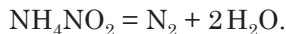
Масса полученной смеси газов $(2x + 44y)$ г, объем $22,4(x + y)$ л. Средняя плотность:

$$\rho = \frac{2x + 44y}{22,4(x + y)}.$$

Подставляя $y = 0,65x$, получим

$$\rho = \frac{2x + 44 \cdot 0,65x}{22,4(x + 0,65x)} = 2 + \frac{44 \cdot 0,65}{22,4 \cdot 1,65} = 0,83 \text{ г/л}.$$

10. Запишем уравнения разложения NH_4NO_3 и NH_4NO_2 :



Составим систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} m(\text{NH}_4\text{NO}_3) + m(\text{NH}_4\text{NO}_2) &= 100,0, \\ m(\text{NH}_4\text{NO}_3)M(\text{N}_2\text{O})/M(\text{NH}_4\text{NO}_3) + \\ + m(\text{NH}_4\text{NO}_2)M(\text{N}_2)/M(\text{NH}_4\text{NO}_2) &= 47,69. \end{aligned}$$

Решив систему уравнений, получим $m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 35,0$ г, $m(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 65,0$ г.

11. Пусть масса медного купороса в исходной смеси составляет x г, тогда масса железного купороса составит $(2,64 - x)$ г. Определим массу воды, выделившейся при нагревании x г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $(2,64 - x)$ г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



$$250 \text{ г} \rightarrow 90 \text{ г},$$

$$x \text{ г} \rightarrow 25 \text{ г}.$$



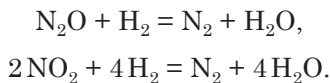
$$278 \text{ г} \rightarrow 126 \text{ г},$$

$$(2,64 - x) \text{ г} \text{ --- } \frac{126(2,64 - x)}{278} \text{ г.}$$

Общая масса воды составит $9x/25 + 126(2,64 - x)/278 = 1,08$; $x = 1,25$ г.

В исходной смеси содержалось 1,25 г медного и $2,64 - 1,25 = 1,39$ (г) железного купороса. Процентный состав взятой смеси: $1,25/2,64 = 0,4735$ или 47,35% медного и $1,39/2,64 = 0,5265$ или 52,65% железного купороса.

12. Уравнения реакций:



Как видно, объем образовавшегося азота не может быть больше начального объема смеси оксидов азота, если количество водорода соответствует этим уравнениям. Но, по условиям задачи, конечный объем (225 мл) больше начального (200 мл), что указывает на избыток водорода и полное протекание реакции.

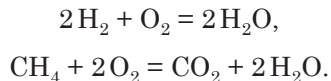
Пусть в исходной смеси было x мл оксида азота(I) и y мл оксида азота(IV). Начальный объем смеси $x + y = 200$ мл.

Конечная смесь состоит из избыточного водорода и азота. Объем азота равен $x + 0,5y$, что следует из уравнений реакции. Объем прореагировавшего водорода равен $x + 2y$, а его избыток $300 - x - 2y$, отсюда конечный объем смеси:

$$\begin{aligned} 225 &= x + 0,5y + 300 - x - 2y, \\ y &= 50 \text{ мл}, x = 200 - y = 150 \text{ мл}. \end{aligned}$$

Объем оксида азота(I) – 150 мл, оксида азота(IV) – 50 мл.

13. Уравнения реакций:



Согласно уравнениям, в результате горения первоначальный объем смеси водорода и метана уменьшается. По условию задачи, начальный объем смеси равен 130 мл, а общий объем после сгорания – 144 мл.

Поскольку азот не вступает в реакцию и его объем не меняется, кислород был в избытке и реакции горения прошли до конца.

$$V(\text{CO}_2) = V(\text{CH}_4) = 144 - 72 = 72 \text{ (мл)}.$$

Объем смеси после горения:

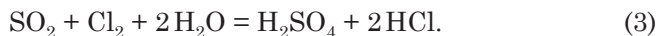
$$144 = 130 + 200 - V(\text{H}_2) - 1/2 V(\text{H}_2) - 72,$$

где $1/2V(\text{H}_2)$ – объем O_2 , соединившегося с водородом, $V(\text{H}_2)$ – объем O_2 , соединившегося с CH_4 . Отсюда $V(\text{H}_2) = 28$ мл, $V(\text{N}_2) = 130 - 72 - 28 = 30$ мл.

14. Уравнения химических реакций:



«Возврат» диоксида серы в новую порцию раствора:



Сравним уравнения (2) и (3). Пусть в исходном растворе содержалось x моль хлора. Поскольку объем второй порции раствора утроен, то и хлора в ней больше в 3 раза – $3x$ моль. Тогда и диоксида серы должно было выделиться $3x$ моль, для чего хлороводорода должно прореагировать $6x$ моль. Однако по уравнению (1) x моль хлора дают дополнительно $2x$ моль хлороводорода.

Таким образом, в исходном растворе на x моль хлора приходилось $6x - 2x = 4x$ моль хлороводорода, т. е. молярное соотношение газов составляло 1:4.

Диоксид серы, выделяющийся в реакции (2), может реагировать с содержащимся в смеси хлором по уравнению (3). Однако, это не повлияет на общее количество выделившегося диоксида, т. к. получившиеся кислоты дадут с избытком сульфита эквивалентные количества диоксида серы.

15. Начнем с решения стандартной «задачи на смеси», т. е. по суммарному уравнению вытеснения угольной кислоты упомянутыми карбоновыми кислотами (или одной из них):



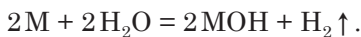
4,48 л CO_2 – это $4,48/22,4 = 0,2$ моль газа, следовательно, в смеси кислот содержалось 0,2 моль группы COON . 2,7 г воды – это $2,7/18 = 0,15$ моль, что соответствует 0,3 моль атомов водорода. Из них 0,2 моль входило в состав группы COON . Остается $0,3 - 0,2 = 0,1$ моль атомов водорода, масса которых равна 0,1 г.

Молярная масса COON равна 45 г/моль; 0,2 моль COON имеют массу $45 \cdot 0,2 = 9,0$ (г), следовательно, в 9,1 г смеси кислот содержалось только 0,2 моль COON и 0,1 моль Н.

Таким образом, смесь кислот, по существу, состоит только из групп COOH и дополнительного количества атомов водорода. Это возможно лишь в том случае, если смесь состоит из муравьиной (HCOOH) и щавелевой (HOOC-COOH) кислот.

Поскольку только в муравьиной кислоте содержится дополнительный к группе COOH атом водорода, то ей и принадлежат избыточные 0,1 моль H . Соответственно, муравьиной кислоты – 0,1 моль или 4,6 г. Остальная масса ($9,1 - 4,6 = 4,5$ г) приходится на щавелевую кислоту. Состав смеси: 50,5% муравьиной и 49,5% щавелевой кислот.

16. Уравнение реакции:



M – щелочной металл, $\nu(\text{H}_2) = 0,1$ моль, $\nu(\text{M}) = 0,2$ моль. Средняя молярная масса $M_{\text{ср}} = m/\nu = 4,6/0,2 = 23$ (г/моль) соответствует атомной массе натрия, из чего следует, что вторым компонентом сплава может быть только щелочной металл с относительной массой меньше 23. Это литий, сплав состоит из рубидия и лития.

$$\nu(\text{Rb}) + \nu(\text{Li}) = 0,2 \text{ (моль)},$$

$$m(\text{Rb}) + m(\text{Li}) = 4,6 \text{ (г)},$$

$$\nu(\text{Rb})M(\text{Rb}) + \nu(\text{Li})M(\text{Li}) = 4,6,$$

$$\nu(\text{Rb})M(\text{Rb}) + [0,2 - \nu(\text{Rb})]M(\text{Li}) = 4,6,$$

$$\nu(\text{Rb}) \cdot 85,5 + [0,2 - \nu(\text{Rb})] \cdot 7 = 4,6,$$

$$\nu(\text{Rb}) = 0,0408 \text{ (моль)}; \nu(\text{Li}) = 0,1592 \text{ (моль)}.$$

Таким образом, состав смеси:

$$\omega(\text{Rb}) = \frac{0,0408 \cdot 85,5 \cdot 100}{4,6} \approx 76\%,$$

$$\omega(\text{Li}) = \frac{0,1592 \cdot 7 \cdot 100}{4,6} \approx 24\%.$$

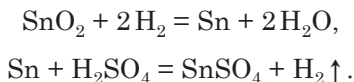
17. Смесь должна удовлетворять следующим условиям:

а) металл должен реагировать с разбавленной серной кислотой, а его оксид – полностью восстанавливаться водородом;

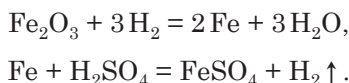
б) металл в оксиде должен иметь бóльшую положительную степень окисления, чем в сульфате, полученном при реакции металла с H_2SO_4 .

Примеры смесей:

1) Sn и SnO₂, молярное соотношение 1:1.

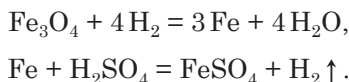


2) Fe и Fe₂O₃.



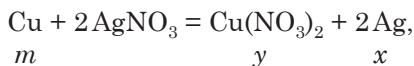
1 моль Fe₂O₃ при восстановлении образует 2 моль Fe, при растворении которого в H₂SO₄ образуется 2 моль H₂. 1 моль Fe при растворении в H₂SO₄ образует 1 моль водорода. Всего получается 3 моль H₂. Следовательно, молярное отношение металла и оксида в смеси 1:1.

3) Fe и Fe₃O₄.



1 моль Fe₃O₄ образует 3 моль Fe, 3 моль Fe восстанавливают 3 моль H₂ из H₂SO₄, поэтому молярное отношение металла и оксида в смеси равно 1:1.

18. Пусть x г – масса осажденного серебра, y г – масса растворенной меди. $A(\text{Cu}) = 63,5$ г/моль, $A(\text{Ag}) = 108$ г/моль.



$$65,3/y = 2,108/x,$$

$$x - y = 101,52 - 100,00 = 1,52 \text{ (г)},$$

$$x = 1,52 + y,$$

$$\frac{65,3}{y} = \frac{216}{1,52 + y}, \quad y = 0,63 \text{ (г)}, \quad x = 2,15 \text{ (г) Ag}^+.$$

Масса нитрата серебра составляет $(840/1000) \cdot 0,5 \cdot 170 = 71,4$ (г),

$$170 \text{ г AgNO}_3 \text{ — } 108 \text{ г Ag}^+,$$

$$71,4 \text{ г — } x \text{ г},$$

$$x = 45,36 \text{ (г) Ag}^+.$$

Таким образом, масса серебра, пошедшего на осаждение составляет $45,36 - 2,15 = 43,21$ (г).

Определим массу хлорида:

$$108 \text{ г Ag}^+ \text{ — } 35,5 \text{ г Cl}^-,$$

$$43,2 \text{ г — } x \text{ г},$$

$$x = 14,2 \text{ г Cl}^-.$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}, M(\text{KCl}) = 74,6 \text{ г/моль}.$$

Пусть z – масса NaCl в смеси, k – масса KCl в смеси.

$$z \text{ г NaCl содержит } 35,5/58,5x \text{ Cl}^-,$$

$$k \text{ г KCl — } 35,5/74,6x \text{ Cl}^-,$$

$$\frac{35,5z}{58,5} + \frac{35,5k}{74,6} = 14,2,$$

$$z + k = 25.$$

Откуда $z = 17,6$ (г) NaCl или 70,2%, $k = 7,4$ (г) KCl, или 29,8%.

19. В воде растворяются только карбонаты щелочных металлов. Обозначим атомную массу металла как A .

Предположив, что смесь содержит только карбонат, получим:



Из $(2A + 60)$ г Me_2CO_3 получается 22,4 л CO_2 ,

из 7,5 г Me_2CO_3 — 0,672 л CO_2 ,

$$(2A + 60) \cdot 0,672 = 7,5 \cdot 22,4,$$

$$A = 95.$$

Предположив, что смесь содержит только гидрокарбонат:

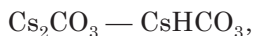


Из $(A + 61)$ г MeHCO_3 получается 22,4 л CO_2 ,

из 7,5 г MeHCO_3 — 0,672 л CO_2 ,

$$\text{получаем } A = 189.$$

Реальное значение атомной массы находится между 95 и 189. В периодической системе только один такой щелочной металл – цезий. Определим количество молей CO_2 : $0,672/22,4 = 0,03$ (моль). Общее количество карбоната и гидрокарбоната также 0,03 моль.



$$\begin{aligned}
 &326 \text{ г} - 194 \text{ г}, \\
 &x \text{ г} - (7,5 - x) \text{ г}, \\
 &x/326 + (7,5 - x)/194 = 0,03, \\
 &\text{откуда } x = 4,15 \text{ г}.
 \end{aligned}$$

В смеси содержалось 4,15 г или 55,33% Cs_2CO_3 и $7,5 - 4,15 = 3,35$ (г) или 44,67% CsHCO_3 .

20. Прокаливание:



Обработка остатка HCl:



Пусть в смеси на 1 моль NaHCO_3 приходится x моль Na_2CO_3 . При прокаливании из 1 моль NaHCO_3 образуется 0,5 моль CO_2 , а в остатке содержится $(0,5 + x)$ моль Na_2CO_3 .

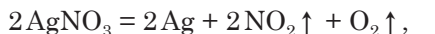
По условию: $V_1(\text{CO}_2) = 0,6 V_2(\text{CO}_2)$, т. е. $v_1(\text{CO}_2) = 0,6v_2(\text{CO}_2)$:

$$0,5 = 0,6(0,5 + x), \text{ отсюда } x = 0,333.$$

Молярное соотношение NaHCO_3 и Na_2CO_3 в исходной смеси составляет:

$$v(\text{NaHCO}_3) : v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 0,333 = 3 : 1.$$

21. Уравнения реакций:



$$x \text{ моль} \qquad \qquad \qquad x \text{ моль} \quad x/2 \text{ моль}$$



$$y \text{ моль} \qquad \qquad \qquad y/2 \text{ моль}$$

При пропускании NO_2 и O_2 через воду оксид азота(IV) поглощается полностью (так как кислород, согласно уравнениям реакции, в избытке):

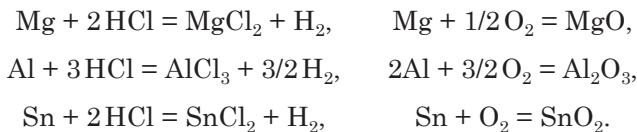


$$x \text{ моль} \quad x/4 \text{ моль}$$

Первоначально было $(x + x/2 + y/2)$ моль газа, затем $(x + x/4)$ моль поглотилось. Отсюда $x + x/4 = 2/3(x + x/2 + y/2)$ или $y = 3/4x$.

Итак, в смеси было 170 x г AgNO_3 и $85 \cdot 3/4x = 63,75x$ г NaNO_3 , что составляет 72,72% AgNO_3 и 27,28% NaNO_3 .

22. Пусть в смеси x г магния, y г алюминия и z г олова (или, соответственно, $x/24$, $y/27$ и $z/118,7$ моль каждого металла).



Из уравнений следует:

1 моль магния вытесняет 22,4 л водорода,
 $x/24$ моль магния — $(x/24) \cdot 22,4/1$ л водорода.

Аналогично для алюминия и олова, а также для реакций окисления:

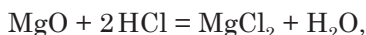
1 моль магния образует 40 г оксида,
 $x/24$ моль магния — $(x/24) \cdot 40/1$ г оксида.

Запишем систему уравнений:

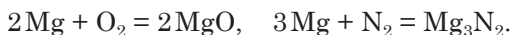
$$\begin{aligned} x + y + z &= 0,75, \\ (x/24) \cdot 22,4 + (y/27) \cdot 1,5 \cdot 22,4 + (z/118,7) \cdot 22,4 &= 0,784, \\ (x/24) \cdot 40 + (y/27) \cdot 51 + (z/118,7) \cdot 150,7 &= 1,31. \end{aligned}$$

Решая эту систему, получим $x = 0,48$ г магния, $y = 0,27$ г алюминия, олово в смеси отсутствует ($z = 0$).

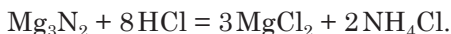
23. Оксид магния растворяется в кислоте:



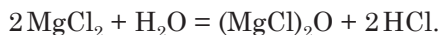
при этом использовали $320,7 \cdot 0,205 = 65,74$ (г) HCl, или 1,80 моль. Для растворения $19,2/24 = 0,8$ (моль) магния требуется 1,60 моль соляной кислоты. Поскольку кислоты оказалось на 0,20 моль больше, то в продуктах горения должно быть еще какое-либо соединение, содержащее магний. Таким соединением, по-видимому, может быть нитрид магния Mg_3N_2 , образующийся наряду с оксидом при горении магния на воздухе:



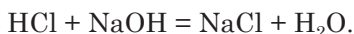
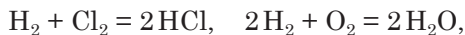
При растворении нитрида в кислоте:



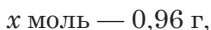
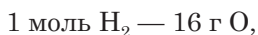
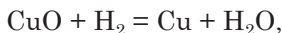
При прокаливании продуктов будет идти реакция:



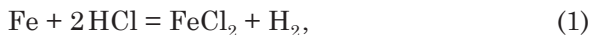
Таким образом, в конденсате присутствуют NH_4Cl , HCl и H_2O .

24. Уравнения реакций:

На нейтрализацию HCl пошло 1,6 г NaOH, что составляет 0,04 моль. Следовательно, $\nu(\text{HCl}) = 0,04$ моль. На образование HCl пошло по 0,02 моль H_2 и Cl_2 . С оксидом меди прореагировал избыток H_2 :



На образование воды пошло $1 - (0,06 + 0,02 + 0,02) = 0,9$ моль газов, из них 0,6 моль H_2 и 0,3 моль O_2 . Таким образом, состав смеси: $\text{Cl}_2 - 0,448$ л (2%), $\text{O}_2 - 6,72$ л (30%), $\text{H}_2 - 15,232$ л (68%).

25. Возможные реакции:

Пусть x моль – количество хлора, $(1 - x)$ моль – количество HCl в смеси. Тогда $71x$ г – масса хлора, а $36,5(1 - x)$ г – масса хлороводорода. Поскольку масса железных опилок при прокаливании в смеси хлора и хлороводорода увеличилась на 42,6 г, можно записать следующее соотношение:

$$71x + 36,5(1 - x) - (1 - x) = 42,6.$$

Отсюда $x = 0,2$ моль хлора (4,48 л), а хлороводорода было $1 - x = 0,8$ моль (17,92 л). Поскольку в избытке в смеси хлороводород (а не хлор), то реакция (3) не идет. Реально, конечно, какое-то количество FeCl_3 образуется, но в задачах, как правило, считают, что реакции идут количественно.

26. Исходя из условия задачи, можно прийти к выводу, что с кислотой реагируют оба металла, а со щелочью – один, т.е. один из металлов, образующих сплав, амфотерный.

1-й вариант решения. Следует определить понятие эквивалента химического элемента – это такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. 1120 мл соответствует 0,1 моль атомов

водорода. Таким образом, в 1,7 г сплава содержится 0,1 эквивалента амфотерного металла, а в 1,02 г – в сумме 0,1 эквивалента обоих металлов, т. е. $1,02/1,7 = 0,06$ эквивалента амфотерного металла и, соответственно, 0,04 эквивалента другого металла. Учитывая это, а также то, что металлы в сплаве содержатся в эквимольном соотношении, получаем, что валентности металлов относятся как 2:3, причем амфотерный металл – трехвалентный. В итоге приходим к уравнению $0,06x + 0,04y = 1,02$, где x и y – значения эквивалентов, или $3x + 2y = 51$, причем $3x = A(M1)$, $2y = A(M2)$, т. е. сумма атомных масс металлов равна 51. Из Периодической таблицы находим, что это алюминий и магний. Далее легко найти процентный состав сплава: 53% алюминия и 47% магния.

2-й вариант решения. Объем H_2 , выделяемого вторым металлом из кислоты $1120 \cdot 1,02/1,7 = 672$ (мл), следовательно, первый металл выделяет $1120 - 672 = 448$ (мл) H_2 .

Отношение валентностей $V_1(H_2)/V_2(H_2) = B_1/B_2 = 448/672 = 2:3$. Валентность определяется малым целым числом (1–3). Следовательно, валентности металлов равны 2 и 3. Отсюда объем водорода из кислоты, если количества металлов составляли по n моль, равен

$$(1 + 2/3) \cdot 22400n = 1120,$$

$$n = 0,02.$$

$$(A_1 + A_2) \cdot 0,02 = 1,02,$$

$$A_1 + A_2 = 51.$$

Далее, как в первом решении, с помощью Периодической таблицы определяем металлы (Al и Mg) и состав сплава.

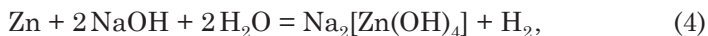
27. Из компонентов сплава с хлороводородной кислотой реагируют алюминий и цинк:



Исходя из закона Авогадро, рассчитаем количество H_2 , выделившегося при обработке 1 г сплава:

$$v_1(H_2) = V(H_2)/V_M = 0,843/22,414 = 0,03761 \text{ моль} = 37,61 \text{ ммоль}.$$

С гидроксидом натрия в растворе реагируют алюминий, цинк и кремний:





Полученное при этом количество H_2 (в расчете на 1 г сплава) составляет:

$$v_2(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 0,517}{22,414} = 0,04613 \text{ моль} = 46,13 \text{ ммоль}$$

Стехиометрические количества H_2 , получаемые при химическом растворении алюминия по реакциям (1) и (3), одинаковы. Равны также количества H_2 в реакциях (2) и (4) с участием цинка. На основании этого находим количество H_2 , выделяемое в реакции с кремнием, по разности:

$$\Delta v(\text{H}_2) = 46,13 - 37,61 = 8,52 \text{ ммоль.}$$

Согласно уравнению реакции (5) это количество водорода соответствует количеству кремния, равному

$$v(\text{Si}) = 8,52/2 = 4,26 \text{ ммоль.}$$

Отсюда вычисляем массу и массовую долю кремния (его атомная масса 28,09 г/моль) в сплаве:

$$m(\text{Si}) = n(\text{Si}) A(\text{Si}) = 4,26 \cdot 28,09 = 119,7 \text{ мг,}$$

$$\omega(\text{Si}) = m(\text{Si}) \cdot 100/m(\text{сплава}) = 119,7 \cdot 100/1000 = 11,97\%.$$

Нерастворимый остаток после обработки сплава кислотой содержит кремний и медь. Масса кремния в образце известна, по разности масс находим содержание меди (атомная масса 63,55 г/моль) в сплаве:

$$m(\text{Si} + \text{Cu}) = 170 \text{ мг,} \quad m(\text{Cu}) = 170 - 119,7 = 50,3 \text{ (мг).}$$

$$\omega(\text{Cu}) = m(\text{Cu}) \cdot 100/m(\text{сплава}) = 50,3 \cdot 100/1000 = 5,03\%.$$

Разность масс образца сплава и остатка при обработке кислотой дает массу прореагировавших алюминия и цинка:

$$m(\text{Al} + \text{Zn}) = 1000 - 170 = 830 \text{ (мг).}$$

Пусть масса алюминия составляет x мг, тогда масса цинка будет равна $(830 - x)$ мг. Исходя из стехиометрии уравнений реакций (1) и (2), выразим количества H_2 , соответствующие израсходованным металлам (атомная масса алюминия 26,98 г/моль, цинка 65,39 г/моль):

$$\text{в реакции (1): } v(\text{H}_2) = \frac{3x}{2A(\text{Al})} = \frac{3x}{2 \cdot 26,98} \text{ ммоль,}$$

$$\text{в реакции (2): } v(\text{H}_2) = \frac{830 - x}{A(\text{Zn})} = \frac{830 - x}{65,39} \text{ ммоль.}$$

Суммарное количество H_2 , полученное в реакциях (1) и (2), известно, значит можно записать равенство:

$$\frac{3x}{2 \cdot 26,98} + \frac{830 - x}{65,39} = 37,61,$$

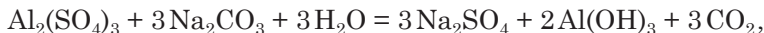
$$x = 618,2 \text{ мг.}$$

Таким образом, в 1000 мг сплава содержится 618,2 мг алюминия и $830 - 618,2 = 211,8$ (мг) цинка. Массовые доли алюминия и цинка в сплаве:

$$\omega(\text{Al}) = 618,2 \cdot 100/1000 = 61,82\%,$$

$$w(\text{Zn}) = 211,8 \cdot 100/1000 = 21,18\%.$$

28. Задача, хоть и проходила через гребенку рецензий Всесоюзной олимпиады школьников по химии (1981 г.), использует запретный «нечестный» прием: для расчетов необходимо написать экзотические уравнения реакций, происходивших при сливании растворов. К тому же уравнения сомнительные из-за образования в одном из них несуществующего соединения – весового гидроксида алюминия:



Если в исходном растворе содержалось x моль сульфата алюминия, то после реакции было получено $3x$ моль сульфата натрия, $2x$ моль $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $2x \cdot 78$ (г), при этом выделилось $3x$ моль CO_2 .

Соответственно, из u моль сульфата цинка получилось u моль сульфата натрия, выпало $0,5u$ моль или $0,5u \cdot 224$ (г) основного карбоната цинка и выделилось $0,5u$ моль CO_2 .

Всего было получено $448/22400 = 0,02$ (моль) CO_2 и выпало 1,9 г суммы осадков. Запишем алгебраическую систему уравнений:

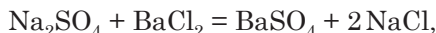
$$156x + 112y = 1,9,$$

$$3x + 0,5y = 0,02.$$

Решение системы дает $x = 0,005$ моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $y = 0,01$ моль ZnSO_4 .

Таким образом, 0,005 моль сульфата алюминия прореагировали с 0,015 моль карбоната натрия; 0,01 моль сульфата цинка – с 0,01 моль карбоната, т. е. в добавленном растворе соды содержалось 0,025 моль Na_2CO_3 , а объем этого раствора при концентрации 1 моль/л был равен 25 мл. В результате образовалось 0,025 моль сульфата натрия, которые содержались во всем объеме фильтрата.

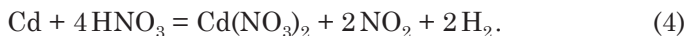
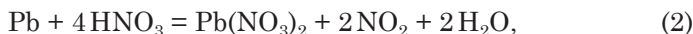
Из 14 мл пробы фильтрата было осаждено $2,33/233 = 0,01$ моль сульфата бария:



т.е. образовавшиеся 0,025 моль Na_2SO_4 содержались в $14 \cdot 0,025/0,01 = = 35$ мл раствора.

Если пренебречь объемом выпавших осадков и изменением объема раствора при смешении жидкостей, то суммарный объем фильтрата равен 35 мл, из которых 25 мл приходится на взятый объем раствора карбоната, а 10 мл – на объем исходного раствора смеси сульфатов.

29. При действии на сплав азотной кислоты протекают следующие реакции:



Из полученных соединений в осадок выпадает гидрат оксида олова(IV), который при прокаливании переходит в оксид SnO_2 .

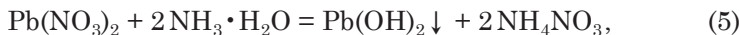
Исходя из эквивалентного соотношения, 1 моль Sn ($A = 118,71$) эквивалентен 1 моль SnO_2 ($M = 150,7$), рассчитываем массу олова в остатке:

$$m(\text{Sn}) = \frac{A(\text{Sn})m(\text{SnO}_2)}{M(\text{SnO}_2)} = \frac{118,7 \cdot 0,3265}{150,7} = 0,2571 \text{ (г)}.$$

Отсюда находим массовую долю олова в сплаве:

$$\omega(\text{Sn}) = \frac{0,2571 \cdot 100}{1,2860} = 19,99\% \approx 20\%.$$

При последующем действии водного аммиака (в избытке) на раствор, содержащий ионы Pb^{2+} , Bi^{3+} и Cd^{2+} , только кадмий дает растворимый аммиакат, который далее взаимодействует с сероводородом с образованием нерастворимого сульфида кадмия:



Таким образом, металл Б – кадмий. Расчет массовой доли кадмия в сплаве по массе сульфида кадмия выполняется аналогично расчету содержания олова по массе его оксида. Исходим из того, что 1 моль Cd ($A = 112,4$) соответствует 1 моль CdS ($M = 144,5$).

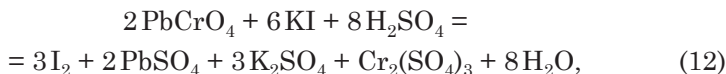
$$m(\text{Cd}) = \frac{A(\text{Cd})m(\text{CdS})}{M(\text{CdS})} = \frac{112,4 \cdot 0,6613}{144,5} = 0,5143 \text{ г,}$$

$$\omega(\text{Cd}) = \frac{0,5143 \cdot 100}{1,2860} = 39,99\% \approx 40\%.$$

При обработке раствором щелочи осадка, состоящего из гидроксидов свинца и висмута, полученных в реакциях (5) и (6), в раствор переходит только $\text{Pb}(\text{OH})_2$, который дает комплексную соль:



Таким образом, металл В – свинец. Последующий количественный анализ свинца в растворе основан на следующих реакциях:



Содержание свинца в сплаве рассчитываем по результатам титрования на основе закона эквивалентности:

$$v_{\text{экр}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = v_{\text{экр}}(\text{I}_2) = v_{\text{экр}}(\text{CrO}_4^{2-}) = V(\text{S}_2\text{O}_4^{2-})N(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}),$$

$$v_{\text{экр}}(\text{CrO}_4^{2-}) = 18,46 \times 10^{-3} \cdot 0,1512 = 2,79 \times 10^{-3} \text{ (моль).}$$

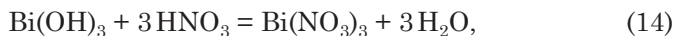
Согласно уравнению (12) 1 моль Pb^{2+} соответствует 1 моль иона CrO_4^{2-} , который принимает три электрона при окислении Cr^{III} до Cr^{IV} , т. е.

$$v(\text{Pb}^{2+}) = v(\text{CrO}_4^{2-}) = v_{\text{экр}}(\text{CrO}_4^{2-})/3 = 0,93 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Отсюда находим массовую долю свинца ($A = 207,2$) в сплаве:

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{0,93 \times 10^{-3} \cdot 207,2 \cdot 100}{1,2860} = 14,99\% \approx 15\%.$$

Оставшийся металл Γ – висмут. Для количественного анализа этого металла гидроксид висмута сначала растворяют в кислоте, а затем осаждают ионы Bi^{3+} фосфат-ионами:



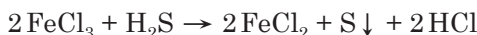
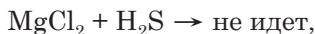
Массовую долю висмута в сплаве рассчитываем по массе осадка фосфата висмута, 1 моль Bi ($A = 209$) соответствует 1 моль BiPO_4 ($M = 304$):

$$m(\text{Bi}) = \frac{A(\text{Bi})m(\text{BiPO}_4)}{M(\text{BiPO}_4)} = \frac{209 \cdot 0,4675}{304} = 0,3214 \text{ (г)},$$

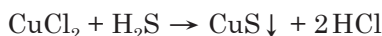
$$\omega(\text{Bi}) = \frac{0,3214 \cdot 100}{1,2860} = 25\%.$$

Таким образом, сплав состоит из 40% Cd , 20% Sn , 25% Bi , 15% Pb .

30. При пропускании сероводорода в раствор смеси хлоридов магния (a моль), железа(III) (b моль) и меди(II) ($1 - a - b$ моль):



(масса осадка $32b/2 = 16b$),

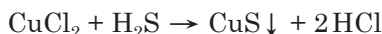
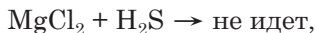


(масса осадка $96 - 96a - 96b$).

Общая масса осадка: $96 - 96a - 80b$ (г).

$$\frac{96 + 8b - 38a}{96 - 96a - 80b} = 2,51. \quad (1)$$

При добавлении сероводорода к смеси хлоридов магния (a моль), железа(II) ($(162,5/127)b = 1,28b$ моль) и меди(II) ($1 - a - b$ моль):



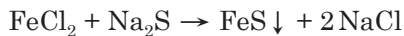
(масса осадка $96 - 96a - 96b$).

Общая масса осадка: $96 - 96a - 96b$ (г).

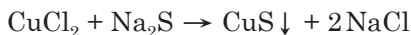
При добавлении сульфида натрия:



(масса осадка $58a$);



(масса осадка $1,28b \cdot 88$);



(масса осадка $96 - 96a - 96b$).

Общая масса осадка: $96 - 38a + 16,6b$ (г).

$$\frac{96 - 38a + 16,6b}{96 - 96a - 96b} = 3,36. \quad (2)$$

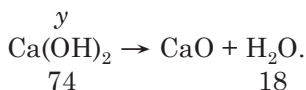
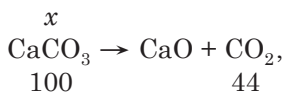
Решив систему уравнений (1) и (2), получим $a = 0,2$ моль MgCl_2 , $b = 0,5$ моль FeCl_2 , $c = 0,3$ моль CuCl_2 . Находим состав смеси:

$$\omega(\text{MgCl}_2) = \frac{0,2 \cdot 95 \cdot 100}{0,2 \cdot 95 + 0,5 \cdot 162,5 + 0,3 \cdot 135} = \frac{19 \cdot 100}{140,75} = 13,50\%,$$

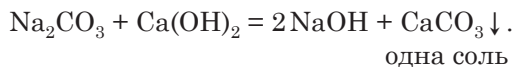
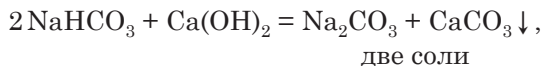
$$\omega(\text{FeCl}_3) = \frac{0,5 \cdot 162,5 \cdot 100}{140,75} = \frac{81,25 \cdot 100}{140,75} = 57,72\%,$$

$$\omega(\text{CuCl}_2) = 100 - 13,50 - 57,72 = 28,78\%.$$

31. Термическое разложение:



Пусть x – число моль карбоната кальция в смеси, y – число моль гидроксида кальция в смеси. Тогда $100x + 74y = 31,1$.



Поскольку по условию задачи при добавлении одного из компонентов исходной смеси к полученному после реакции со щелочью раствору образовалось две соли ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$), то в растворе находился продукт реакции – NaHCO_3 . Отсюда

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = m(\text{NaHCO}_3)/m(\text{раствора}),$$

$$0,1655 = \frac{84x}{90 + 44x + 18y}.$$

Получили систему уравнений:

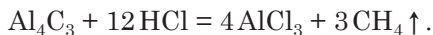
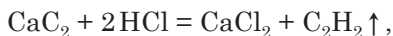
$$\begin{cases} 100x + 74y = 31,1, \\ 84x = 0,1655(90 + 44x + 18y), \end{cases}$$

решая которую, находим: $x = 0,2$ (моль), $y = 0,15$ (моль).

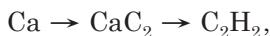
Карбоната кальция в смеси $100 \cdot 0,2 = 20$ (г) или 64,3%, гидроксида кальция $74 \cdot 0,15 = 11,1$ (г) или 35,7%.

32. Даже если бы весь газ (11,2 л) состоял из C_2H_2 , в нем было бы только 12 г С, следовательно, углерод в избытке.

Происходящие реакции:



Стехиометрические схемы:



Выделилось x моль CH_4 и $(0,5 - x)$ моль C_2H_2 , которые образовались из $(1/3)x$ моль Al_4C_3 и $(0,5 - x)$ моль CaC_2 , соответственно. Эти количества карбидов получены из $(4/3)x$ моль Al и $(0,5 - x)$ моль Ca соответственно. Отсюда:

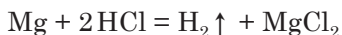
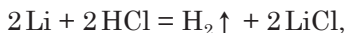
$$(4/3)x \cdot 27 + (0,5 - x) \cdot 40 = 18,8,$$

$$36x + 20 - 40x = 18,8,$$

$$x = 0,3 \text{ (моль)}.$$

Таким образом, исходная смесь содержала 0,4 моль Al (10,8 г) и 0,2 моль Ca (8 г).

33. Обозначим массу лития в сплаве через x , а магния – через y . Из уравнений реакций

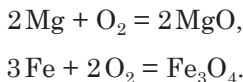


видно, что при взаимодействии с кислотой 7 г лития выделяется 1 г водорода, а значит, на 1 г лития выделяется $1/7$ г водорода. Точно так же на 1 г магния выделяется $2/24 = 1/12$ г водорода. Получаем два уравнения:

$$\begin{aligned}x + y &= 100\%, \\x/7 + y/12 &= 0,1(x + y),\end{aligned}$$

решая которые находим, что содержание лития в сплаве равно 28%.

34. В кислороде оба металла сгорают однозначно:



Пусть магния было x моль, железа y моль, тогда масса смеси

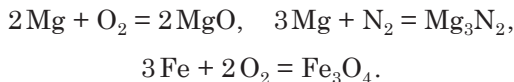
$$24x + 56y = 6,24/2 = 3,12,$$

масса продукта сгорания

$$40x + (232/3)y = 4,72.$$

Решая систему уравнений, находим $x = 0,06$ моль магния, $y = 0,03$ моль железа.

А вот при горении в воздухе магний частично реагирует с азотом, образуя нитрид магния:



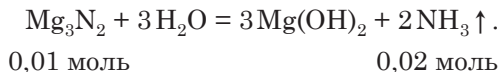
Пусть с азотом прореагировало z моль магния, а с кислородом $(0,06 - z)$ моль магния; тогда массу продуктов сгорания можно выразить следующим образом:

$$4,52 = (0,06 - z) \cdot 40 + (z/3) \cdot 100 + (232/3) \cdot 0,03,$$

$$\begin{array}{ccc} \text{MgO} & \text{Mg}_3\text{N}_2 & \text{Fe}_3\text{O}_4 \end{array}$$

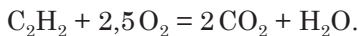
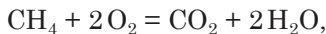
отсюда $z = 0,03$ моль.

Из 0,03 моль магния образуется 0,01 моль нитрида магния, из которого под действием воды выделяется 0,02 моль аммиака:



Объем аммиака $V = 0,02$ моль $\cdot 22,4$ л/моль = 0,448 л (н.у.).

35. При сгорании происходят процессы:

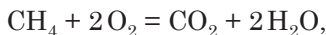


Соотношение объемов $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, а в случае ацетиленa – $\text{C}_2\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:2$, т. е. на каждый 1 моль ацетиленa приходится 1 моль избытка углекислого газа. Объем продуктов превышает объем исходной смеси на $32 - 20 = 12$ мл, значит, и ацетиленa было 12 мл, а метана – 8 мл, что составляет 60% и 40% соответственно.

36. Масса 1 моль смеси $1,715 \cdot 22,4/2 = 19,208$ г/моль. Пусть в смеси x моль% водорода, y моль% метана и $(100 - x - y)$ моль% CO. Тогда для плотности получим уравнение:

$$2x/100 + 16y/100 + 28(100 - x - y) = 19,208.$$

Сгорание происходит в соответствии с уравнениями:

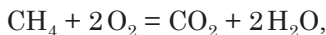


Для 4 объемов смеси необходимо $0,20 \cdot 19 = 3,8$ объема кислорода или 0,95 моль на 1 моль смеси; для $x/100$ моль водорода – $x/(2 \cdot 100)$ моль кислорода. Аналогично, $2y/100$ и $(100 - x - y)/(2 \cdot 100)$ моль кислорода для метана и оксида углерода, соответственно. Отсюда второе уравнение:

$$\frac{x}{100} \cdot 2 + \frac{y}{100} \cdot 16 + \frac{100 - x - y}{100} \cdot 28 = 19,208.$$

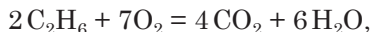
Решив уравнение, найдем состав смеси: $y = 30\%$ метана, $x = 20\%$ водорода, остаток – 50% оксида углерода(II).

37. Обозначим объем метана через x мл, тогда объем этана в смеси составит $(25 - x)$ мл. Найдем количество кислорода, пошедшего на сжигание этих газов, а также количество полученного CO_2 .



1 мл CH_4 взаимодействует с 2 мл O_2 , образуя 1 мл CO_2 ,

x мл CH_4 — 2 мл O_2 — x мл CO_2 .



2 мл C_2H_6 взаимодействует с 7 мл O_2 , образуя 4 мл CO_2 ,

$(25 - x)$ мл C_2H_6 — $7(25 - x)/2$ мл O_2 — $4(25 - x)/2$ мл CO_2 .

Таким образом, при сгорании 25 мл смеси израсходовано всего кислорода:

$$2x + 7(25 - x)/2 = (175 - 3x)/2 \text{ (мл)},$$

а осталось:

$$95 - (175 - 3x)/2 = (15 + 3x)/2 \text{ (мл)}.$$

При этом углекислого газа образовалось:

$$x + 4(25 - x)/2 = (50 - x) \text{ (мл)}.$$

60 мл получается из $(50 - x)$ мл CO_2 и $(15 + 3x)/2$ мл O_2 .

$$(15 + 3x)/2 + 50 - x = 60,$$

$$x = 5.$$

Таким образом, в смеси было 5 мл или 20% метана, и 20 мл или 80% этана.

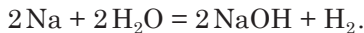
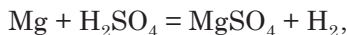
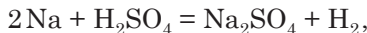
38. Рассчитаем среднюю молекулярную массу эфира: $36/(10,8/18) = 60$. Из простых эфиров только диметиловый имеет молекулярную массу, меньшую 60 (46).

Таким образом, один из спиртов – метиловый. Теперь обозначим молекулярную массу углеводородного радикала второго спирта через x . Тогда, исходя из молярных соотношений и средней молекулярной массы, получаем:

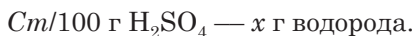
$$46 + (25 + 16 + x) + (x + 16 + x) = 60 \cdot 3,$$

откуда $x = 29$, что соответствует этильному радикалу. Следовательно, для получения эфиров использовались этиловый и метиловый спирты.

39. Пусть масса раствора серной кислоты m г. Тогда, по условию, выделилось $0,05m$ г водорода. При растворении сплава в серной кислоте происходят реакции:



Если концентрация раствора серной кислоты C , то в растворе содержалось $Cm/100$ г H_2SO_4 и $(100 - C)m/100$ г H_2O .



$$x = Cm/4900 \text{ (г) } H_2.$$

$2 \cdot 18 \text{ г } H_2O$ дают 2 г водорода,

$m(100 - C)/100 \text{ г } H_2O$ — $y \text{ г}$ водорода.

$$y = m(100 - C)/1800 \text{ (г) } H_2.$$

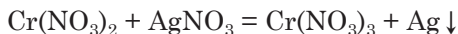
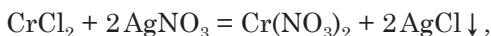
Тогда $x + y = 0,05m$ или

$$\frac{C}{49} + \frac{100 - C}{18} = 5,$$

$$31C = 490,$$

$$C = 15,8\%.$$

40. Уравнения реакций:



или в сумме



Аналогично



Предположим, что в смеси было $x \text{ г } CrCl_2$ и $(13,95 - x) \text{ г } CrBr_2$. Считаем реакции протекающими количественно:

$123 \text{ г } CrCl_2$ образуют 395 г осадка $AgCl$ и Ag ,
 $x \text{ г } CrCl_2$ — $(395/123)x \text{ г}$ осадка $AgCl$ и Ag .

$212 \text{ г } CrBr_2$ образуют 484 г осадка $AgBr$ и Ag ,
 $(13,95 - x) \text{ г}$ — $(484/212)x \text{ г}$ осадка $AgBr$ и Ag .

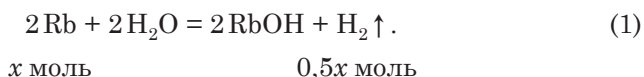
Составим уравнение:

$$(395/123)x + (484/212)(13,95 - x) = 32,99,$$

$$\text{откуда } x = 1,23.$$

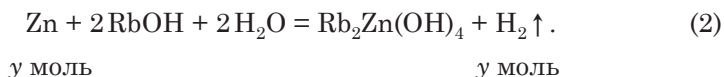
Итак, в смеси было $1,23 \text{ г } CrCl_2$ ($0,01 \text{ моль}$) и $12,72 \text{ г } CrBr_2$ ($0,06 \text{ моль}$).

41. При реакции рубидия с водой выделяется водород и образуется раствор щелочи:



Предположим, инерция мышления не позволяет нам вспомнить, что такой раствор реагирует с цинком, тогда путем элементарных расчетов получаем состав смеси: 85,5% Rb, 14,5% Zn ... и получаем свои 4 балла из 10 возможных за верное решение.

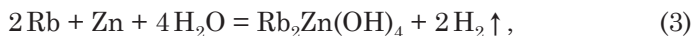
На самом деле цинк растворяется в растворе щелочи:



Количество реагирующего цинка определяется количеством гидроксида рубидия, т. е. металлического рубидия в исходной смеси. Цинк прореагирует полностью, если $y \leq 2x$. При этом условии состав сплава может быть рассчитан решением системы уравнений:

$$\begin{cases}
 85,5x + 65y = 10, \\
 0,5x + y = 1,12/22,4 = 0,05,
 \end{cases}$$

Получается $x = 0,127$ и $y = -0,0135$, т. е. в смеси отрицательное количество цинка, и вариант с полным растворением цинка не подходит. Следовательно, $y > 2x$. Для определения состава сплава запишем формальное суммарное уравнение реакции:



при этом, как мы уже выяснили, весь RbOH расходуется на реакцию с цинком и водой. В соответствии с этим уравнением

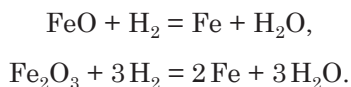
$2 \cdot 85,5 \text{ г Rb}$ и 65 г Zn выделяют $44,8 \text{ л H}_2$,

$x_1 \text{ г Rb}$ и $y_1 \text{ г Zn}$ — $1,12 \text{ л H}_2$,

откуда $x = 4,275 \text{ г Rb}$ и $1,625 \text{ г Zn}$ или в сумме $5,9 \text{ г}$, остальное количество ($4,1 \text{ г}$) приходится на цинк, оставшийся после реакции (2).

Итак, состав в сплаве 42,5% рубидия и 57,25% цинка.

42. При восстановлении оксидов железа водородом идут два параллельных процесса:



Если обозначить количество г-атомов железа в смеси через x , а количество моль оксидов железа(II) и (III) соответственно через y и z , то можно составить систему алгебраических уравнений.

Масса смеси:

$$56x + 72y + 160z = 4,72.$$

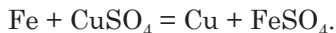
Общее количество железа после восстановления:

$$56x + 56y + 112z = 3,92 \quad \text{или} \quad x + y + 2z = 0,007.$$

Количество полученной воды:

$$18y + 54z = 0,90 \quad \text{или} \quad y + 3z = 0,05.$$

На первый взгляд, теперь ничего не стоит определить состав смеси. Однако эту систему уравнений нельзя решить, ведь второе и третье уравнения математически однородны, а химически они описывают один и тот же процесс. Поэтому для определения состава смеси придется составить еще одно алгебраическое уравнение, исходя из процессов, которые происходят при обработке смеси раствором соли меди.

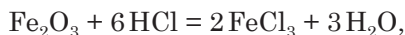
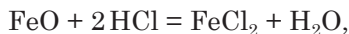
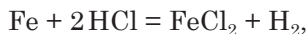


Легко увидеть, что увеличение массы смеси после реакции прямо пропорционально количеству металлического железа (оксиды железа с раствором сульфата меди не реагируют). Каждые 56 г железа замещаются на 64 г меди – масса увеличивается на 8 г. Отсюда можно получить еще одно алгебраическое уравнение:

$$8x = 4,96 - 4,72 = 0,24.$$

Сразу находим значение $x = 0,03$. Значит, в смеси содержалось $56 \cdot 0,03 = 1,68$ г металлического железа. Теперь из предыдущих уравнений легко вычислить количество оксида железа(II) ($y = 0,02$ моль, $72 \cdot 0,02 = 1,44$ г) и оксида железа(III) ($z = 0,01$ моль, $160 \cdot 0,01 = 1,60$ г).

Дальше при решении задачи очень хочется воспользоваться обычным методом – написать уравнения реакций каждого из компонентов смеси с соляной кислотой:

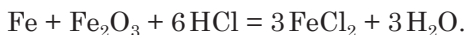


потом провести вычисления по этим уравнениям, найти количество выделившегося водорода (0,03 моль, т. е. 672 мл) и израсходованной

соляной кислоты (0,16 моль, которые содержатся в 80 г, или 77,7 мл 7,3%-ного раствора).

И, наконец, написать... неправильный ответ! На самом деле и водорода выделится меньше, и соляной кислоты тоже израсходуется меньше.

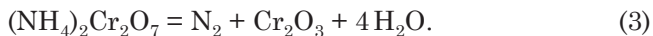
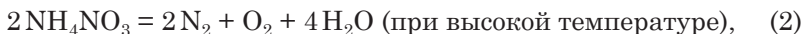
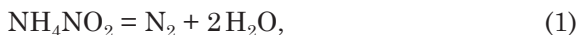
Дело в том, что производные трехвалентного железа легко восстанавливаются в соли двухвалентного железа металлическим железом или водородом «в момент выделения». А металлического железа, как мы уже подсчитали, в смеси достаточно.



Если учесть этот процесс, то окажется, что из 0,03 г-атомов железа одна треть (0,01 г-атома) пойдет на восстановление оксида железа(III) (его в смеси было 0,01 моль). А вот остальное железо вытеснит водород из кислоты.

Теперь не составит большого труда вычислить количество выделяющегося водорода (0,02 моль, т. е. 448 мл) и общий расход соляной кислоты (0,14 моль HCl, которые содержатся в 70 г, или 67,9 мл 7,3%-ного раствора).

43. Реакции разложения:



Поскольку единственное твердое вещество, остающееся после прокаливании, это оксид хрома(III), то можно посчитать, сколько бихромата аммония было в исходной смеси и сколько азота из него получилось:

Из 232 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ получается 152 г Cr_2O_3 и 22,4 л N_2 ,

из x г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 15,2 г Cr_2O_3 и y л N_2 .

Откуда $x = 23,2$ г, $y = 2,24$ л.

Приводим задачу к стандартной «задаче на смеси»: вычитаем из общей массы исходной смеси массу бихромата, получаем суммарную массу нитрита и нитрата $54 - 23,2 = 30,3$ г. А объем выделившихся при разложении этих двух веществ газов (без воды, т. к. условия нормальные): $11,2 - 2,24 = 8,96$ л.

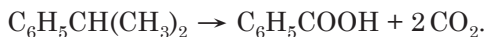
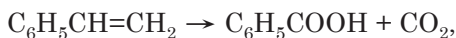
Решаем эту стандартную задачу. Пусть нитрита n г, тогда нитрата — $(30,3 - n)$ г. По реакции (1) получится $22,4n/54$ л азота. По реакции (2)

получится $44,8(30,3 - n)/160$ л N_2 + $22,4(30,3 - n)/160$ л O_2 . В сумме получаем

$$44,8(30,3 - n)/160 + 22,4(30,3 - n)/160 = 8,96,$$

откуда $n = 9$ (г) NH_4NO_2 , $(30,3 - n) = 21,3$ (г) NH_4NO_3 .

44. Пусть в смеси x моль стирола и y моль изопропилбензола. 6,72 л углекислого газа составляют 0,3 моль, 24,4 г бензойной кислоты — 0,2 моль. Реакции окисления:

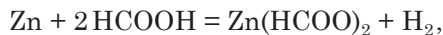


Поскольку бензол не окисляется в этих условиях, получим:

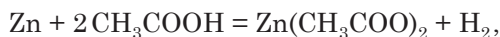
$$x + 2y = 0,3, \quad x + y = 0,2, \quad x = y = 0,1.$$

Итак, в смеси 10,4 г стирола, 12,0 г изопропилбензола и 15,6 г бензола.

45. Первый способ.



$$2 \cdot 46 \text{ г} \qquad \qquad \qquad 22,4 \text{ л}$$



$$2 \cdot 60 \text{ г} \qquad \qquad \qquad 2 \text{ г}$$



Обозначим массу муравьиной кислоты через x г, тогда масса уксусной кислоты составит $(3,32 - x)$ г. После реакции в смеси было 112 мл этана и 560 мл непрореагировавшего водорода ($672 - 112 = 560$). В результате взаимодействия цинка с кислотами выделилось $560 + 112 = 672$ (мл) H_2 . Как видно из уравнений реакций,

из $2 \cdot 46$ г $HCOOH$ образуется 22400 мл H_2 ,

из x г $HCOOH$ — y мл H_2 ,

$$y = 5600x/23 \text{ (мл)}.$$

из $2 \cdot 60$ г CH_3COOH образуется 22400 мл H_2 ,

из $(3,32 - x)$ г CH_3COOH — y_1 мл H_2 ,

$$y_1 = 560(3,32 - x)/3 \text{ (мл)}.$$

$$5600x/23 + 560(3,32 - x)/3 = 672,$$

$$x = 0,92.$$

Масса HCOOH составляет 0,92 г, масса CH_3COOH : $3,32 - 0,92 = 2,4$ (г). Масса раствора $3,32 + 16,68 = 20$ (г). Таким образом, массовая доля HCOOH составляет $0,92/20 = 0,046$ или 4,6%, массовая доля CH_3COOH : $2,4/20 = 0,12$ или 12%.

Второй способ.

Обозначим массу муравьиной кислоты через x г, уксусной – через y г. Тогда можно записать: $x + y = 3,32$.

Определим массу водорода, полученного в результате реакций:

$2 \cdot 46$ г HCOOH образуют 2 г H_2 ,

x г HCOOH — x_1 г H_2 ,

$$x_1 = x/46 \text{ (г)}.$$

$2 \cdot 60$ г CH_3COOH образуют 2 г H_2 ,

y г CH_3COOH — y_1 г H_2 ,

$$y_1 = y/60 \text{ (г)}.$$

Из 112 мл этилена и 112 мл водорода образуется 112 мл этана, т. е. в смеси газов содержится 112 мл этана и избыток водорода: $672 - 112 = 560$ (мл). Поскольку на образование 112 мл этана израсходовано 112 мл водорода, то его первоначальный объем $560 + 112 = 672$ (мл). Определим количество выделившегося водорода:

22400 мл H_2 — 2 г (или 1 моль),

672 мл H_2 — x_2 г (или x_3 моль),

$$x_2 = 0,06 \text{ г},$$

$$x_3 = 672/22400 = 0,03 \text{ (моль)}.$$

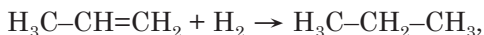
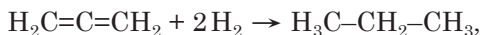
Суммируем уравнения: $x/46 + y/60 = 0,06$. Решаем систему уравнений:

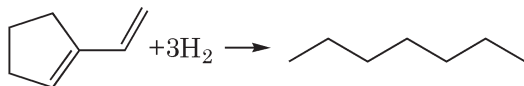
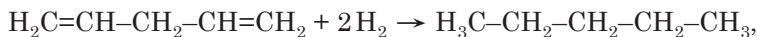
$$\begin{cases} x + y = 3,32, \\ x/46 + y/60 = 0,06, \end{cases}$$

$$x = 0,92 \text{ г}, \quad y = 2,4 \text{ г}.$$

Массовая доля HCOOH : $0,92/20 = 0,046$ или 4,6%, массовая доля CH_3COOH : $2,4/20 = 0,12$ или 12%.

46. Реакции гидрирования (цикл размыкается тоже, поскольку гидрирование «исчерпывающее»):





Пусть в смеси было a моль пропадиена, b моль пропена, c моль пентадиена, d моль винилциклопентена. Тогда количество водорода для полного гидрирования: $2a + b + 2c + 3d$. По реакциям сжигания количество образующегося CO_2 составляет $3a + 3b + 5c + 7d$.

Согласно условию,

$$2a + b + 2c + 3d = 0,5(3a + 3b + 5c + 7d)$$

$$\text{или } 0,5a = 0,5b + 0,5c + 0,5d$$

$$\text{или } a = b + c + d,$$

т. е. количество a равно количеству остальных компонентов смеси или 50 моль%.

47. Примем за n среднее количество атомов углерода в молекуле «усредненного» углеводорода, тогда $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 14n + 2$, $M(\text{CO}_2) = 44n$.

Значение n зависит от соотношения масс составляющих смесь углеводородов:

$$\frac{14n + 2}{44n} = \frac{2,72}{8,36},$$

откуда $n = 6,33$, т. е. углеводороды – либо $\text{C}_5 + \text{C}_7$, либо $\text{C}_6 + \text{C}_8$. В смеси было 26,5% C_5H_{12} и 73% C_7H_{16} или 79% C_6H_{14} и 21% C_8H_{18} .

48. Строго говоря, задача не является задачей «на смеси». Но, поскольку расчеты все равно параллельные, мы поместили ее в этот раздел.

а) Реакция с соляной кислотой:

$$1,52 - 0,56 = 0,96 \text{ г металла прореагировало,}$$

$$\text{образовалось } 0,896 \text{ л } \text{H}_2.$$

$$\text{Атомная масса металла } M = 11,2 \cdot 0,96 / 0,896n = 12n \text{ г.}$$

Возможные решения:

атомная масса	валентность	элемент
12	I	C – не подходит,
24	II	Mg,
36	III	Cl – не подходит,



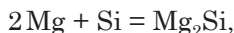
б) Реакция со щелочью: $1,52 - 0,56 = 0,56$ (г), элементы выделили 0,896 л H_2 . Атомная масса элемента: $M = 11,2 \cdot 0,56 / 0,896n = 7n$ (г).

Возможные решения:

атомная масса	валентность	элемент
7	I	Li – не подходит,
14	II	N – не подходит,
21	III	Ne – не подходит,
28	IV	Si.

Реакция: $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$.

в) Взаимодействие элементов друг с другом:



$$0,96 \text{ г Mg} + 0,56 \text{ г Si} = 1,52 \text{ г силицида Mg}_x\text{Si}_y.$$

Массовые доли:

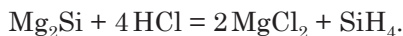
$$\omega(\text{Mg}) = 0,96/1,52 = 0,63,$$

$$\omega(\text{Si}) = 0,56/1,52 = 0,37,$$

$$x:y = 0,63/24 : 0,37/28 = 2 : 1,$$

что подтверждает формулу силицида магния Mg_2Si .

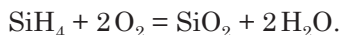
г) Реакция силицида с кислотой:



0,02 моль

0,02 моль.

д) Реакция силана с кислородом:



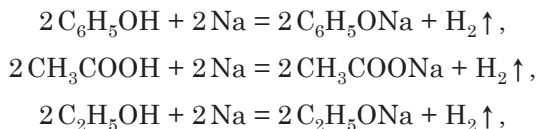
Кислорода было 1 литр или 0,0446 моль. Расход кислорода в реакции составил 0,04 моль, т.е. после осталось 0,0046 моль O_2 . Принимаем, что температура неизменна и сопоставляем давление в сосуде до и после реакции: $P_2 = (0,0046/0,04)P_1$, что соответствует 0,1 P_1 .

49. Пример перекрестных вычислений – несколько задач на смеси, объединенных в одну.

Пусть в смеси было a моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, b моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, c моль CH_3COOH и d моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Тогда масса исходной смеси, выраженная через мольные величины, равна

$$93,12a + 94,11b + 60,05c + 46,05d = 9,21. \quad (1)$$

С металлическим натрием реагируют фенол, уксусная кислота и этанол:



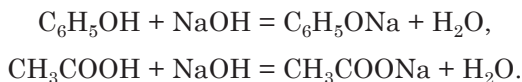
выделяя соответственно $0,5b$, $0,5c$ и $0,5d$ моль водорода. По условию, при реакции с натрием выделилось $1,568$ л или $0,07$ моль водорода, откуда следует второе алгебраическое уравнение:

$$0,5b + 0,5c + 0,5d = 0,07 \quad \text{или} \quad b + c + d = 0,14. \quad (2)$$

При действии бромной воды выпали осадки трибромфенола и триброманилина, масса которых, выраженная в мольных величинах, дает третье алгебраическое уравнение:

$$329,8a + 330,8b = 9,90. \quad (3)$$

С водным раствором щелочи реагируют фенол и уксусная кислота:



В реакцию вступило $17,86 \cdot 1,12 \cdot 0,112 = 2,24$ г ($0,04$ моль) KOH, что дает четвертое алгебраическое уравнение:

$$b + c = 0,04. \quad (4)$$

Решая систему уравнений (1)–(4), получаем $a = 0,02$.

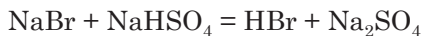
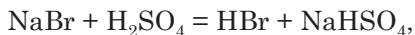
Таким образом, в смеси – $0,941$ г анилина ($10,2\%$),

$b = 0,01$ – в смеси $1,862$ г фенола ($20,2\%$),

$c = 0,03$ – в смеси $1,801$ г уксусной кислоты ($19,6\%$) и

$d = 0,1$ – в смеси $4,60$ г этанола ($49,9\%$).

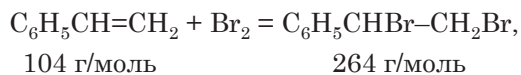
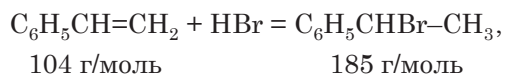
50. Пример неоднозначного решения, в котором ответ никак не согласуется с каким-либо одним вариантом. А все потому, что при взаимодействии бромида натрия с серной кислотой наряду с основными реакциями:



протекает также реакция



Со стиролом реагируют HBr и Br₂:



$$x + y = 18,73,$$

$$x/185 + y/264 = 10,21/104.$$

Решая систему уравнений, получаем $x = 16,83$ (г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{CH}_3$,
 $y = 1,9$ г $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$.

Раздел II

Алгоритмы решения качественных задач

1. Ключи-подсказки к решению

1.1. Рассуждения о «ключиках», или почему задачи называются «качественными»

В первом разделе рассмотрены способы формализации решений задач, в которых химические проблемы являются вторичными, вытекающими из расчетов.

Во втором разделе попытаемся сделать все наоборот: химическая составляющая является первичной, т.е. логика решения задачи состоит в химических рассуждениях; а расчеты (если они есть) – вторичными, уточняющими. Пусть даже результат расчета является ключиком к качественной задаче, от этого ее логика не становится менее «качественной», и такая задача попадет во второй раздел.

Такая классификация в большой степени условна, поскольку степень важности той или иной составляющей в логике решения задачи – наши умозрительные заключения, которые, однако, по причинам некоторого опыта в подобных вопросах могут претендовать на относительную истину.

Т.е. «качественными» давайте называть не только задачи, в которых нет ни одной цифры, но и задачи, в которых цифры есть, но ключевым моментом являются химические явления, превращения; без знания химии такую задачу решить невозможно.

Хорошо составленная задача, предназначенная для олимпиад школьников по химии, не должна требовать от решающего знаний, выходящих за школьную программу в широком смысле этого термина (т.е. плюс факультативы, учебные пособия для школьников и пр. – а не только школьный учебник от сих до сих). Но, если при приложении

школьных знаний школьник получает в итоге формулу вещества, которого знать не может, и от него не требуется написать промышленный синтез этого вещества, то такой вид задач в олимпиадах вполне приемлем. Например, задача, которую не решить без знания химии диазометана, не имеет права на существование. Но задача, в которой расчетами получается CH_2N_2 и нужно нарисовать его структурную формулу – имеет.

Другой вид задач – это те, в условии которых содержится полное описание неизвестного школьнику вещества или процесса с необходимыми приложениями; а решающему предлагается на основании *школьной* (не путать с ограниченной) логики сделать какой-либо вывод, качественный или количественный. Такие задачи ровно так же не требуют ничего, кроме школьных знаний и логического мышления.

О «ключиках». Непременная часть хорошо составленной олимпиадной задачи. Не примитив, когда школьник радуется фразе «выделился газ с запахом тухлых яиц», но грамотная подсказка, с которой начинается раскручивание логического решения.

Как правило, в олимпиадных задачах используется несколько ключей решения – просто потому, что задача высокой сложности обычно раскручивается с разных концов.

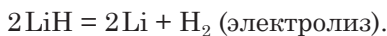
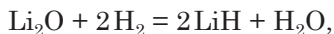
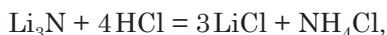
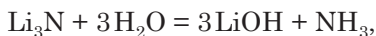
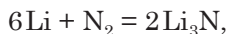
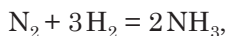
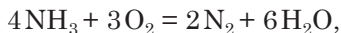
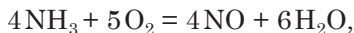
Пример. Бесцветный газ А, имеющий резкий запах, горит в кислороде с образованием распространенного в природе газа Б, но в зависимости от условий может дать газ Х. Б образует с водородом вещество А и при обычных условиях с активным металлом М дает только одно твердое вещество В, легко разлагающееся водой с образованием А и Г. Если вместо воды взять раствор HCl , то получается вещество Д и хлорид металла М. Твердое белое вещество Г разлагается при нагревании, теряет на 1 моль Г 0,5 моль воды и переходит в вещество Е, которое реагирует с водородом, образуя воду и твердое вещество Ж; при электролизе расплава 1 моль вещества Ж на аноде выделяется 11,2 л (н.у.) водорода. Какие вещества упомянуты в задаче? Напишите уравнения их превращений.

Решение.

Где же «ключик»? Внимательно читаем, и видим (в первой части такая задачка была), что 11,2 л водорода (0,5 моль из 1 моль расплава) выделяется на аноде. Значит, Ж – гидрид одновалентного металла.

Дальше просто: если Ж – LiH , то Е – Li_2O , образующееся при разложении $\text{Г} = \text{LiOH}$ (гидроксиды других щелочных металлов не разложить так просто); понятно тогда, что $\text{М} = \text{Li}$. Соединение лития,

легко разлагающееся водой и при этом не являющееся гидридом – это нитрид, который, по аналогии с оксидом, образуется взаимодействием лития с азотом. Азот, как известно, образуется при сжигании аммиака; сжигание с катализатором дает NO. Т.о., X – NO, А – NH₃, Б – N₂, В – Li₃N, Г – LiOH, Д – NH₄Cl. Эти вещества удовлетворяют химическим превращениям, описанным в условии:



1.2. Органолептические свойства, идентификация по цвету и запаху, аналитические качественные определения.

Ключик, содержащий идентификацию по цвету и запаху, – это для эрудитов. Далеко не всегда красный цвет означает медь, а черный – уголь или диоксид марганца. Поэтому почти всегда авторы задач не оставляют решателя наедине с богатым выбором принадлежности «резкого запаха» или «фиолетовой соли», а прилагают оный ключ как дополнительный, резко сужающий круг вариантов ответа...

Пример. Коричневый порошок, выпадающий при разбавлении водой раствора соли свинца, применили для восстановления замещенных кетонов сложного строения в соответствующие спирты. Реакция проходила следующим образом: кетон (1) превратили стандартными методами в гидразон; коричневый порошок энергично взболтали с водой, и туда прикапали полученный гидразон. Произошла бурная реакция, в результате которой органический слой содержал спирт (2) – с выходом 30–80%, причем, чем больше объем заместителей вокруг карбонильной группы исходного кетона, тем выше выход спирта. Альтернативный продукт (3) представляет собой соединение, содержащее азот, примерно удвоенной молярной массы исходного кетона. Если делать наоборот – водную

суспензию порошка добавлять в гидразон кетона, то образуется только продукт (3). Анализ коричневого порошка показал, что это соединение

- содержит свинец,
- чернеет, а затем краснеет при прокаливании до 400°C
- раствор исходной соли свинца получается при кипячении этого красного порошка в концентрированной (“ледяной”) уксусной кислоте,
- чернеет при длительном хранении в закрытой банке, после чего его реакционная способность снижается, а в продуктах можно найти только (3).

Предложите и обоснуйте схему описанных превращений.

Решение.

Задача, помимо всего прочего, еще и тестирует инерцию мышления. Простодушный решатель может поинтересоваться состоянием составителя при написании данной задачи – ну какое же это соединение свинца проявляет такие мощные восстановительные свойства? Чуть подумавши, непременно опознает сурик в красном порошке (ключик!), дающем соль при кипячении с уксусом. Напрашивается классическое диспропорционирование:

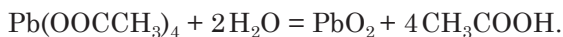


Хотя, конечно, ясности в вопросе сущности «восстановителя» больше не стало. Наоборот, понятно, что без PbO_2 в каком-нибудь виде не обошлось – явно это он разлагается при нагревании:



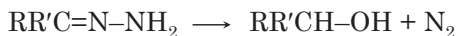
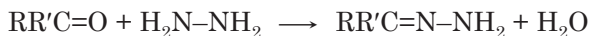
Дальше уже требуется применить логику и констатировать, что коричневый и черный порошок – это один и тот же диоксид свинца, выше валентностей у свинца не существует. Значит, и коричневая форма, как следует из условия, активная, черная – неактивная (это фабричный PbO_2 , который хранится в банке на полке). Ничего сложного, особенных знаний химии свинца пока не требуется.

Из чего образовался осадок диоксида свинца при разбавлении водой раствора исходной соли свинца? Очевидно, из тетраацетата свинца, а то, что «раствор» – не обязательно водный (а, к примеру, в конц. уксусной кислоте), это мы уже проходили в первом разделе:



Подходим к объяснению необъяснимой восстановительной способности диоксида свинца. В результате внимательного прочтения усло-

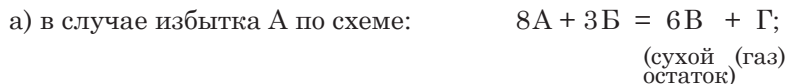
вия видим, что описано восстановление вовсе не карбонильной группы в спиртовую, а гидразона в спирт, а это не одно и то же!



Ведь во втором случае выделяется азот – некуда ему больше деваться! Можно легко сообразить, что описанная реакция только по отношению к пресловутому углероду – восстановительная, а в сумме это типичное окисление азота гидразона в молекулярный азот ($-4e$), при котором пара электронов (явно по недосмотру) присваивается углеродом ($+2e$), а суммарный переход электронов все равно будет к сильнейшему окислителю по имени диоксид свинца, т.е. последнее уравнение описывает типичную реакцию окисления (азота).

Задачи

1. Два газа А и Б с резким запахом, в зависимости от условий, реагируют между собой по-разному:



Белое вещество В обратимо разлагается при нагревании, образуя А и Д. Плотность Г составляет 1,25 г/л (н.у.). Расшифруйте перечисленные вещества.

2. Разбираясь на полках в лаборатории, химики обнаружили белое кристаллическое вещество. Вещество хорошо растворялось в воде, образуя кислый раствор. При добавлении к раствору 1,00 г этого вещества по каплям раствора нитрата серебра образовалось 2,73 г белого творожистого осадка. При дальнейшем добавлении $AgNO_3$ наблюдается выпадение черного осадка и выделение газа с плотностью по водороду 14. Определите, какое вещество нашли химики, и напишите уравнения его реакций с $AgNO_3$.

3. Жидкость, образующаяся при нагревании металлической меди с концентрированной серной кислотой, имеет коричневатую окраску. Если раствор хлорида меди(II) насыщать хлороводородом, то образующийся раствор тоже будет иметь коричневую окраску; причем при разбавлении водой растворов, полученных в обоих опытах, окраска

меняется. Как будут окрашены растворы после разбавления? Объясните описанные явления.

4. Юный химик сделал в лабораторном журнале следующие записи опытов, не указав названия некоторых веществ:

а) к растворам веществ X и Y добавили по одной капле раствора фенолфталеина и по две капли раствора едкого натра. Каждый из растворов при этом окрасился в малиновый цвет. Окрашенные растворы слили вместе, при этом окраска исчезла;

б) нерастворимое в воде вещество Z внесли в воду и добавили к смеси каплю раствора фенолфталеина. Никаких изменений при этом не произошло. Однако, когда к полученной суспензии прибавили каплю раствора поваренной соли, появилось малиновое окрашивание.

Какие вещества X, Y и Z мог использовать юный химик в своих опытах? Напишите уравнения протекающих реакций и обсудите условия их протекания.

5. К практически бесцветному водному раствору вещества A при слабом нагревании прилили бесцветный водный раствор вещества B. Полученный бесцветный раствор вещества C имеет кислую реакцию и при дальнейшем приливании раствора вещества B приобретает окраску, образуя раствор вещества D. Если к раствору C прибавлять на холоду раствор B в избыточном количестве, окраска ослабевает, усиливаясь при нагревании.

Попытка упарить раствор D приводит к образованию окрашенных паров воды. Все упомянутые растворы дают осадки с раствором нитрата серебра.

Определите, о каких веществах и процессах идет речь. Дайте мотивированный ответ. Приведите уравнения всех описанных реакций.

6. В двух сосудах находится раствор окрашенной соли A. В один сосуд внесли образец металла B, в другой – образец металла B.

После окончания бурных реакций растворы в обоих сосудах обесцветились, и образовались темные осадки, соответственно, Г и Д. Эти осадки частично растворяются в соляной кислоте, при этом окраска осадков несколько изменяется. При действии разбавленной азотной кислоты растворяется еще часть осадков Г и Д, опять-таки с изменением окраски остающегося нерастворимого осадка.

Наконец, при кипячении с конц. азотной кислотой осадок Г полностью растворяется, образуя раствор, содержащий исходную соль A, а осадок Д и в этом случае растворяется не полностью, оставляя белое малорастворимое вещество E. Что могут представлять собой исследо-

ванные вещества? Напишите уравнения реакций, подтверждающие ваши гипотезы.

7. Белая натриевая соль хорошо растворима в воде. Если к её раствору добавить раствор хлорида бария, выпадает белый осадок, растворимый в соляной кислоте. При добавлении к раствору исходной соли раствора нитрата свинца выпадает белый осадок, который не переходит в раствор при действии концентрированной азотной кислоты.

Если исходную соль прокалить без доступа воздуха и полученный остаток растворить в воде, то в этом случае при добавлении к раствору хлорида бария выпадает белый осадок, нерастворимый в кислотах. А если к раствору добавить нитрат свинца, образуется серый осадок, который под действием пероксида водорода превращается в осадок белого цвета. Что собой представляет исходное вещество? Напишите уравнения перечисленных реакций.

8. Вещество А, хранившееся в темноте, не имеет запаха; однако, если его хранить на свету, обладает слабым запахом. При освещении из него образуется твердое вещество Б и газ В. Вещество Б растворяется в концентрированном водном растворе Г, при этом образуется раствор вещества Д и газ Е. Раствор Д снова переходит в раствор Г при действии газа Ж с резким запахом, имеющего кислые свойства и образующегося при реакции В с водородом. При смешении вещества В с раствором Д снова образуется А, а при смешении с газом Е и водой образуется раствор, содержащий Г и Ж. Расшифровать вещества А – Ж и написать уравнения всех указанных реакций.

9. Водные растворы веществ А, В и С имеют нейтральную реакцию. При сливании раствора А с раствором В или с раствором С образуется бурый осадок D, а растворы приобретают соответственно кислую или щелочную реакцию. Если смешать все три раствора в соотношении 1 : 1 : 1, выпадет осадок D, а в растворе обнаружится лишь одно вещество Е, имеющее слабощелочную реакцию. Вещество В можно легко получить из вещества С в присутствии медного катализатора. Определите вещества А, В, С, D, Е, если соотношение объемов растворов веществ А, В и С в первом опыте было 1 : 3 (А с В) и 2 : 3 (А с С) соответственно. Напишите уравнения реакций.

10. В десяти пронумерованных пробирках находятся оксид меди(II), бертолетова соль, диоксид марганца, оксид ртути(II), поваренная соль, сульфид железа, оксид свинца(II), малахит, известняк, хлорид меди(II). Известно, что вещества № 2 и 9 черного цвета, вещества № 3 и 10 белого цвета, № 6 – зеленого и № 7 – желтого; соединения № 2, 4, 5 и 8 нерастворимы в воде, а соединение № 6 растворимо. При дей-

ствии соляной кислоты вещества № 1, 5 и 8 растворяются, а из веществ № 1, 5, 9 и 10 выделяются газы, причем вещества № 1 и 10 дают один и тот же газ. Солянокислый раствор вещества № 8 окрашивает пламя в кирпично-красный, а раствор вещества № 2 – в зеленый цвет. Вещества № 1, 5, 7 и 8 при нагревании разлагаются.

Установите, в какой из пробирок находится каждое из названных веществ. Опишите поведение каждого вещества в указанных превращениях и испытаниях с уравнениями реакций.

11. 1,55 г (0,01 моль) ярко окрашенной жидкости А реагирует с избытком воды. К образовавшемуся раствору прибавляют NaOH до слабощелочной реакции, затем действуют эквивалентным количеством раствора нитрата бария. При этом образуется 2,53 г желтого осадка. Фильтрат с эквивалентным количеством раствора нитрата серебра выделяет 2,87 г белого осадка, растворимого в водном аммиаке. Определить состав жидкости А, если известно, что фильтрат после удаления осадков содержал только нитрат натрия.

12. Жидкость А взаимодействует с газом В в молярном соотношении 1:1. При этом образуется твердое белое вещество С, хорошо растворимое в воде. При добавлении к водному раствору содержащему 1,00 г С избытка $Pb(NO_3)_2$ выпадает 1,15 г золотистого осадка D, а при добавлении к такому же раствору С избытка $NaClO_4$ образуется 0,863 г белого осадка E.

а) Определите вещества А, В, С, D и E. Напишите уравнения указанных в задаче реакций.

б) Кратко охарактеризуйте применение вещества С в органической и неорганической химии.

13. Когда газы I, II, III и IV пропускают через бромную воду, она обесцвечивается. При пропускании газа I выделяется газ V в количестве, равном половине объема газа I, прореагировавшего с бромом. При пропускании газа II образуется жидкость VI, которая не смешивается с водой. Если пропускать газ III, то выделяется осадок VII, а если газ IV – то раствор только обесцвечивается.

Что могут представлять собой газы I, II, III, IV и вещества V, VI, VII? Обсудите возможные варианты и напишите уравнения реакций.

14. Металл М:

– при нагревании с оксидом углерода образует соединение $M(CO)_4$; то же самое получается при нагревании сульфидов М с оксидом углерода;

– растворяется в кислотах с выделением водорода;

– не растворяется в щелочах, но при сплавлении $M(OH)_2$ с оксидом калия образует соединение KMO_2 .

– в состоянии M^{2+} в аммиачном растворе дает качественную реакцию с веществом А в слабощелочной среде, образуя ярко-красный нерастворимый комплекс; вещество А при этом получают действием гидросиламина на диацетил $CH_3COCOCH_3$;

– металл М в виде слитка каталитическими свойствами не обладает, а вот твердая субстанция, получившаяся в результате растворения сплава М с алюминием в щелочи, широко применяется как катализатор.

Определите вещества М и А. Какие реакции катализирует субстанция, полученная в последнем случае? Предложите структуру нерастворимого комплекса М с А.

15. При взаимодействии желтого порошка А с легкоподвижной бесцветной жидкостью В ($T_{кип.} - 33,4^\circ C$) был получен раствор, из которого кристаллизуется в виде золотисто-желтых кристаллов соединение С. При нагревании выше температуры плавления (а также при ударе) С со взрывом распадается с образованием А и газа D (плотность по водороду 14). Термической деполимеризацией паров вещества С ($300^\circ C$, 0,01 мм рт.ст.) может быть получено бесцветное летучее (с запахом иода) вещество Е (плотность по водороду 46).

1) Определите вещества А – Е.

2) Реакция получения С обратима, как можно сместить вправо равновесие этой реакции?

16. Твердое вещество А массой 4 г обработали хлором и получили единственный продукт В, жидкий при нормальных условиях. При внесении продукта В в избыток воды образуется 3 г исходного вещества А. Из получившегося сильноокислого раствора при нагревании выделяется газ В с плотностью по воздуху 2,2. При окислении кислородом исходной навески вещества А можно выделить в 4 раза больше газа В, чем из раствора, полученного при внесении В в воду. Определите вещества А, В, В.

17. Исследователь прокаливал эквимольные количества цинковых солей (А и В) двух кислот. Оба остатка после прокалывания состояли из белого вещества, которое известно под названием философской шерсти, и используется для приготовления цинковых белил. В обоих случаях при прокалывании выделялись бурые пары. При охлаждении до комнатной температуры пары сгущались в жидкость, а при охлаждении смесью льда с солью они затвердевали, однако, при этом продукт разложения А образовывал бесцветные, а продукт разложе-

ния Б – бурые кристаллы. В обоих случаях бурые пары поглощались горячим раствором едкого натра с образованием бесцветных растворов, а над щелочью собирался бесцветный газ, поддерживающий горение. Прирост массы раствора щелочи составлял при поглощении паров $49 \pm 1\%$ от массы прокаливаемой соли. После нейтрализации щелочных растворов азотной кислотой к ним был добавлен раствор нитрата серебра. В обоих случаях выпал желтоватый осадок.

Определите соли А и Б. Какие процессы наблюдал исследователь? В каком случае после добавления раствора нитрата серебра выпало больше осадка? Как называется процесс, происходивший в обоих случаях при поглощении бурых паров щелочью?

18. Белое твердое кристаллическое вещество X проявляет следующие свойства:

а) окрашивает пламя газовой горелки в интенсивно-желтый цвет;

б) водный раствор вещества X проявляет нейтральную реакцию. При медленном введении сернистой кислоты (раствор SO_2 в воде) раствор принимает темно-коричневую окраску, которая исчезает при избытке сернистой кислоты;

в) если к обесцвеченному раствору, подкисленному HNO_3 , добавить раствор AgNO_3 , то выпадает желтый осадок, не растворимый в водном аммиаке, но хорошо растворимый в присутствии цианид-ионов CN или тиосульфат-ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;

г) при введении в водный раствор исходного вещества X иодида калия и разбавленной кислоты появляется темно-коричневое окрашивание; раствор можно обесцветить добавлением сернистой кислоты или раствора тиосульфата натрия;

д) навеску исходного вещества X массой 0,1000 г растворяют в воде. В полученный раствор добавляют 0,5 г KI и некоторое количество разб. H_2SO_4 . Образовавшийся темно-коричневый раствор титруют 0,1000 М раствором тиосульфата натрия до полного обесцвечивания, на титрование расходуется 37,40 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

На основании наблюдаемых качественных изменений в опытах определите, из каких химических элементов состоит вещество X. Напишите в ионной форме уравнения реакций, протекающих в опытах б) – г). По экспериментальным данным установите формулу исходного соединения X.

19. Два белых кристаллических вещества, хорошо растворимых в воде, окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет. Растворы обоих веществ обладают кислой реакцией и выделяют при действии раствора хлорида бария один и тот же осадок. При нагревании до плавления

ния вещество А теряет 6,61 %, а вещество В – 45,53 % массы по сравнению с массой исходных образцов. Если остаток веществ после плавления охладить и растворить в воде, а полученные растворы упарить, то вновь выделяются исходные вещества. Если растворы веществ А и В обработать избытком раствора аммиака, то только из раствора вещества В выделяется осадок, который после прокаливания имеет массу, равную 10,75 % от массы исходного образца В. После сплавления этого остатка с избытком вещества А плав полностью растворяется в воде, и из получающегося раствора можно выделить исходное количество вещества В.

Установите формулы веществ А и В, напишите уравнения проведенных реакций.

20. При действии на раствор ярко окрашенного неорганического вещества А(№1) раствора хлорида бария выпадает белый осадок №2, нерастворимый в кислотах и щелочах. Прокаливание осадка 2 при 700 °С с избытком угля дает соединение №3, растворимое в соляной кислоте с выделением газа №4. Раствор А при действии газа №4 выделяет черный осадок X (№5), нерастворимый в соляной кислоте. При кипячении раствора А со щелочью выделяется газ №6 и выпадает черный осадок Y (№7), растворяющийся в кислотах с образованием раствора №8. Действие карбоната натрия на раствор №8 приводит к выделению газа №9 и образованию окрашенного осадка №10, который при прокаливании дает газ №9 и черное вещество Y (№7). При нагревании исходного вещества А при 150–200 °С образуется белый порошок Б (№11), растворимый в воде с образованием окрашенного раствора, и выделяются летучие продукты №12 (плотность по водороду 8,6), полностью поглощаемые серной кислотой. Пропускание №12 над нагретым веществом Y (№7) приводит к изменению окраски с образованием вещества №13, нерастворимого в соляной кислоте, а выходящий газ №14 уже не поглощается полностью серной кислотой. Массы веществ X (№5) и Y (№7), полученные из образцов А одинаковой массы, относятся между собой как 1,2 : 1, а масса Б (№11) составляет 0,65 массы А. Что представляют собой описанные вещества? Напишите уравнения описанных процессов.

21. Установите формулу белого кристаллического вещества А, которое при нагревании без доступа воздуха распадается, причем из 2,2 г вещества А образуются 0,52 г простого вещества №1 и 1344 мл газообразного соединения №2. Твердое вещество №1 при растворении в избытке разбавленной соляной кислоты образует синий раствор вещества №3, превращающийся при стоянии на воздухе в темно-зеленый раствор соединения №4. При действии на раствор №4 водного

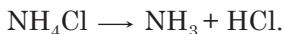
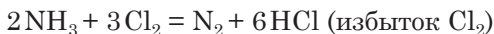
раствора щелочи сначала выпадает зеленый осадок № 5, который растворяется в избытке щелочи с образованием ярко-зеленого раствора № 6. Раствор № 6 при действии хлорной воды переходит в желтый раствор № 7, который при подкислении образует оранжево-красный раствор № 8. Раствор № 8 при добавлении избытка концентрированной соляной кислоты выделяет хлор и дает раствор № 4, а при действии большого избытка концентрированной серной кислоты на раствор № 8 выпадает красный осадок № 9. Осадок № 9 легко растворяется в воде с образованием оранжево-красного раствора № 8а, а в избытке щелочи – с образованием желтого раствора № 7. Раствор № 4 при действии вещества № 1 также может дать раствор № 3.

Газообразное вещество № 2 при повышенном давлении и нагревании способно реагировать с едким натром. При этом образуется вещество № 10, которое растворимо в воде, причем водный раствор вещества № 10 дает реакцию серебряного зеркала. При нагревании раствора № 10 с разбавленной серной кислотой перегоняется легколетучая жидкость № 11, которая при нагревании с концентрированной серной кислотой выделяет газ № 2, а при действии перманганата калия выделяет газ № 12. При пропускании газа № 12 над раскаленным углем образуется только газ № 2, причем объем газа увеличивается вдвое (все объемы газов даны в пересчете на нормальные условия).

Установите формулу вещества А и напишите уравнения всех описанных превращений.

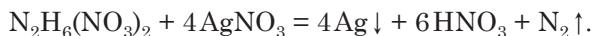
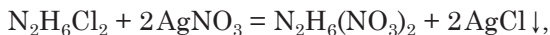
Решения

1. Так как плотность Г составляет 1,25 г/л (н.у.), то его относительная молекулярная масса равна 28, что может соответствовать азоту, тогда: А – NH_3 , Б – Cl_2 , В – NH_4Cl , Г – N_2 , Д – HCl .



2. Обнаруженное вещество одновременно является солью – хлоридом с гидролизующимся катионом (слабое основание), и этот катион еще и восстановитель. Другим способом никак не объяснить выпадение белого и черного осадков. Считаем молярную массу вещества в расчете на 1 и 2 хлорид-иона, подбором получаем, что исходное вещество – дигидрохлорид гидразина $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ (молярная масса катиона = $17 \cdot n$, где n – число атомов хлора).

Реакции:



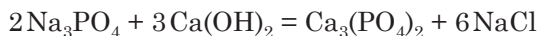
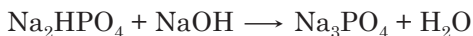
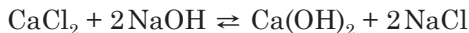
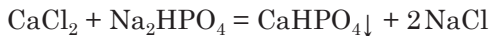
3. Голубая окраска разбавленных растворов солей меди (II) связана с существованием гидратированных ионов меди. Образующийся в реакции меди с серной кислотой сульфат меди не гидратирован и придает раствору коричневатую окраску.

Хлороводород, хорошо растворимый в воде, отнимает воду от гидратированных ионов меди, диссоциируя при этом. При разбавлении вновь образуются гидратированные ионы меди (II). Кроме того, в солянокислом растворе могут образовываться комплексные ионы CuCl_3^- и CuCl_4^{2-} , дающие раствору желто-зеленую и коричневатую окраску.

4. а) Окраска раствора фенолфталеина указывает на щелочной характер растворов, т.е. либо оба исходные вещества обладали основным характером, либо не прореагировали с раствором 1–2 капель раствора щелочи, вызвав ее нейтрализацию. Следовательно, добавленный едкий натр либо не прореагировал с веществом, либо дал с ним соединение, гидролизованное в водном растворе.

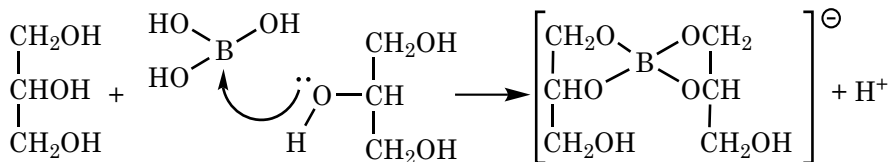
При сливании растворов произошла реакция между основными продуктами, содержащимися в растворе, с образованием либо кислых веществ, либо веществ нейтрального характера. Решение неоднозначно, его можно проиллюстрировать следующими примерами:

– были взяты растворы хлорида кальция и гидрофосфата натрия, после добавления нескольких капель раствора щелочи в первом растворе присутствует смесь хлорида и гидроксида кальция, во втором – смесь гидро- и дигидрофосфатов натрия, при сливании которых выпадают малорастворимые соли:



– были взяты растворы глицерина и борной кислоты, после добавления нескольких капель раствора щелочи в первом растворе остается глицерин и щелочь, во втором образуется некоторое количество буры, обладающей щелочной реакцией. При сливании растворов идет образование внутреннего циклического эфира борной кислоты с пол-

ностью завершенной оболочкой типа оболочки инертного газа и высвобождается кислота, вызывающая нейтрализацию щелочи:



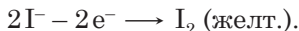
б) Раствор хлорида натрия не вызывает изменения окраски фенолфталеина, но реагирует с добавленным веществом, причем связываются хлорид-ионы и высвобождаются гидроксид-ионы, т. е. добавляемое вещество дает прочные малорастворимые соединения с хлоридами. Образование осадка не происходит, поэтому ионы Cl^- не связывались ионами серебра, свинца или ртути(I).

Возможным неизвестным веществом является оксид ртути(II), образующий в описанном опыте практически нерастворимый хлорид ртути (II):



Как вариант вещества Z – катионообменная смола.

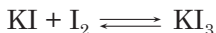
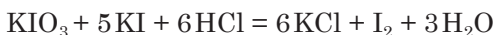
5. Ключ к решению задачи – окрашенные пары воды при упаривании раствора D и осадки с AgNO_3 всех растворов – речь идет о соединениях галогенов. Окраску раствору D и парам воды придает иод. Из двух бесцветных растворов B и C один содержит иодид калия, а другой – окислитель:

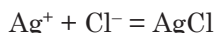
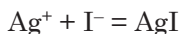


Поскольку раствор B – это раствор вещества B, а C – кислый, то B – это KI, а C – окислитель.

Поскольку окислитель C получается по первой упомянутой реакции из B, значит, в растворе C – иодсодержащий окислитель, а раствор A содержит еще более сильный окислитель (индивидуальное вещество A), например, хлор (хлорная вода). Другие бесцветные растворители, например, раствор H_2O_2 , во-первых, не окисляют I^- до положительных степеней окисления, во-вторых, дают в результате реакции с KI щелочную среду. Концентрированная H_2SO_4 окисляет I^- до I_2 .

Уравнения упомянутых реакций:





6. Бурная реакция водного раствора соли с металлом могла происходить в том случае, когда активный металл взаимодействовал с водой.

При этом может происходить не только вытеснение металла, катион которого придавал окраску раствору, но и ряд других реакций – образование гидроксидов активного металла и выпадение осадка гидроксида исходной соли, восстановление аниона соли и, наконец, образование нерастворимой соли добавленного активного (щелочноземельного) металла. Условием задачи удовлетворяет, например, сульфат меди, который будет в водном растворе при реакции с натрием давать осадок, состоящий из гидроксида и оксида меди, металлической меди, сульфида меди (а также, возможно, и свободной серы).

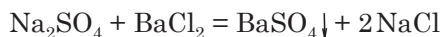
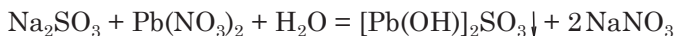
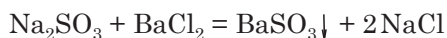
В случае аналогичной реакции с кальцием или барием в состав осадка дополнительно могут входить сульфид кальция или сульфаты кальция и бария, нерастворимые в кислотах.

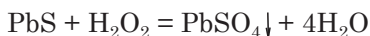
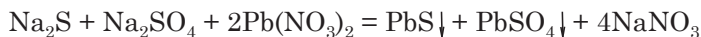
При действия соляной кислоты происходит удаление гидроксида и оксида меди, а также гидроксида и сульфида кальция. При действии разбавленной азотной кислоты удаляется металлическая медь; кипячение с конц. азотной кислотой удаляет свободную серу и переводит сульфид меди в сульфат (исходная соль), а сульфаты кальция или бария остаются нерастворимыми в кислоте.

7. К труднорастворимым в воде и растворимым в кислотах солям бария относятся карбонат, сульфит и фосфат.

Образование при добавлении раствора нитрата свинца серого осадка, приобретающего затем под действием пероксида водорода белый цвет, связано с выпадением вначале двух осадков, одним из которых является черный сульфид свинца, переходящий под действием пероксида водорода в осадок белого цвета – сульфат свинца.

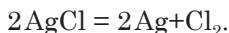
Уравнения реакций, описанных в условии задачи:



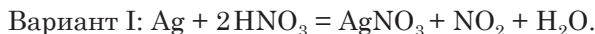


Исходная соль – сульфит натрия.

8. Наличие запаха при фоторазложении и образование при этом двух веществ позволяют предположить, что исходное вещество – хлорид серебра (бром и иод – не газы; F_2 не может быть выделен),



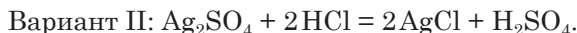
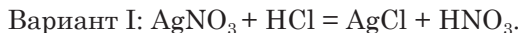
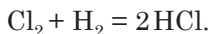
А Б В



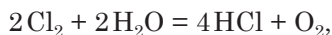
Д Е



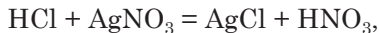
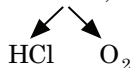
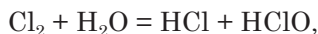
Б Г Д Е



Ключевая реакция с исключением варианта II:

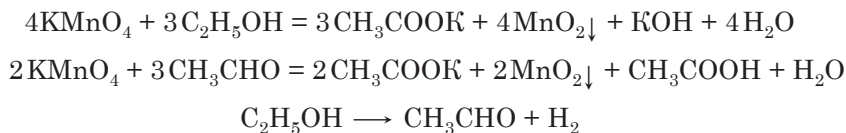


точнее,

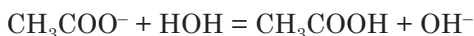


9. Условию задачи удовлетворяет вещество А – KMnO_4 , способное восстанавливаться до MnO_2 (осадок) с образованием KOH . Вещества В и С могут быть органическими соединениями, образующими при окислении разное количество кислоты. Судя по соотношению объемов растворов А, В и С, окислительно-восстановительные эквиваленты веществ В и С различаются в два раза при равенстве кислотно-основных эквивалентов продуктов. Это условие, а также способность вещества С легко переходить в вещество В в присутствии медного катализатора приводят к такому варианту: С – предельный спирт, В

– соответствующий ему альдегид. Из растворимых в воде спиртов и альдегидов подходят этанол и этаналь:

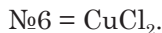


При сливании растворов в соотношении 1:1:1 среда становится слабощелочной из-за гидролиза ацетата калия:

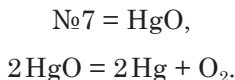


Указанным объемным соотношениям растворов соответствуют равные молярные концентрации веществ В и С и вдвое большая концентрация вещества А. Таким образом, А – KMnO_4 , В – CH_3CHO , С – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, D – MnO_2 , E – CH_3COOK .

10. Цепляем ключи по степени очевидности. Первый – зеленая окраска №6. Это либо малахит, либо CuCl_2 . Но дальше написано, что он растворим, значит,



№7 – желтое и разлагается при нагревании. Условно желтым можно считать PbO , но он при нагревании не разлагается. А вот HgO бывает и красно-оранжевым, и желтым. Обе формы имеют одинаковую структуру, кристаллизуются в ромбической форме, цвет зависит от размера кристаллов: при размерах до 4 мкм цвет оксида желтый, выше 8 мкм – красный.

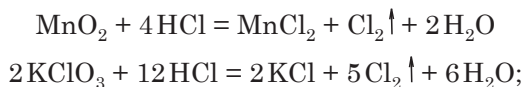


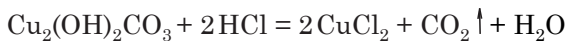
Будем считать, что кроме кальция, присутствующие катионы в кирпично-красный цвет пламя не окрашивают (надо бы проверить...). Тогда



Что нам это дает? А то, что теперь мы можем разобраться с фразой «№1 и 10 дают один и тот же газ» с соляной кислотой. Варианты такого газа – Cl_2 и CO_2 ,

тогда варианты №1 и №10: MnO_2 и KClO_3 (№10 по условию белый); малахит и CaCO_3 (белый):





Но мы уже решили, что №8 - это CaCO_3 , из чего следует, что

№1 = MnO_2 (с легкой натяжкой можно считать, что разлагается при нагревании, $2\text{MnO}_2 = 2\text{MnO} + \text{O}_2$);

№10 = KClO_3 (разложение: $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$).

Также будем считать, что из присутствующих катионов в зеленый цвет пламя окрашивает Cu^{2+} . А, поскольку вещество №2 - черное, раствор его окрашивает пламя в зеленое, то

№2 = CuO .

Поехали дальше. У нас три черных вещества в коллекции – MnO_2 , CuO и FeS . Первые два идентифицированы, это №1 и №2. Следовательно,

№9 = FeS .

Из оставшихся трех соединений – NaCl , PbO , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – вещество 3 белое, а 4, 5 – нерастворимы в воде.

№3 = NaCl .

При этом №5 разлагается при нагревании и выделяет газ с соляной кислотой:

№5 = малахит (разложение: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$);

№4 = PbO .

11. Такая, казалось бы, типичная расчетная задача, а почему-то попала в ранг «цвет-запах». Да потому, что в ее решении ни одна из приведенных цифр помочь не сможет, даже почти явное задание молярной массы. А вот белый осадок мгновенно навеивает подозрение на галогенид серебра; а поскольку никаких нюансов цвета не упомянуто, то на хлорид серебра. Его 2,87 г, или 0,02 моль, т.е. хлора – 0,02 г/ат.

Дальше пробуем вспомнить, какие осадки солей бария окрашены в желтый цвет. Ничего в голову, кроме BaCrO_4 , не приходит. Этого вещества 2,53 г, или 0,01 моль, т.е. хрома – 0,01 г/ат.

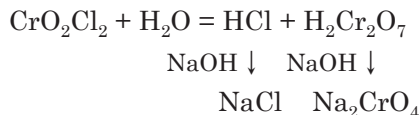
Составители задач – люди ленивые, и длинные расчеты не нужны ни им, ни проверяльщикам; так что попали на кратные числа – считайте, с большой вероятностью все правильно.

Молярная масса А:

$M_A = 1,55/0,01 = 155$ (г/моль), а сумма г/ат масс двух хлоров и одного хрома – только 123.

Таким образом, жидкое вещество А имеет состав CrCl_2X , где X – один или несколько атомов О или Н (других в цепочке по условию не наблюдается, дополнительно фигурирует только вода).

Дальше допускаем, что гидролиз (без изменения степени окисления ключевых элементов) с образованием двух кислот может указывать только на $\text{A} = \text{CrO}_2\text{Cl}_2$:



12. Хорошая растворимость вещества С указывает на его ионное строение. Осадок D, очевидно, PbI_2 (*идентификация по цвету*), следовательно анион С – иодид. Тогда осадок E – перхлорат катиона С.

Найдем массовую долю иода в С: $\omega(\text{I}) = 2 \cdot 1,15 \cdot M(\text{I})/M(\text{PbI}_2) \cdot 1,00 = 63,4\%$. Обозначим за x молекулярную массу катиона С, тогда можно составить уравнение:

$$127/(x + n \cdot 127) = 0,634, \text{ где } n - \text{ количество атомов иода в С.}$$

Подстановка $n = 1$ (другие значения n дают очень большие молекулярные массы) дает значение $x = 74$, что соответствует катиону тетраметиламмония. Расчет массы перхлората тетраметиламмония (вещества E) подтверждает предположение. Иодид тетраметиламмония образуется при взаимодействии триметиламина (газ В) с метилиодидом (жидкость А).

Ответ:

а. $\text{A} = \text{CH}_3\text{I}$, $\text{B} = (\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{C} = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$, $\text{D} = \text{PbI}_2$, $\text{E} = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$.

б. Галогениды четвертичных аммонийных катионов одновременно хорошо растворимы в воде и в органических растворителях. Это обуславливает их применение как катализаторов межфазного переноса.

Возможны также другие решения с формулой $\text{C} = \text{C}_4\text{H}_{12}\text{NI}$, например, А = диэтиламин, В = иодоводород.

13. Бромную воду часто используют для качественного определения многих органических и неорганических веществ. Однако начинающий экспериментатор наблюдает обычно только первое и наиболее заметное изменение раствора – исчезновение окраски, а на другие изменения редко обращает внимание, хотя они очень важны для характеристики протекающих реакций.

В органической химии бромную воду нередко используют как реагент для определения непредельных соединений, которые легко при-

соединяют бром. Продукты присоединения, ди- и тетрабромиды, – это обычно жидкие или даже твердые вещества, нерастворимые в воде. Поскольку исходное вещество – газ, то неизвестными веществами II и III могут быть газообразные непредельные соединения, например, пропилен и бутадиен. Они образуют соответственно жидкий дибромпропан и твердый тетрабромбутан.

Для определения неорганических веществ часто используют окислительное действие бромной воды. Газом III может быть, например, сероводород, из которого при взаимодействии с раствором брома выделяется твердая сера.

Можно найти немало газообразных и летучих соединений (органических и неорганических), которые окисляются бромной водой с образованием бесцветных продуктов или вступающих с ней в реакции замещения, при которых также образуются бесцветные вещества (H_2S , бутадиен, формальдегид). Газ IV может быть, например, диоксидом серы или парами ацетальдегида. Может даже быть озон:

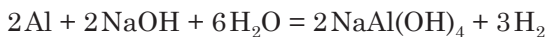


Наконец, газ I может представлять собой аммиак или метиламин, которые окисляются бромной водой с образованием азота.

Надо полагать, уравнения реакций вы сможете написать сами. Попробуйте найти другие газы, удовлетворяющие условиям задачи. Подумайте, кстати, можно ли только по факту обесцвечивания бромной воды достоверно судить о том, с каким веществом вы имеете дело.

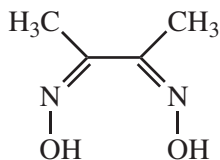
14. Очевидно, что ключ к решению – аналитическая качественная реакция на никель плюс его каталитические свойства.

Из расплава M с алюминием получается пористый M:

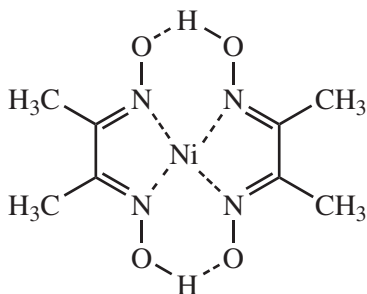


Пористый M с порами размером с молекулу водорода – очевидно, это металл, катализирующий реакции гидрирования.

Гидроксиламин с дикетоном дают диоксим:



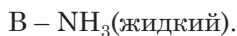
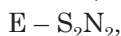
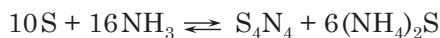
А нерастворимый комплекс выглядит так:



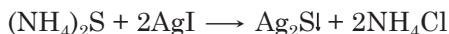
15. Желтый порошок А – это, по-видимому, сера. Вещество С – бинарное, состава S_xN_y (т.к. разлагается с образованием серы и газа D ($M=28$), т. е. азота (азот – наиболее подходящий вариант)).

Вещество Е имеет такой же состав, т. е. S_xN_y , однако имеет более низкую молекулярную массу (т.к. получается деполимеризацией). $M(E) = 92$ г/моль. Поэтому для вещества Е можно предложить следующую формулу: S_2N_2 .

Жидкость В – NH_3 ($T_{\text{кип.}} - 33,4^\circ\text{C}$)



Равновесие можно сдвинуть вправо, добавляя в раствор вещество, которое связывает $(NH_4)_2S$:



16. $M(B) = 29 \cdot 2,2 = 64$. Это соответствует молярной массе оксида серы (IV), который способен выделяться при нагревании раствора сернистой кислоты. Значит, вещество А, реагирующее с хлором и кислородом, – сера. Тогда вещество В – хлорид серы; им могут быть SCl_2 , S_2Cl_2 , SCl_4 . Уравнения реакций галогенидов серы с водой:

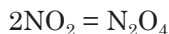


Для нахождения формулы хлорида серы следует учесть, что при взаимодействии его с водой выделяется $3/4$ исходной навески серы. Этому условию удовлетворяет хлорид S_2Cl_2 (см. уравнение (2)).

Из уравнения (2) следует, что $1/4$ часть серы, прореагировавшей с хлором, дает при взаимодействии с водой SO_2 . Т. е. А – сера, Б – S_2Cl_2 , В – SO_2 .

17. Бесцветный газ, поддерживающий горение, вероятно O_2 . При прокаливании обеих солей А и Б образуется ZnO – цинковые белила. Следовательно, это соли кислородсодержащих кислот. Веществ, имеющих бурю окраску, немного – например, NO_2 , Br_2 .

При охлаждении конденсируется в бурю жидкость и далее димеризуется с образованием бесцветных кристаллов



В таком случае А – нитрат цинка



Проверяем это предположение:

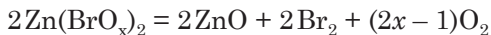
молекулярная масса $Zn(NO_3)_2$ – 189, NO_2 – 46.

пусть $2 \cdot 189$ г. нитрата – 100% массы,

тогда $4 \cdot 46$ г диоксида азота – $x\%$ массы

$x = 48,7\%$, что соответствует условию.

Если бурые пары, выделившиеся при разложении соли Б – это бром, то



Определим, какая из солей кислородсодержащих кислот брома разлагалась. Пусть молекулярная масса соли X г, а брома – 160 г, тогда

X г соли – 100%

160 г брома – 48–50%

если 48%, то $X = 333$ г, если 50%, то 320.

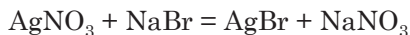
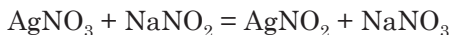
Итак $M_{\text{соли}} = 320 - 333$ г. Существуют соли трех кислородсодержащих кислот брома – $HBrO$, $HBrO_3$, $HBrO_4$, с молекулярными массами 257, 321 и 353 соответственно. По условию подходит только бромат цинка:



и далее:



При действии AgNO_3 на продукт взаимодействия NO_2 и Br_2 со щелочью выпадают осадки желтоватого цвета:



При взаимодействии NO_2 и Br_2 со щелочью в обоих случаях протекает реакция диспропорционирования. Из уравнений реакций видно, что из одного моля нитрата цинка образуется один моль нитрита натрия, а из одного моля бромата цинка образуется $5/3 = 1,7$ моль бромида натрия. Во втором случае выделится больше осадка, тем более что нитрит серебра растворим в воде, в отличие от бромида. В случае недостатка нитрата серебра выделится по массе больше бромида так как его молекулярная масса больше.

18. Ключи к решению:

В состав исходного вещества X входят натрий (желтое окрашивание пламени горелки, опыт а) и иод (образование желтой соли серебра, выпадающей в осадок в азотнокислом растворе и растворимой лишь в присутствии сильных комплексообразователей — ионов CN^- или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, опыт а).

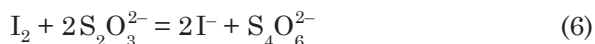
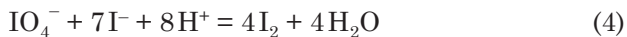
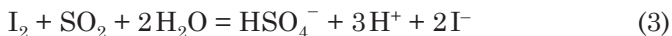
Однако, вещество X не может быть NaI , так как при действии сернистой кислоты это соединение не способно выделять иод (темно-коричневое окрашивание в опыте б). Логично предположить, что в состав вещества X входит кислород.

Описанные в пунктах б) и г) превращения подтверждают, что вещество X является солью кислородсодержащей кислоты, причем в анион этой кислоты входит иод. Следовательно, можно предположить, что вещество X — это соль NaIO_x .

Как диоксид серы, так и иодиды окисляются солями NaIO_x , при этом в обоих случаях выделяется свободный иод I_2 (либо образуется раствор, содержащий комплексный ион $\text{I}^- \cdot \text{I}_2$). Окраска иода исчезает при действии восстановителей (SO_2 или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

По условию задачи водный раствор вещества A имеет нейтральную реакцию, значит, соль NaIO_x образована сильной кислотой. Такой кислотой может быть иодноватая или иодная кислота, и соответственно вещество X может иметь формулу NaIO_3 (молярная масса $M = 197,90$ г/моль) или NaIO_4 ($M = 213,90$ г/моль).

Для этих солей с указанными реагентами возможны следующие реакции:



По результатам опыта д) количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование выделенного иода, равно

$$n_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = cV = 0,1 \cdot 0,0374 = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Если исходное вещество – соль NaIO_3 , то ее количество, взятое для титрования, и эквивалентное количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в соответствии с уравнениями (5) и (6) должны составить:

$$n(\text{NaIO}_3) = \frac{m(\text{NaIO}_3)}{M(\text{NaIO}_3)} = \frac{0,1000}{197,90} = 5,053 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6 \cdot 5,053 \cdot 10^{-4} = 3,032 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Поскольку $n_1 \neq n_2$, значит, соль X не может иметь формулу NaIO_3 .

Если исходное вещество – соль NaIO_4 , то аналогичные расчеты с учетом стехиометрии уравнений (4) и (6) приводят к следующим результатам:

$$n(\text{NaIO}_4) = \frac{m(\text{NaIO}_4)}{M(\text{NaIO}_4)} = \frac{0,1000}{213,90} = 4,675 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 8 \cdot 4,675 \cdot 10^{-4} = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Количество вещества n_3 совпадает с количеством $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, рассчитанным по результатам титрования. Следовательно, вещество X – периодат натрия NaIO_4 .

19. Фиолетовая окраска пламени указывает, что в состав обоих веществ входит калий. При действии раствора хлорида бария в кислой среде выпадает только сульфат бария, следовательно, оба вещества являются сульфатами.

Предположение о выпадении хлорида серебра, свинца или ртути(I) не приводит ни к какому разумному ответу о составе исходных веществ, а другие нерастворимые соли бария в кислой среде выпасть не

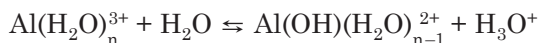
могут. Вещество В помимо калия и сульфат-ионов содержит также металл, основание которого нерастворимо в воде, а при прокаливании этого гидроксида образуется оксид. Соединение А не содержит других катионов, дающих осадки с раствором аммиака. Соль А, содержащая калий, сульфат-ионы и не только дающая кислую реакцию раствора, но и реагирующая с оксидом металла, может быть только гидросульфатом калия KHSO_4 . При нагревании до плавления гидросульфат калия отщепляет воду (потеря массы 6,6%), превращаясь в дисульфат (пиросульфат) калия :



(при упаривании водного раствора дисульфата калия вновь образуется гидросульфат калия: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHSO}_4$).

Вторая соль В содержит два катиона, калия и ещё одного металла, гидроксид которого нерастворим в избытке аммиака (водного раствора), сульфат-катионы и, вероятно, большое количество кристаллизационной воды (потеря массы 45,5%), теряющейся при нагревании и входящей в состав кристаллогидрата в процессе кристаллизации. Поведение соли В напоминает поведение двойных солей – квасцов $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KM}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Отсутствие окраски позволяет предположить, что в состав соли входит алюминий, т.е. вещество В – алюмокалиевые квасцы $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,

Этот состав хорошо согласуется с количественными данными: потеря массы при нагревании до плавления (обезвоживание) – $(432/948) \cdot 100 = 45,5\%$, и масса Al_2O_3 по отношению к массе квасцов составляет $(102/948) \cdot 100 = 10,75\%$. Раствор квасцов вследствие гидролиза соли алюминия обладает кислой реакцией:



при действии водного раствора аммиака выделяет осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, который после прокалывания дает оксид. Сплавление Al_2O_3 с гидросульфатом калия приводит к реакции:



и из водного раствора выделяются квасцы.

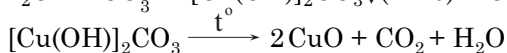
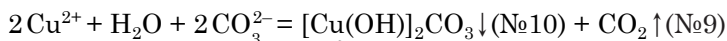
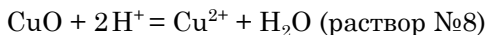
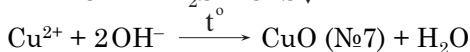
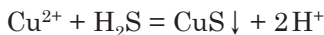
Таким образом, А – KHSO_4 В – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

20. Казалось бы, ничего сложного, ключик вывешен на всеобщее обозрение: нерастворимый в кислотах осадок, да еще с барием в качестве катиона – это BaSO_4 . Правильно. Только из этого не следует, что А – кристаллогидрат сульфата меди!

Осадок №2 – BaSO_4 ($\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$, нерастворим в воде, щелочах и кислотах).



Вещество №1 – соединение Cu^{2+} (окраска CuS (№5) и других соединений).



$$\frac{M_{\text{CuS}}}{M_{\text{CuO}}} = \frac{96}{80} = 1,2$$

В состав А (№1) входит CuSO_4 . Результат разложения – CuSO_4 (№11, белый) + (№12, поглощается H_2SO_4). Возможно, исходно был медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, но $M_{(\text{№12})} = 2D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 17,2 < M_{\text{H}_2\text{O}}$.

Т.е. (№12) – смесь воды с веществом Z, имеющим $\bar{M} < 18$ (возможно, NH_3), тогда

3CuO (№7) + $2\text{NH}_3 = 3\text{Cu}$ (№13) + $3\text{H}_2\text{O}$ + N_2 (№14) (не поглощается H_2SO_4);



Следовательно, №12 – смесь NH_3 (x) и H_2O ($1-x$); $M = 17x + 18(1-x)$; $x = 0,2$.



Из чего следует, что состав А – $\text{CuSO}_4 \cdot [(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]_n$.

$$160 \text{ — } (4 \cdot 17 + 18)_n$$

$$0,65 \text{ — } 0,35$$

откуда $n = 1$;

т.е. неизвестное вещество А – $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

21. Кто цитирует Реми с любого места или знает наизусть таблицы Туровой, тот решит эту задачу без труда: в условии – весьма подробный пересказ свойств хрома и его соединений, особенно их окраски.

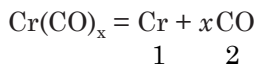
Но, поскольку не все имеют такие энциклопедические познания, попробуем разобраться логически.

Не слишком много можно придумать белых соединений, разлагающихся с образованием твердых простых веществ и газов. Цветных – пожалуйста, карбонаты-сульфиты-нитраты. Белых – разве что нитрат серебра. Но это простое твердое вещество мало того что растворяется в разбавленной соляной кислоте, так что благородные металлы не проходят, так еще и после растворения образует синий раствор, который явно окисляется кислородом воздуха в зеленый. Даже не зная, что хлорид хрома (II) синий, все знают, что хлорид хрома (III) – зеленый.

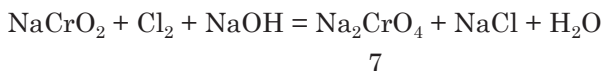
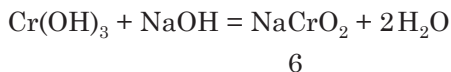
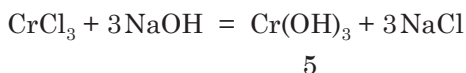
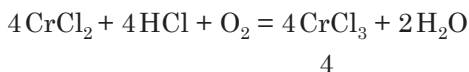
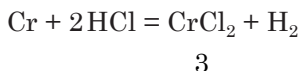
И дальше, при добавлении щелочи – зеленый осадок, который с хлорной водой переходит в желтый раствор, при подкислении – красно-оранжевый. Ну как здесь не подумать на хроматы-бихроматы! Ясно, что простое вещество – металлический хром. Однако, с исходным понятнее не стало – белое, разлагается на хром и газ.

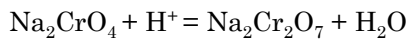
Но нам дают наводку и на газ, полученный при разложении. Последняя по условия реакция явно намекает, что нечто при реакции с углем дает только газ №2, увеличивая объем вдвое. Никаких других вариантов, кроме реакции $C + CO_2 = 2CO$, не придумывается. Так что подозрение падает на исходный – карбонил хрома.

Тогда все перечисленные процессы описываются следующими уравнениями:

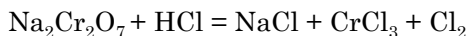


Выясняем состав карбонила единственной цифрой из условия. Исходного карбонила – 0,01 моль, CO получилось 0,06 моль; из чего следует $x = 6$.

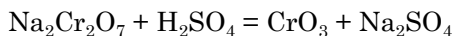




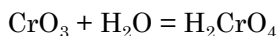
8



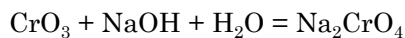
3



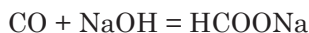
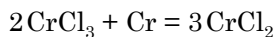
9



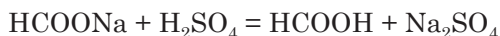
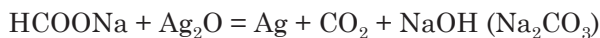
8a



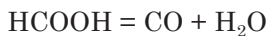
7



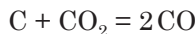
10



11



12



2

Исходное соединение – гексакарбонил хрома, $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

1.3. Агрегатное состояние.

Задачи

1. Пропускание хлора через хлороформ (температура кипения 62°C) при освещении сопровождается выделением газообразного вещества, хорошо растворимого в воде. Однако состав и свойства вещества, остающегося в реакционном сосуде, зависят от интенсивности освещения. В одном случае образуется соединение А с температурой кипения 77°C , а в другом – твердое вещество В, возгоняющееся при 187°C .

Каковы формулы веществ А и В и как можно объяснить различные результаты реакции хлороформа с хлором?

2. Смесь двух простых веществ прореагировала со смесью двух других простых веществ. Единственный продукт реакции представляет собой бинарное соединение, твердое при обычных условиях, энергично реагирующее с водой. При нагревании оно разделяется на две части, одна из которых образует плав, а другая возгоняется, причем обе части имеют одинаковый количественный состав. Назовите все исходные вещества, объясните поведение продукта реакции при нагревании.

3. Единственным продуктом реакции, протекающей при смешении двух жидкостей при комнатной температуре, является белый порошок. Он растворяется в воде, но не разлагается ею, и устойчив при умеренном нагревании. Какие жидкости прореагировали друг с другом?

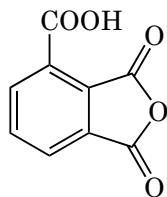
4. При сливании свежеприготовленных растворов, содержащих 7,8 г вещества А и 16,4 г нитрата кальция, постепенно выпадает осадок Б. После прекращения выделения осадка Б раствор был профильтрован. В фильтрате оказалось только одно вещество. Упариванием фильтрата была получена легкоплавкая соль, разлагающаяся при дальнейшем нагревании без образования твердого остатка. Выделившийся при этом газ был собран над водой (плотность газа по водороду 22). Тлеющая лучина при внесении в сосуд с газом ярко вспыхивает. Осадок Б растворяется в кислотах с выделением газа, не имеющего запаха. Пропускание этого газа через известковую воду вызывает появление, а затем исчезновение осадка. Что представляет собой соединение А? Напишите уравнения описанных превращений

5. В результате электролиза раствора масляной кислоты в бесцветной жидкости при 0 °С на аноде выделилась смесь двух бесцветных газов. Первый газ избирательно поглощается щелочью, второй – содержит 19,15% углерода. На катоде выделяется третий газ – легкий, бесцветный и горючий. Отношение объемов выделившихся газов равно 1 : 1 : 8 соответственно. Протеканием побочных электрохимических процессов можно пренебречь.

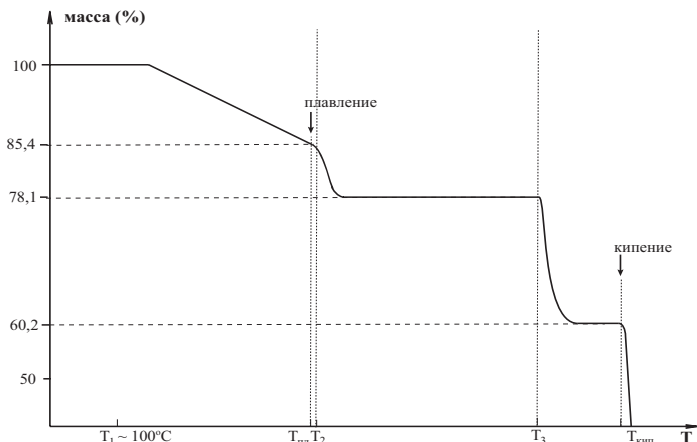
Какие газы выделились при электролизе? Что представляет собой растворитель? Образование каких побочных продуктов возможно в ходе электролиза упомянутого раствора? Каковы экологические аспекты использования второго газа? Обоснуйте Ваши ответы.

6. При обработке 11,47 г стехиометрической смеси двух простых веществ избытком разбавленной соляной кислоты выделяется 7,537 л бесцветного газа (25°C , 740 торр). При сплавлении такого же количества той же смеси с влажным едким натром выделяется такое же количество газа. При нагревании исходной смеси простые вещества (в инертной атмосфере) взаимодействуют друг с другом, причем, если обработать продукт реакции эфирным раствором хлороводорода, то выделяется бесцветный газ, который поглощается раствором едкого натра с выделением другого вышеупомянутого газа. Если образовавшийся щелочной раствор подкислить, выпадает бесцветный студнеобразный объемистый осадок. Какие простые вещества находились в смеси? Ответ проиллюстрируйте уравнениями описанных реакций.

7. Ангидрид гемимеллитовой кислоты



растворили в воде, прокипятили и раствор упарили до начала кристаллизации, затем охладили. Отфильтровали выпавшие иглы, высушили их и взвесили. Подвергли полученное вещество медленному нагреванию, при этом его масса менялась как указано на графике (за 100% принята масса вещества до нагревания). Испарением веществ ниже температуры их кипения можно пренебречь.

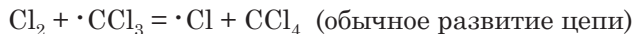


Объясните полученный результат.

8. 7,44 г кристаллогидрата некоторого соединения натрия **1** при нагревании до 60–70° превращается в жидкость, а при нагревании жидкости при 110–120° переходит в 4,74 г твердого вещества **2**, которое плавится без разложения при более высокой температуре. Полученное вещество **2** (4,74 г) разделено на три равные части. При внесении 1,58 г вещества **2** в избыток горячей концентрированной серной кислоты при нагревании выделяется 896 мл газа **3**. При внесении 1,58 г вещества **2** в избыток горячей концентрированной азотной кислоты выделилось 1792 мл газа **4**. При внесении 1,58 г вещества **2** в избыток концентрированной соляной кислоты выделяется 224 мл газа **3** и образуется 0,32 г осадка **5** желтого цвета. Газы **3** и **4** реагируют между собой с образованием твердого вещества **6** белого цвета и газа **7**, который может быть получен при кипячении вещества **5** с разбавленной азотной кислотой. При взаимодействии вещества **5** с веществом **6** в качестве единственного продукта реакции образуется газ **3**, причем из 0,32 г вещества **5** получается 672 мл газа **3**. Определите формулу вещества **1** и напишите уравнения всех описанных превращений. Объемы измерены при нормальных условиях.

Решения

1. Взаимодействие предельных углеводородов и их галогенопроизводных (полигалогенирование) с хлором является реакцией замещения, протекающей по свободнорадикальному механизму. Атомы хлора, образующиеся при фотораспаде молекул хлора, атакуют связи C–H в хлороформе и образуют HCl (газообразный продукт, хорошо растворимый в воде) и свободные радикалы $\cdot\text{CCl}_3$. При малой интенсивности освещения эти радикалы продолжают радикальную реакцию и образуют тетрахлорметан (вещество А):



При интенсивном освещении образуется большое количество радикалов $\cdot\text{CCl}_3$ (из-за наличия атомов хлора более стабильных, чем радикалы $\cdot\text{CH}_3$), которые могут соединяться между собой с образованием гексахлорэтана (вещество В):



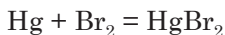
Гексахлорэтан имеет значительно большую молекулярную массу, чем CHCl_3 и CCl_4 , достаточно симметричные молекулы и представляет собой твердое возгоняющееся вещество.

2. Данную задачу можно было поместить в «требующие эрудиции». Странные зацепки – указание на состав продукта реакции позволяет сделать вывод о том, что во всех четырех исходных веществах присутствуют только два элемента. Следовательно, речь идет об аллотропных модификациях.

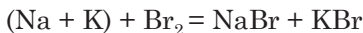
Свойства продукта реакции указывают эрудиту на то, что речь идет о фосфоре и кислороде.

Оксид фосфора (V) существует в виде двух кристаллических модификаций: одна – летучая, с молекулярно-кристаллической решеткой; другая – нелетучая, с атомной кристаллической решеткой.

3. На олимпиаде требовалось предъявить в качестве ответа две реакции:



и



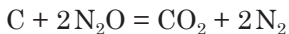
(для тех, кто не в курсе – сплав натрия и калия жидкий при комнатной температуре).

Можно было бы к этой паре добавить реакции такого жидкого сплава, например, с SO_2Cl_2 :



Продукты этой реакции написаны из соображений здравого смысла – но, возможно, если порыться в таблицах Туровой, найдется что-то более интересное...

4. Исходя из описанных свойств осадка, это карбонат кальция. Тогда газ без запаха – углекислый газ. В фильтрате содержится нитрат аммония.

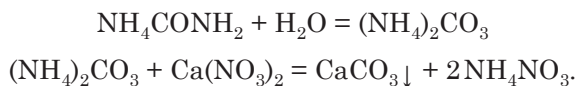


Естественно предположить, что исходная соль – карбонат аммония.

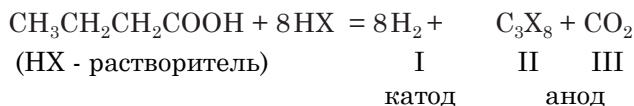
При реакции прореагировало 0,1 моль (0,2 г-экв.) нитрата кальция с 0,2 г-экв (7,8 г) вещества А. Эквивалентная масса А равна 39 и $M = 39x$ (78 или др. кратное 39).

Если А – карбонат аммония ($M = 96$, г-экв = 48), то его эквивалентная масса больше на 9 единиц (г-экв воды), чем определенная выше, т.е. А – дегидратированный карбонат аммония – карбамат аммония NH_4CONH_2 ($M = 78$).

В водном растворе он постепенно гидролизуеться до карбоната аммония:



5. Первая внятная подсказка – легкий, бесцветный и горючий газ. Немедленно возникает подозрение на водород, и цепочка выстраивается. Вторая, менее очевидная, но не менее весомая - то, что второй - тоже газ. Условию задачи удовлетворяет следующая схема электролиза:



$$3 \cdot 12 \text{ г углерода в } \text{C}_3\text{X}_8 \text{ — } 19,2\%$$

$$8 \cdot A \text{ г X в } \text{C}_3\text{X}_8 \text{ — } 80,85\%.$$

Откуда $A = 19$, X – фтор.

Образование гексана невозможно, так как объемное отношение CO_2 и газа II составляет 1:1. Получение 8 моль водорода возможно при удалении всех атомов водорода из масляной кислоты (4 моль) и образовании 4 моль водорода в результате электролиза растворителя. X не может быть сложной группой, так как C_3X_8 – газ.

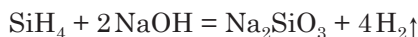
Возможные побочные продукты: гептафтормасляная кислота, ее фторангидрид и другие фторпроизводные масляной кислоты.

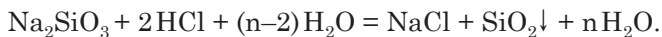
$$6. \quad \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{740 \cdot 7,537 \cdot 273}{760 \cdot 298} = 6,72 \text{ л, или } 0,3 \text{ моль.}$$

Бесцветный студнеобразный осадок может представлять собой только нерастворимое в кислотах вещество, т.е. это не гидроксид. Из того, что продукт обрабатывали эфирным раствором HCl, делаем вывод, что продукт разлагается водой, не давая нужного газа.

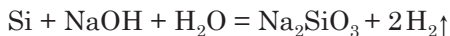
Предполагаем, что в эфирном растворе с HCl образуется гидрид (обычно разлагаются водой, так что соляная кислота не годится), который реагирует с NaOH, с выделением водорода, т.е. в исходной смеси есть металл (реакция с кислотой), и неметалл (реакция друг с другом).

Природу неметалла установить легко – это кремний, так как только он образует взвесь SiO_2 , не растворимый в кислотах:

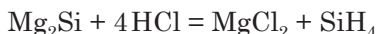
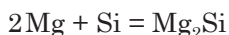
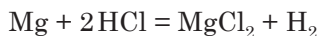




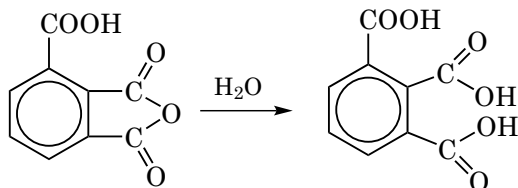
А вот природу металла установить сложнее. В любом случае, это не амфотерный металл, т.к. тогда бы со щелочью выделилось бы больше водорода.



Водорода выделилось 0,3 моль, значит, кремния было 0,15 моль, или 4,20 г., металла – 7,27 г., и выделяет этот металл 0,3 моль H_2 . Отсюда эквивалент металла – 12,1. Подходит только магний, поскольку титан, например, не дает такого количества водорода. Исходная смесь – смесь магния и кремния:



7. Ангидриды реагируют с водой с образованием кислот, следовательно:



При нагревании гемимеллитовой кислоты должна происходить обратная реакция, и одно из трех падений массы на графике должно ей соответствовать. Определим, какое падение ей соответствует, $M_{\text{к-ты}} = 210$, $M_{\text{ангидр.}} = 192$, тогда должно наблюдаться падение массы до $192/210 = 91,4\%$, следовательно, это не первое падение массы. Пересчитаем данные второго падения массы.

Пусть $85,4\% — 100\%$,

$78,1 — x\%$,

тогда $x=91,4\%$, что совпадает с расчетом.

Для третьего падения

пусть $78,1\% — 100\%$,

тогда $60,2\% — y\%$

и $y = 77,1\%$.

Следовательно, кислота существует в интервале $T_{пл.} — T_2$, и переходит в ангидрид при дальнейшем нагревании.

Рассчитаем падение массы ангидрида (третье падение массы).

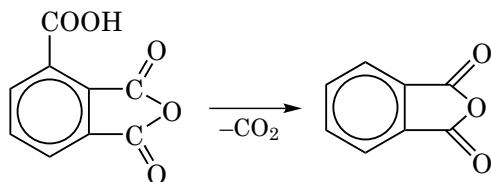
$$192 — 78,1\%$$

$$x — 60,2\%,$$

$$x = 148.$$

Отсюда $192 - 148 = 44$ г/моль, это CO_2

Следовательно, ангидрид декарбоксилируется:



Из водного раствора кислота могла выпасть только в виде гидрата, постепенное разложение которого обуславливает медленное первое падение массы на графике. Определим его молярную массу.

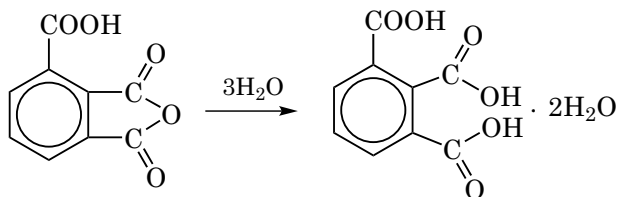
$$192 — 78,1\%$$

$$x — 100\%$$

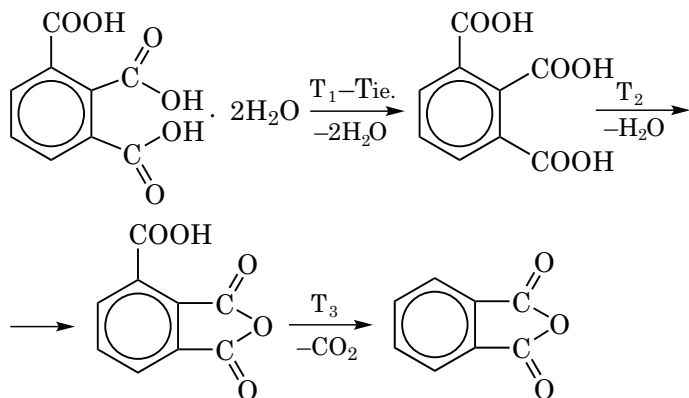
$$x = 246;$$

$$246 - 210 = 36, \text{ то есть два моля } H_2O$$

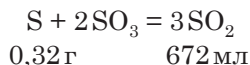
Таким образом, происходят следующие процессы: при растворении ангидрида



при нагревании



8. В последней фразе описана реакция 5 и 6 с образованием газа 3. А выше – что 5 желтое, а 6 – белое. И только один газ. Из чего следует, что 5 – соединение элемента в низкой степени окисления, 6 – в высокой, а 3 – в средней, и, скорее всего, 3 и 6 – оксиды. Сера просто напращивается:



Масса воды в кристаллогидрате: $7,44 - 4,74 = 2,70$ (г).

Идем дальше к началу. Безводная соль 2, реагирующая с соляной кислотой, выделяет S и SO_2 . Всего элементарной серы в этой реакции получается 0,32 г, плюс 0,32 г ее содержится в полученном SO_2 , всего 0,64 г, все это – в 1/3 исходной соли, т. е. всего серы в исходном веществе – $0,64 \cdot 3 = 1,92$ г.

В этой же реакции связывается серой в SO_2 0,32 г кислорода, и еще 0,16 г – в виде воды (водородом из соляной кислоты).

Всего кислорода – $0,32 + 0,16 = 0,48$ г, это из 1/3 соли, т. е. кислорода в исходной соли – $3 \cdot 0,48 = 1,44$ г.

Тогда на долю натрия приходится $7,44 - (2,70 + 1,44 + 1,92) = 1,38$ г.

Расчет формулы соли:

$$\text{Na} : \text{O} : \text{S} : \text{H}_2\text{O} = \frac{1,38}{23} : \frac{1,44}{16} : \frac{1,92}{32} : \frac{2,7}{18} = 2 : 3 : 2 : 5.$$

Формула соли – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



1.4. Ключевое химическое свойство.

Попробуйте сами понять, о чем идет речь. Приведенные химические подсказки и «вопросы на засыпку» взяты из олимпиад разных лет – начиная с шестидесятых годов прошлого века...

– «при растворении в соляной кислоте выделился газ без цвета и запаха, горящий в кислороде бездымным пламенем». Думаете, водород? В простейшем случае – да. В непростейшем – ацетилен, выделившийся из ацетиленида натрия. Есть и другие варианты – какие?

– «при пропускании электрического тока через прозрачный раствор на обоих электродах выделился газ с молекулярной массой 44»;

– «как получить водород состава HD (без примесей H₂ и D₂)?»;

– «к какому классу относятся вещества состава CH₅NO₂, CH₅NO₃, C₂H₅NO₄? (привести структурную формулу)»;

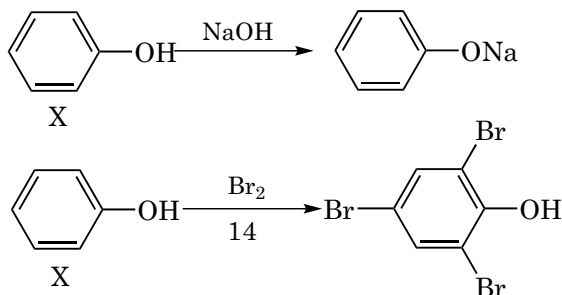
– «растворы двух солей одной и той же кислоты окрашивают лакмус в разный цвет...»

Начнем с задачи, вызвавшей споры своей неоднозначностью (Всеобщая олимпиада 1971 г.):

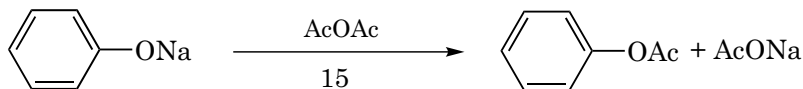
Пример. Можно допустить, что существует или промежуточно образуется неустойчивое органическое вещество состава C₆H₆O (I), которое должно гидрироваться при комнатной температуре (реакция 1) с образованием C₆H₁₂O (II), а при действии разбавленного раствора перманганата калия будет образовывать (р. 2) соединение C₆H₁₀O₅ (III), реагирующее с гидроксидом меди II в присутствии щелочей (р. 3) и присоединяющее водород (р. 4) с образованием C₆H₁₂O₅ (IV). Соединения II, III и IV реагируют с уксусным ангидридом (р. 5,6,7), образуя соответственно вещества C₈H₁₄O₂ (V), C₁₄H₁₈O₉ (VI), C₁₆H₂₂O₁₀ (VII). При действии на соединение II окислителей в мягких условиях (р. 8) образуется C₆H₁₀O (VIII), а в более жестких условиях (р. 9) C₆H₁₀O₄ (IX), обладающее кислым характером (р. 10) и не обесцвечивающее бромную воду. При нагревании продукта нейтрализации IX с большим избытком щелочи образуется *n*-бутан (р. 11). При пропускании паров II над нагретым платиновым катализатором (р. 12) образуется соединение C₆H₆O (X) которое реагирует (р. 13) с раствором едкого натра, не присоединяет водород при комнатной температуре в присутствии катализатора, но обесцвечивает бромную воду с образованием белого осадка (р. 14). Соединение X не реагирует с уксусной кислотой, а продукт реакции X с едким натром при действии уксусного ангидрида (р. 15) даёт C₈H₈O₂ (XI). Установите строение соединений I–XI и напишите их реакции 1–15.

Решение. Внимательный читатель разобьет задачу на несколько частей – странно ведущее себя вроде бы ароматическое соединение I (ну где это видано, чтоб ароматика гидрировалась при комнатной температуре и окислялась разбавленным раствором перманганата?); среднюю часть с, похоже, карбоновой кислотой IX, декарбоксилирующей щелочью полностью; и последняя часть с явным фенолом, проявляющим школьные свойства в виде реакции со щелочью и осадка с бромом.

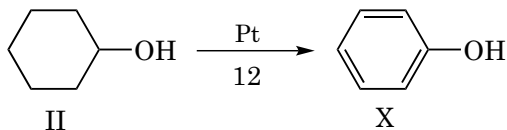
Вот этот фенол X и является ключиком к решению – хотя бы одно соединение в классической олимпиадной задаче должно проявлять очевидные химические свойства:



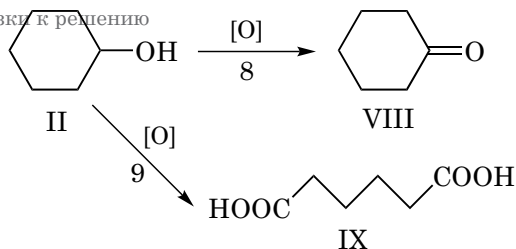
Последняя р.15 – проверочная, на случай, если реакцию фенолята с ангидридом знают, а пару предыдущих - нет:



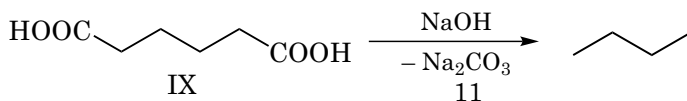
Дальше двигаемся к началу условия: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (II), пропуская над платиной получаем фенол, очевидно, циклогексанол:



Дальше к началу видим реакции окисления циклогексанола в мягких и жестких условиях:



Даже если непонятно, что за соединение IX получается при окислении циклогексанола, то при попытке нарисовать 4 кислорода мысль о размыкании цикла должна прийти сама. Тем более «кислый характер» и бромную воду не обесцвечивает, кратных связей нет. Декарбок-силирование этой кислоты (р. 11) тоже расписано в условии открытым текстом:



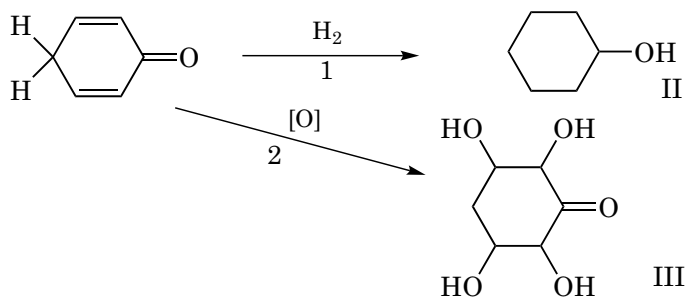
Оставляем на потом ацилирование уксусным ангидридом явных спиртов II, III, IV и пытаемся понять, какое же «неустойчивое органическое вещество» может гидрироваться при комнатной температуре, образуя циклогексанол? Во-первых, совершенно очевидно, что никаких следов ароматического цикла в I нет – так легко ароматика гидрироваться он не будет, и перманганатом окисляться тоже. Но при этом все-таки цикл, причем шестичленный. Предположим, что цикл содержит несопряженные двойные связи, тогда имеем два варианта:



т. е. а) кетонная форма фенола и б) гипотетическая неароматическая его форма.

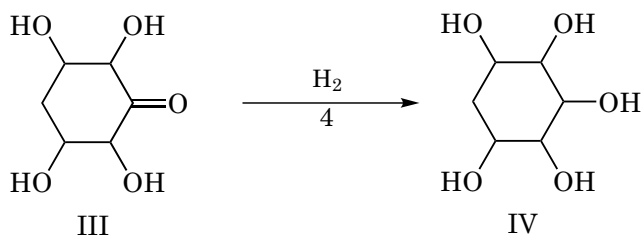
Авторы задачи имели в виду вариант а) (равновесие между «нормальным» фенолом и его кетонной формой $\sim 1:10^{-30}$), хотя вариант б) в смысле времени существования ничуть не хуже (или не лучше?) – такие структуры являются промежуточными в некоторых реакциях ароматического отщепления-присоединения, их идентифицируют в виде димеров (подумайте, какой структуры?).

Гидрирование и окисление перманганатом:

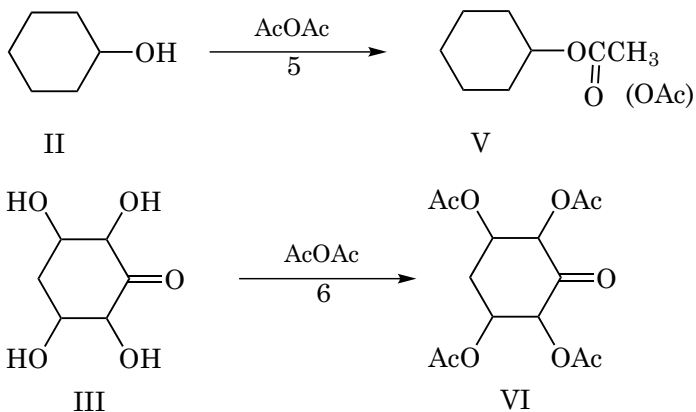


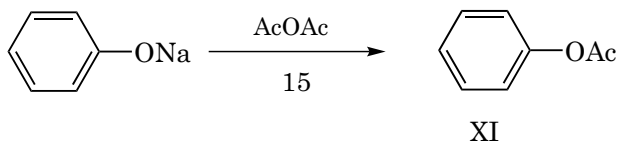
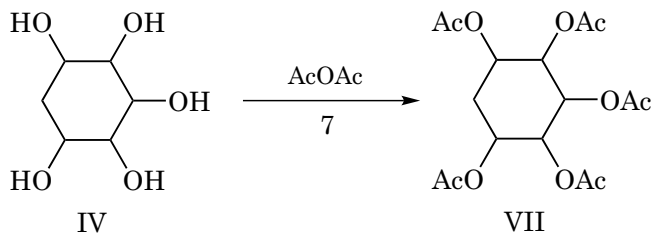
Написать реакцию последнего полигликоля с гидроксидом меди предлагаем самостоятельно.

Гидрироваться он должен по карбонильной группе:



И, наконец, реакции ацилирования:





Задачи

1. При термическом разложении бесцветного кристаллического вещества А (400 К) получены только газообразные продукты. После охлаждения до 273 К объем газов уменьшился более чем в три раза. Оставшийся газ В разбавили для замедления реакции аргоном и полученную смесь пропустили над раскаленными магниевыми стружками. Затем магниевые стружки обработали водяным паром и получили газ В, объем которого в два раза больше объема газа Б. При взаимодействии газа В с азотной кислотой получается вещество Г, имеющее тот же качественный состав, что и вещество А.

Назовите вещества А, Б, В, Г.

Предполагая, что все описанные реакции протекают количественно, напишите, как изменится условие задачи при замене вещества А на вещество Г.

Напишите уравнения всех реакций.

2. Смесь стружек двух металлов растворяли в концентрированной азотной кислоте. Часть стружек растворилась, остаток растворился после прибавления к полученной смеси соляной кислоты. Полученный раствор нейтрализовали, прибавили избыток раствора перманганата калия и затем подщелочили. Выпавший осадок несильно прокалили. Получили смесь двух оксидов, полностью растворяющуюся в соляной кислоте с выделением хлора и образованием раствора, дающего после нейтрализации красное окрашивание с роданидом аммония.

Определите металлы, взятые для анализа. Напишите уравнения проведенных реакций.

3. Циклический углеводород А состава C_6H_{10} при контакте с металлической платиной при комнатной температуре превращается в смесь двух углеводородов Б и В, причем общая масса смеси Б + В равна массе А. В молекуле соединения В как атомы углерода, так и атомы водорода равноценны.

Равные весовые количества вещества А и полученной из него смеси Б + В при гидрировании над платиной поглощают одно и то же количество водорода, причем в обоих случаях получается одно и то же количество соединения Б. При более высокой температуре равные массы как исходного вещества А, так и смеси Б+В отщепляют одинаковое количество водорода, причем в обоих случаях образуется одно и то же количество соединения В. Углеродный скелет исходных и конечных веществ при всех описанных превращениях не меняется. Что собой представляют вещества А, Б и В? Напишите уравнения описанных реакций.

4. Фиолетовый раствор разбавили водой 1:1 по объему. Окраска исчезла. Тот же фиолетовый раствор смешали с анилином, а затем добавили метилиодид. Образовались N-метиланилин и N,N-диметиланилин. Если в исходный раствор пропускать ацетилен, а затем добавить избыток метилиодида, образуются бутин-2 и пропин. Как Вы думаете, что представляет собой фиолетовый раствор?

5. Две жидкости, первая – водный раствор вещества А, вторая – расплав вещества Б, выделяют на аноде водород при их электролизе. Если чистые вещества А и Б осторожно смешать, снова выделится водород. Если то, что при этом получится, нагреть со щелочью, водород выделится и в этом случае. Определить А и Б.

6. Соединение состава $C_6H_{10}O_4$ при нагревании с раствором едкого натра дает вещества, формулы которых CH_4O и $C_4H_4O_4Na_2$. Последнее вещество при подкислении выделяет кислоту, которая при нагревании теряет диоксид углерода и превращается в пропионовую кислоту. Изобразите структурную формулу исходного соединения.

7. Соединение А, состава $C_6H_{12}O_2$, реагирует без нагревания с металлическим натрием, образуя вещество Б состава $C_6H_{10}O_2Na$.

При пропускании А над нагретым оксидом алюминия образуется углеводород В, состава C_6H_8 .

Какое вещество получится при действии 1 моля брома на 1 моль вещества В, если известно, что из В при пропускании над нагретым металлическим никелем получается вещество Г, не обесцвечивающее

бромную воду? Нарисуйте структурные формулы соединений А, Б, В, Г; напишите уравнения происходящих реакций.

8. Соединение А состава $C_4H_{10}O_2$ реагирует без нагревания с металлическим натрием, образуя только одно вещество В состава $C_4H_9O_2Na$. При действии на В воды образуется исходное соединение А. При кипячении А с концентрированной бромоводородной кислотой образуется смесь двух бромсодержащих соединений, которая при действии спиртового раствора щелочи выделяет газообразные углеводороды. Если смесь углеводородов пропустить через аммиачный раствор хлорида меди (I), то образуется осадок, а оставшийся газ С обесцвечивает бромную воду. Каким строением обладает вещество А и как его можно получить из вещества С? Напишите уравнения реакций.

9. Формула кристаллического вещества А, выделенного из природных объектов, $C_5H_{10}O_4$. Водный раствор вещества А дает реакцию серебряного зеркала. Нагревание вещества А с водным раствором иодоводорода и красным фосфором ведет к образованию n-пентана. При действии уксусного ангидрида вещество А образует соединение $C_{11}H_{16}O_7$, нерастворимое в воде и не дающее реакции серебряного зеркала, но при нагревании с водой в присутствии кислоты легко превращается в соединение $C_9H_{14}O_6$, способное давать реакцию серебряного зеркала. Нагревание вещества А с метанолом в присутствии следов хлороводорода приводит к образованию соединения $C_6H_{12}O_4$, не способного вступать в реакцию серебряного зеркала. Установите структурные формулы вещества А. Запишите уравнения проведенных реакций. Изобразите возможные варианты пространственного строения вещества А.

10. Некоторое органическое соединение А реагирует с гидроксидом кальция с образованием вещества В. Прокаливание вещества В при высокой температуре приводит к веществу С. Если соединение С нагревать с избытком хромовой смеси, то в растворе после окончания реакции можно найти только исходное органическое соединение А, но в количестве примерно в два раза меньшем, чем было взято вначале. Указанную цепочку можно повторять до тех пор, пока вещество А практически полностью не исчезнет. Что представляет собой исходное вещество А? Напишите схемы описанных превращений.

11. При взаимодействии с металлическим натрием 5 г жидкости А, перегоняющейся при постоянной температуре $84,1^\circ C$, выделяется 0,622 л горючего газа Б. С нагретым металлическим натрием газ Б образует солеобразное вещество В, легко разлагающееся водой с выделением 1,244 л того же газа Б. Такая же навеска жидкости А обесц-

вечивает серноокислый раствор 8,243 г перманганата калия, при этом выделяется белое вещество Г, легко возгоняющееся при нагревании, а при прокаливании со щелочью дающее бензол, О каких веществах идет речь? Что собой представляет жидкость А? Напишите уравнения упомянутых в задаче реакций.

12. Газ Х пропускали через раствор сульфида бария до тех пор, пока не получили осадок и практически чистую воду. Если выпавший осадок отфильтровать и обработать соляной кислотой, то он частично растворяется, и при этом выделяется тот же газ Х. Оставшееся нерастворимое вещество при нагревании с концентрированной серной кислотой образует газ Х, причем в растворе после реакции остаются только остаток серной кислоты и вода. Объясните все происходящие процессы и напишите уравнения реакций.

13. Вещество Х, устойчивое к действию водного раствора гидрокарбоната калия, при каталитическом гидрировании избытком водорода на платине при температуре 80–100 °С образует одно-единственное соединение А, которое существует в виде двух оптических антиподов.

Взаимодействие Х с водно-аммиачным раствором оксида серебра позволяет выделить из водного раствора кристаллическое соединение В. Подкисление соединения В дает соединение С, которое не выделяет газообразного продукта при нагревании до 150–200 °С. Само вещество В при нагревании до 250–300 °С превращается в вещество D, содержащее 21,9% азота по массе. Если соединение В прокалить с избытком твердой щелочи, то получают газообразные продукты, имеющие плотность по водороду, равную 12,67, которые частично поглощаются разбавленной серной кислотой и полностью поглощаются 98% серной кислотой.

1. Установите функциональные группы, имеющиеся в структуре исходного соединения Х, Напишите соответствующие уравнения реакций.

2. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений Х, имеющих эти функциональные группы.

3. Выберите однозначно структуру соединения Х.

Решение должно быть подтверждено расчетами и обоснованным отказом от всех формул, не удовлетворяющих условиям задачи.

14. Углеводород I (C_6H_6) используется как полупродукт в органическом синтезе. Его синтезируют в одну стадию, действуя на II (C_5H_4O) реактивом III. II является сильным основанием и нуклеофилом: реагирует с HBr и CH_3Br , образуя соли IV и V соответственно. Элементный анализ III, IV, V дал следующие результаты

соединение	%P	%X	%Y
III	34.44	53.33	12.22
IV	18.13	28.07	7.02
V	16.76	32.43	7.57

- а) Определите X, Y, а также простейшие формулы III, IV, V.
 б) Приведите структурные формулы I – V, если известно, что в спектре ПМР соединения II имеется только 2 пика.
 в) Напишите уравнения всех реакций.
 д) Предложите механизм синтеза I из III.
 е) Как регенерировать III из IV?

15. Элемент X входит в соединения А и Б, по-разному изменяющие окраску лакмуса. Вещество А сгорает в продуктах термического разложения Б, образуя среди прочих простое вещество X. Продукт реакции А с Б, полученный при комнатной температуре, разлагается при сильном нагревании, образуя простые вещества X, Y и воду. Сжиганием А в Y также получают вещество X, в присутствии катализатора – вещество с молекулярной формулой XY, а при избытке Y – смесь, дающую при растворении в воде соединение Б. О каких веществах идет речь? Приведите уравнения соответствующих реакций.

16. Два кислородсодержащих органических вещества А и В принадлежат к разным классам. Соединение А имеет молекулярную формулу $C_5H_{12}O$. При окислении оксидом хрома(VI) оно образует вещество состава $C_5H_{10}O$ (A_1), которое с фенилгидразином образует продукт превращения A_2 , но A_1 не восстанавливает реактив Фелинга (раствор сульфата меди и тартрата калия-натрия в 10%-ном NaOH). Дополнительно известно, что А иод действием серной кислоты дегидратируется с образованием углеводорода C_5H_{10} , окисление которого (озонолиз) дает пропанон(ацетон) и этановую(уксусную) кислоту.

Соединение В имеет молекулярную формулу $C_5H_8O_2$. Оно образует диоксим (B_1) и реагирует с реактивом Шиффа (фуксинсернистой кислотой). При исчерпывающем восстановлении В превращается в пентан (B_2).

1. К каким классам органических соединений принадлежат вещества А и В?

2. О каких конкретных веществах идет речь? Напишите структурные формулы А и В и назовите их по номенклатуре IUPAC.

3. Напишите структурные формулы продуктов превращений $A_1 - A_3$ и $B_1 - B_2$.

17. Органические вещества А и В при нагревании с концентрированной серной кислотой образуют соответственно газообразные (при комнатной температуре) вещества С и D, имеющие одинаковый состав (в процентах по массе) и обесцвечивающие бромную воду. Вещество С при действии концентрированной серной кислоты и последующем разбавлении полученного раствора образует исходное вещество А. Соединение D в тех же условиях не образует исходного соединения В. Объем продуктов сгорания смеси одного моль С с 1 моль D в шесть раз больше объема исходной смеси С и D (при одинаковых условиях, исключающих конденсацию паров воды), причем для полного сгорания вещества D необходимо вдвое больше кислорода, чем для полного сгорания такого же количества вещества С. Какие продукты (кроме С и D) могли образоваться при нагревании смеси вещества А и В с концентрированной серной кислотой?

Напишите уравнения всех описанных и возможных реакций.

18. Два газа А и B реагируют при комнатной температуре только в присутствии воды, образуя смесь солей В и Г с одинаковым качественным, но разным количественным составом. Эта смесь при осторожном нагревании выделяет газы Д и Е. Газ Д может реагировать с водородом с образованием А или с избытком кислорода в жестких условиях с образованием B. Определите вещества А–Е, укажите условия проведения упомянутых реакций.

19. Масс-спектрометрическое исследование неизвестного вещества А показало, что его молекулярная масса – 226. При обработке вещества раствором серной кислоты при небольшом нагревании выделяется газ В, из которого при охлаждении до н.у. конденсируется жидкость, вступающая в реакцию серебряного зеркала, а оставшийся газ при пропускании в аммиачный раствор соли ртути (II) образует исходное вещество А. Определите, какие вещества упомянуты в задаче и напишите уравнения происходящих реакций.

20. Соединения А и В имеют одинаковый состав $C_{10}H_{14}$. Соединение А окисляется кислотным раствором перманганата калия в очень жестких условиях с образованием кислоты С в качестве единственного органического продукта. При обработке С NaOH образуется соль D, в которой все атомы водорода неразличимы. Соединение В окисляется кислотным перманганатом калия в более мягких условиях с образованием кислоты Е, в качестве единственного органического продукта. Натриевая соль F, полученная из Е, также содержит только эквивалентные атомы водорода. Известно, что кислота С – одноосновная, а кислота Е – трехосновная.

- a) Определите строение соединений А, В, С, D, E и F.
- b) Запишите уравнения упомянутые реакций окисления А и В. Расставьте коэффициенты.
- c) Предложите методы синтеза соединений А и В из органических соединений, содержащих в своем составе не более 4 атомов углерода, и любых неорганических веществ.

21. Задача посвящена активному хлорирующему агенту – оксиду хлора (I), или дихлормоноксиду.

Два изомера А и Б состава $C_8H_{10}O_3S$, устойчивые к действию холодного раствора перманганата калия и бромной воды и способные прореагировать с одним эквивалентом щелочи, ввели в реакцию с одним эквивалентом дихлормоноксида в тетрахлорметане. При этом оказалось, что вещество А реагирует с ним одинаково быстро как в темноте, так и на свету, образуя единственный продукт В состава $C_8H_7O_3Cl_3S$. Вещество Б также дает единственный продукт Г такого же состава, однако, в отличие от А, реакция ускоряется под действием света и замедляется при добавлении иода.

Известно, что Г способно прореагировать с 5 эквивалентами едкого натра, в отличие от В, которое связывает лишь один моль щелочи.

Объясните результаты экспериментов. Определите строение А – Г.

22. Из 300 г соединения А, имеющего молекулярную массу 149,5, при термическом разложении в инертной атмосфере получено 80 г важного технического материала Б, а выделившийся при этом газ В при пропускании в водный раствор избытка нитрата серебра образует осадок Г, нерастворимый в азотной кислоте, но растворимый в избытке аммиака. При разложении соединения А массой 10 г в кислороде образуется 4 г соединения Д, которое не растворяется в большинстве минеральных кислот.

Назовите соединения А, Б, В, Г и Д. Напишите уравнения всех упомянутых реакций; формулы изомеров соединения А.

23. Вещество А с плотностью по воздуху 2,16 сожгли в избытке кислорода, и газообразные продукты сгорания пропустили сначала через избыточное количества раствора нитрата серебра (склянка 1), затем – известковой воды (склянка 2). При этом продукты сгорания полностью поглотились, а в обоих сосудах выпали осадки. Если поменять последовательность растворов поглотителей, то в склянке 2 осадок выпадет, а в склянке 1 – нет. В промышленности соединение А получают из вещества Б (старый способ) или из вещества В (новый способ).

1) Определите вещество А, назовите его и приведите уравнения всех упомянутых реакций.

2) Назовите вещества Б и В, приведите схемы реакций синтеза из них вещества А; в чем преимущества нового способа получения?

3) Как получают в промышленности Б и В?

4) Что производят из соединения А? Приведите механизм процесса. Каково строение продукта? Где он используется?

5) Вещества Б и В способны взаимодействовать с одним из газов, образующимся при сгорании А. Приведите схемы реакций. С каким из веществ (Б или В) реакция осуществляется легче и почему? Назовите получающиеся вещества, считая, что в обоих случаях взаимодействие осуществляется в соотношении 1:1. Какое из этих веществ обладает меньшим дипольным моментом и почему?

24. Углеводород А взаимодействует при комнатной температуре в толуольном растворе с эквимолярным количеством соединения В ($C_4H_2O_3$) с образованием единственного соединения С. Углеводород А может реагировать с металлическим натрием с выделением водорода и образованием соединения, которое широко используется в металлоорганической химии. Соединение А может присоединять две молекулы брома. Соединения В и С могут присоединять по одной молекуле брома, а при растворении в воде дают кислую реакцию. При действии на соединение С окислителя (озон или оксид хрома (VI) в уксусной кислоте) и последующим гидролизом образуется циклопентан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота. Опишите все химические превращения соединений А, В и С. В чем причина высокой кислотности углеводорода А? Сколько геометрических изомеров может иметь соединение С?

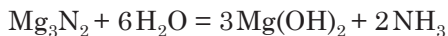
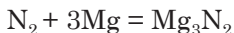
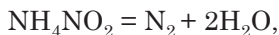
Решения

1. Г – явно нитрат, причем не дающий твердого остатка при разложении. Таким соединением может быть только нитрат аммония NH_4NO_3 .

Тогда В – NH_3 , а Б, по условию, – N_2 .

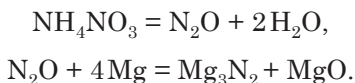
Таким образом, А – NH_4NO_2 .

Реакции:



При замене А на Г требуется указать: «...при осторожном термическом разложении...» и «...при растворении в азотной кислоте получается исходное вещество».

При новом условии изменятся реакции:

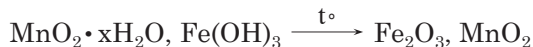


2. Вот он, ключик: при окислении нейтральным раствором перманганата получено два оксида! Это говорит о том, что один из металлов смеси – марганец. Иначе получилось бы три оксида.

Красное окрашивание с роданидом аммония говорит о том, что второй из металлов – железо, Пассивирование одного из металлов азотной кислотой – дополнительное указание на железо. Проведенные реакции!



(при добавлении раствора HCl просто произошло разбавление) либо:

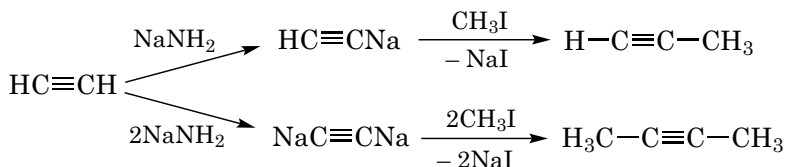
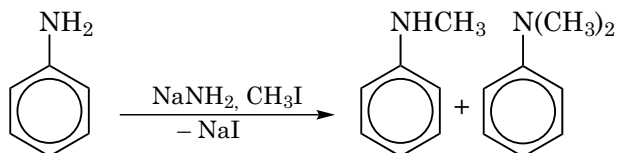


3. Задача из школьного учебника – превращения циклогексена в реакциях гидрирования-дегидрирования.

А – циклогексен, Б – циклогексан, В – бензол. На бензол явно указывает эквивалентность атомов углерода и водорода. Каталитическое диспропорционирование циклогексена открыто в 1911 г. Н.Д.Зелинским.

4. Задача помещена в «ключевые химические свойства», потому что ориентироваться в решении только на цвет раствора сложно, мало ли фиолетовых растворов существует... А вот такая реакция, как метилирование анилина – это уже ключ. Очевидно, что в растворе присутствует сильное основание, удаляющее H⁺ из системы. Это не раствор щелочи, фиолетовые растворы щелочи – из области фантастики. И раствор неводный, иначе он бы не реагировал на воду при разбавле-

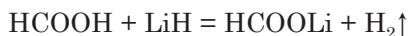
нии ею. Обращаем внимание на соседа воды – жидкий аммиак и предполагаем, что HI удаляется в виде иодида натрия. Тогда ничего не остается, как постулировать, что исходный раствор – это раствор аналога щелочи в жидком аммиаке, амида натрия NaNH_2 , а все упомянутые реакции являются аналогами реакций в водных и спиртовых растворах:



5. Какой-то уж очень однообразный ключик – везде выделяется водород. Начинаем вспоминать, в каких случаях водород выделяется на аноде при электролизе. Уже были такие задачи, и это был электролиз расплава гидридов. Предположим, что вещество Б – гидрид щелочного (щелочноземельного) металла.

Но водный раствор??? Никак не может получиться, что в водном растворе водород вдруг разряжается на аноде, т.е. имеет степень окисления -1 ! Идеи есть? Давайте попробуем представить химический процесс, в котором водород выделяется именно на аноде, потому что некая частица отдает электрон на аноде и образует сразу H^- и H^+ .

Настоятельно рекомендуем единственную (нам известную, может, конечно, еще есть) такую частицу формиат-ион HCOO^- . При отдаче ею электрона происходит электрохимическая реакция Кольбе, HCOO -радикал выделяет CO_2 , а водород схлопывается в молекулярный вид. Дальше уже проще – если смешать гидрид (допустим, лития) с муравьиной кислотой, получится водород:

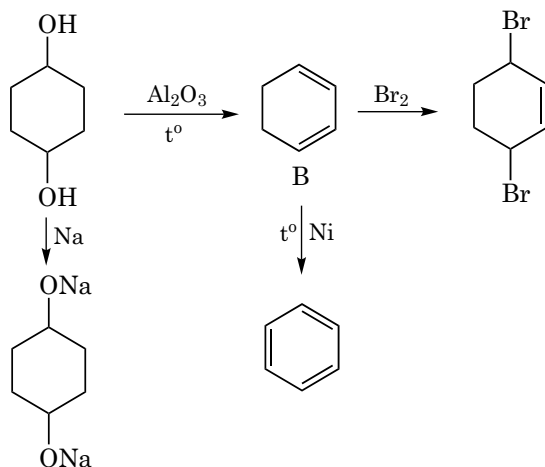


А при нагревании соли карбоновой кислоты со щелочью происходит декарбосилирование:

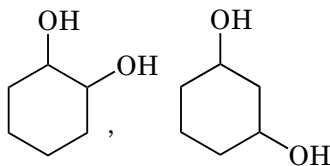


6. Диметиловый эфир метилмалоновой кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$. Не янтарной, а именно метилмалоновой.

7.



изомеры А:

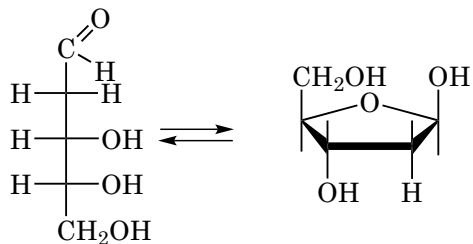


8. Соединение А относится к ряду предельных, содержит одну гидроксильную группу и простую эфирную группу (реакция с натрием и гидролиз алкоголята). Действие щелочи на смесь моно- и дибромпроизводного углеводорода дает смесь ацетилена (реакция с солью меди (I)) и этилена (реакция с бромной водой). Следовательно, это моноэтиловый эфир этиленгликоля $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

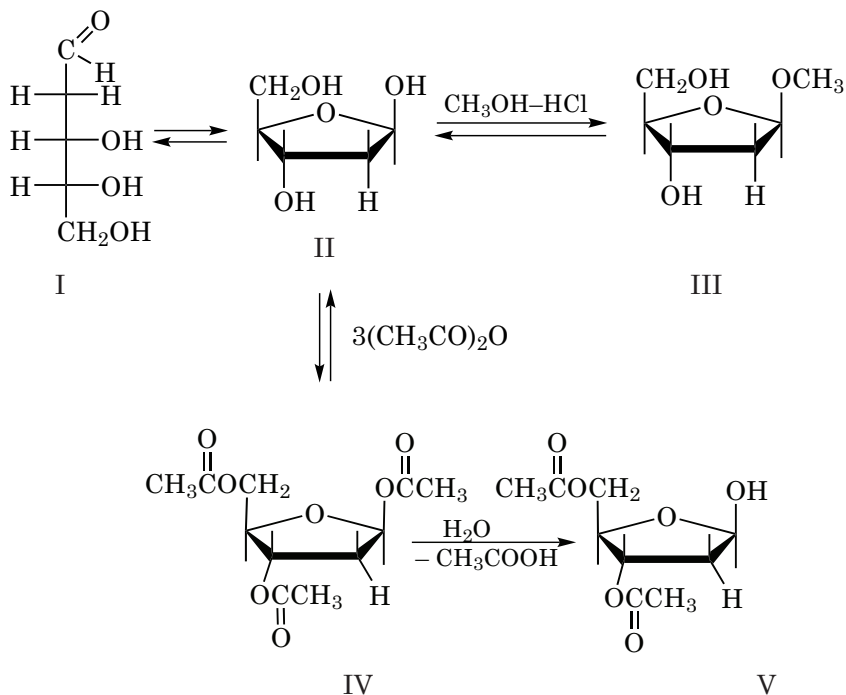
9. Вещество А характеризуется следующими свойствами:

- продукт восстановления – н-пентан;
- имеет неразветвленный углеродный скелет;
- вступает в реакцию серебряного зеркала, поэтому содержит в своем составе альдегидную группу; ацилируется до триацетата $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7$; имеет три гидроксильные группы.

Судя по приведенным свойствам, А – тригидроксипенталь. Этому составу отвечает природное соединение D-2-дезоксирибоза, образующаяся при гидролизе ДНК:

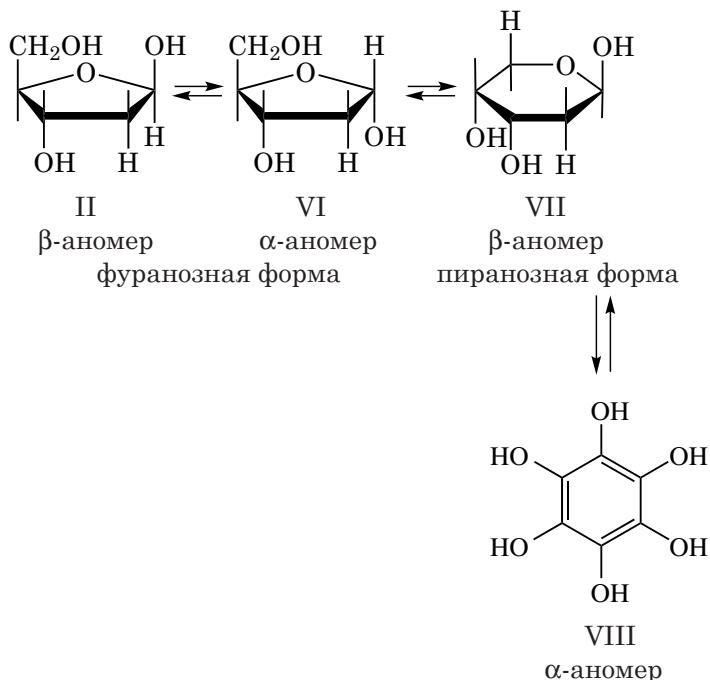


Особые свойства одного из трех гидроксильных А (легкий гидролиз 1 триацетата до диацетата $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$, образование метилового эфира с метанолом в присутствии HCl) свидетельствуют о способности образовывать циклическую форму:



Соединения III и IV не дают, а V дает реакцию серебряного зеркала, поскольку лишь соединение V способно переходить в ациклическую форму, содержащую альдегидную группу.

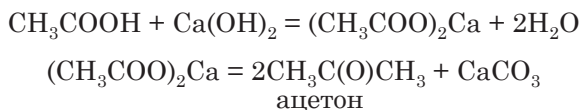
Кроме указанной циклической формы II, для вещества А возможно существование и в трех других формах:



Следует отметить, что мутаротация — это изменение оптической активности раствора углевода до установления равновесия между различными таутомерными формами циклического (фуранозные — II, VI, пиранозные — VII, VIII) и ациклического строения — I.

10. Логично предположить, что:

- вещество А — органическое;
- при реакции А с гидроксидом кальция образуется соль, разлагающаяся при нагревании; обычно при этом уходит атом углерода в виде CaCO_3 ;
- если при окислении хромовой смесью отщепляется еще один углерод, а в результате получается только А, то это означает, что в составе А — $2n$ моль углеродов, при нагревании все димеризуется, получается С с $(4n-1)$ атомами (один ушел в карбонат), а при окислении удвоенной молекулы бихроматом отщепилось еще два, чтобы осталось (по условию) n моль углеродов.
- т. е. n может быть равен только 1, а А — только уксусная кислота:

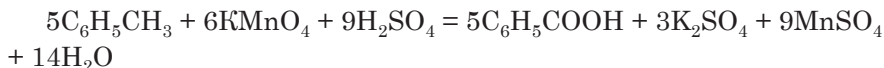




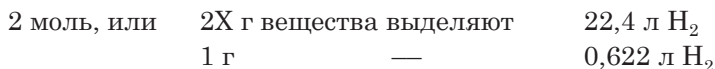
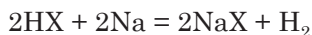
Ответ: А – уксусная кислота, С – ацетон.

11. Первая очевидная реакция, упомянутая в условии – окисление перманганатом с образованием бензойной кислоты Г, дающей со щелочью бензол. Следовательно, исходная жидкость содержит замещенный бензол с температурой кипения 84°C . Ходячие справочники могут в этом месте написать ответ, а мы попробуем определить логически, что же это за жидкость А, выделяющая с натрием явный водород (второй ключик), который дальше с тем же натрием дает гидрид.

В исходном решении этой задачи была фраза «так как температура кипения меньше 100° , то А содержит толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ». Ничего не остается, как принять на веру (как и все нормальные химики, мы не помним температуры кипения ни для этил- и изопропилбензолов, ни для их водных азеотропов, если они вообще существуют) и проверить соответствие этого утверждения условию задачи:



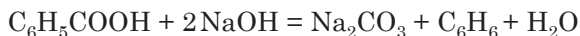
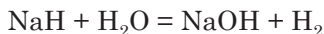
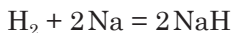
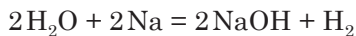
Вещество А содержало $5242 \cdot 92 \cdot 8,243/6 \cdot 158 = 4$ г «толуола» – пока в кавычках, т.к. нужно посмотреть, будет ли оставшийся 1 г жидкости А представлять собой какое-то реальное вещество с кислым водородом:



Отсюда $X = 18$, т.е. мы получили внятный второй компонент жидкости А и подтвердили, что первым является толуол.

Таким образом, исходное вещество – азеотропная смесь толуола (80%) и воды (20%).

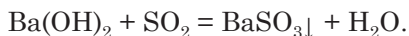
Остальные уравнения реакций:



12. Вероятно, ключевым является тот момент, что газ X должен быть окислителем сульфида бария – а иначе как же получить чистую воду и осадок – явно содержащий серу и нерастворимую соль бария? А окисляющих газов, чтоб как-то удовлетворяли первой реакции, всего два – озон и SO_2 . Только озон в дальнейших реакциях, описанных в условии, никак выделяться не может, остается SO_2 . Таким образом, неизвестный газ X представляет собой диоксид серы SO_2 , который при реакции с раствором сульфида бария сначала образует осадок серы:



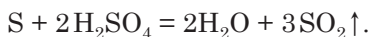
При дальнейшем пропускании сернистого газа выпадает осадок сульфита бария:



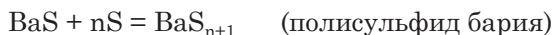
При действии соляной кислоты происходит растворение только сульфита бария, и выделяется исходный газ X (SO_2):



Остающаяся нерастворенной сера окисляется при нагревании с концентрированной серной кислотой, образуя тот же диоксид серы:



Сера способна также растворяться в растворах сульфидов, и, в частности, в растворе сульфида бария:



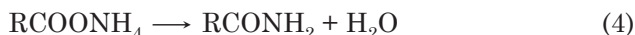
13. Реакции присоединения водорода и серебряного зеркала, а также последующие превращения **B** указывают на наличие в структуре **X** альдегидной группы:



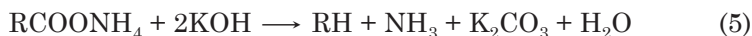
A



B



D



Величина плотности продуктов реакции (5) по водороду:

$$M = 2D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 12,67 = 25,34 \text{ (г/моль)},$$

позволяет утверждать, что в ее состав наряду с NH_3 ($M=17$) входит более тяжелый углеводород C_xH_y ($M = 12x + y$) или соединение $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k$ ($M = 12x + y + 16z + 14k$).

Если **B** – аммонийная соль монокарбоновой кислоты, то по уравнению (5) $n(\text{RH}) : n(\text{NH}_3) = 1 : 1$, и тогда

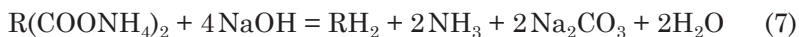
$$M = 0,5(12x + y) + 0,5 \cdot 17 = 25,34, \text{ или} \\ 12x + y = 33,68 \quad (6).$$

Решение неопределенного уравнения (6) в целых числах дает $y = 10$ или 9 , но формулы C_2H_{10} или C_4H_{18} невозможны (для продукта реакции состава $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k$ решение уравнения

$$12x + y + 16z + 14k = 33,68,$$

в целых числах также дает неприемлемые формулы H_4NO , CH_3N и CH_6O).

Если предположить, что **B** – аммонийная соль дикарбоновой кислоты, то по уравнению (7)



$$n(\text{RH}_2) : n(\text{NH}_3) = 1 : 2 \text{ и } M = M_{(\text{RH}_2)}/3 + 2 \cdot 17/3 = 25,34,$$

откуда

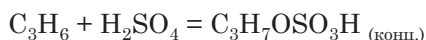
$$12x + y = 42 \quad (8)$$

Решение неопределенного уравнения (8) дает $x = 3$, $y = 6$, то есть формула углеводорода RH_2 : C_3H_6 . Решение неопределенного уравнения

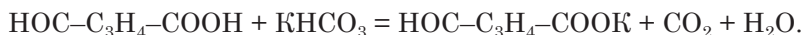
$$12x + y + 16z + 14k = 42$$

приводит либо к неприемлемым формулам $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, CH_4N_2 или $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$, которые не соответствуют реально существующим веществам, либо к формуле $\text{CH}_3\text{N}=\text{NH}$, однако последнее соединение не может быть получено по уравнению (7). (Анализ возможных превращений солей три- или тетракарбоновых кислот также не приводит к разумным формулам для второго компонента газовой смеси).

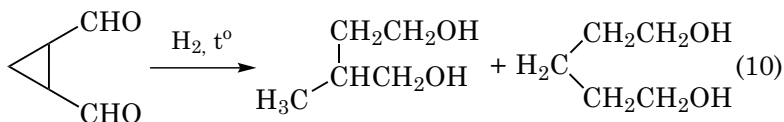
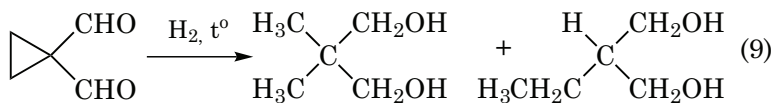
Качественный состав смеси $[\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NH}_3]$ подтверждается и данными о частичном поглощении смеси раствором H_2SO_4 и полном поглощении конц. H_2SO_4 :



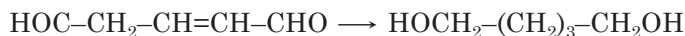
Таким образом, **В** представляет собой аммонийную соль дикарбоновой кислоты $\text{C}_3\text{H}_4(\text{COONH}_4)_2$, а исходное вещество **Х** могло быть диальдегидом $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CHO})_2$. Структура альдокарбоновой кислоты исключается, т.к. она должна реагировать с KHCO_3 :



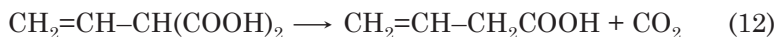
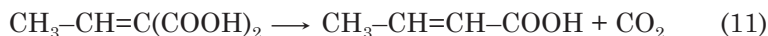
Существуют два изомерных углеводорода состава C_3H_6 – циклопропан и пропен, поэтому **Х** мог быть или циклопропандиальдегидом или пропендиальдегидом, но структуры с циклопропановым кольцом не удовлетворяют условию задачи, т.к. производные циклопропана при повышенных температурах гидрируются с раскрытием трехчленного цикла и образованием смеси изомерных продуктов:



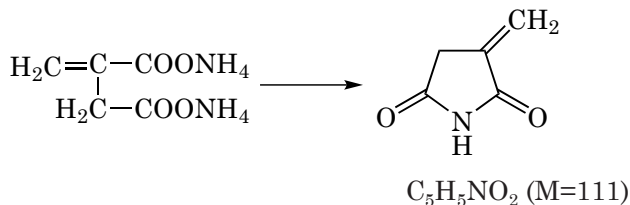
Таким образом, **Х** представляет собой один из 7 изомерных пропендиальдегидов, а кислота **С** – одну из 7 изомерных кислот с взаимным положением функциональных групп: 1,1-, 1,2-(цис- и транс-), 1,3-(цис- и транс-), 2,3- и 3,3-Цис-транс-1,3-пропендиальдегиды не удовлетворяют условиям задачи, т.к. они дадут при гидрировании пентандиол-1,5, не имеющий хиральных центров.



1,1- и 3,3-пропендиальдегиды при окислении дадут аналоги малоновой кислоты, которые при нагревании должны отщеплять CO_2 , что противоречит поведению **С** по условиям задачи.

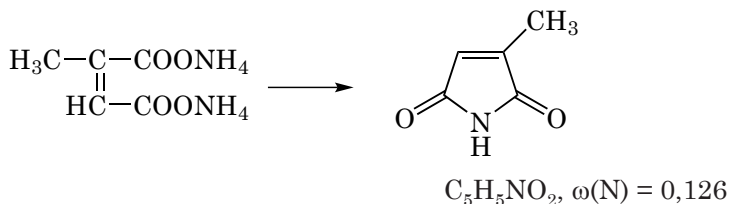


Аммонийная соль 2,3-пропандикарбоновой (метилентантарной) кислоты при нагревании должна превратиться в замещенный сукцинимид:

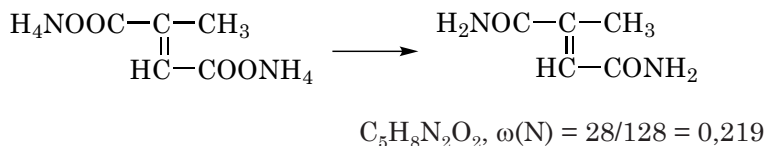


Но этот имид содержит $\omega(\text{N}) = 14/111 = 0,126$, или 12,6 % азота, а не 1,9 % (по условию задачи).

Из остающихся для рассмотрения 1,2-пропандиальдегидов (и кислот) цис-изомер не удовлетворяет условию задачи, т.к. аммонийная соль метилмалеиновой кислоты при нагревании будет превращаться в 2-метилмалеинимид, также содержащий 12,6 % N:



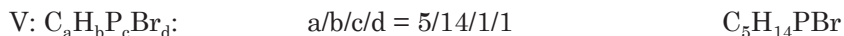
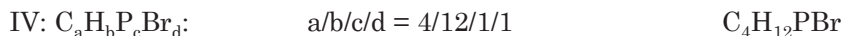
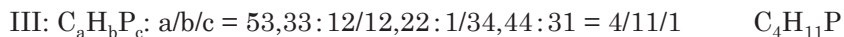
И только аммонийная соль метилфумаровой кислоты превратится при нагревании в диамид, содержащий 21,9 % N:



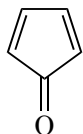
Таким, образом, исходное соединение X однозначно представляет собой метилфумаровый диальдегид.

14. Снова C_6H_6 , который не бензол.

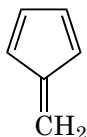
а) III – фосфорорганическое вещество, следовательно X и Y – это C и H, а т. к. $w(x) > w(y)$, следовательно X – C, Y – H.



b). II по условию может иметь только структуру



тогда I



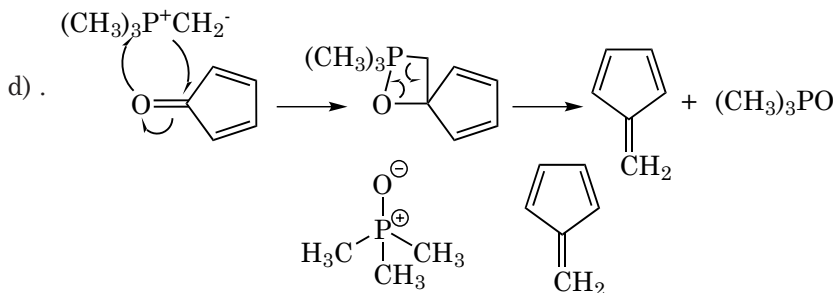
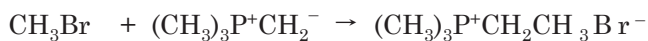
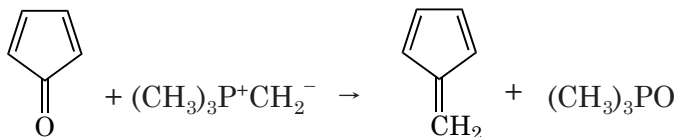
Можно предположить, что III – триалкилфосфин, однако он не удовлетворяет схеме синтеза.

III = $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}_2^-$ - это сильное основание и нуклеофил.

IV = $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$;

V = $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$

c)

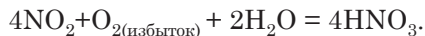
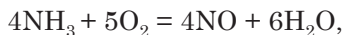
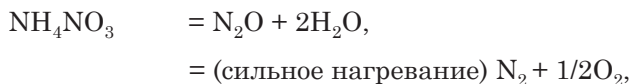
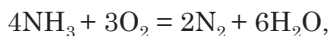
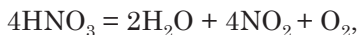


e) Действием сильного основания.



15. Описана химия азота (X – азот, Y – кислород, A – NH_3 , B – HNO_3).

Уравнения приведенных реакций:



16. Условие задачи представляет собой справочное пособие по присоединению-отщеплению воды. А – этанол, В – бутанол-1 или 2-метилпропанол-1.

17. 1. А – вторичный спирт; В – альдегид (γ -кетогальдегид).
2. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ — 3-метилбутанол-2 (А);

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ — 4-оксопентаналь (В).

3. А₁: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$;

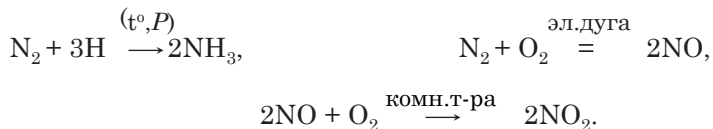
А₂: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$;

А₃: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$;

В₁: $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{NOH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{NOH}$;

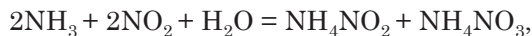
В₂: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

18. Довольно распространенный прием в олимпиадных задачах – очевидная реакция, которая в реальных условиях идет только в присутствии следов воды. Пример – реакции аммиака и хлороводорода, водорода с кислородом и т.д. Поэтому в качестве ключа мы используем свойства газа Д, который явный азот, судя по реакциям с водородом и кислородом. В результате получим:

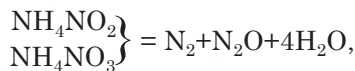


А все остальное:

А – NH_3 , Б – NO_2 , В и Г – NH_4NO_2 и NH_4NO_3 ,



Д, Е – N_2 , N_2O :



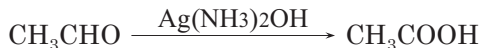
19. Задача составлена по материалам форума журнала «Химия и химики».

Ключ к решению – конечно же, газ, вступающий в реакцию с солью ртути и образующий исходное вещество с молекулярной массой 226. Вычитаем атомную массу ртути и получаем $24 = 2$ атома углерода. Следовательно, соединение А – ацетиленид (ацетилид) ртути (II).

Вспоминаем реакцию Кучерова, которая здесь выражается не в виде вода + ацетилен + катализатор (соль ртути), а в виде уже готового соединения, включающего и ион ртути, и ацетилен – осталось только добавить кислоту:



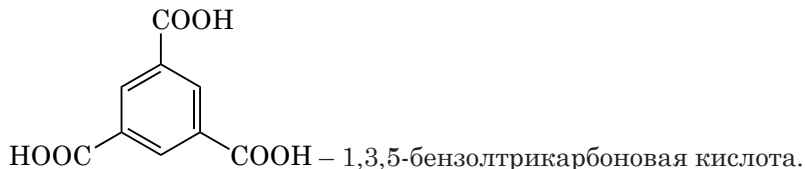
Серебряное зеркало – с ацетальдегидом:



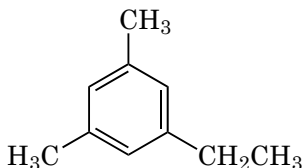
а вот реакция ацетилена с солями ртути, описанная в условии:



20. Соотношение атомов углерода и водорода показывает, что в структурах имеется бензольное кольцо. А упомянутая в условии реакция окисления В в Е является ключевым химическим свойством – образование бензойных кислот при окислении углеводородных и всех прочих хвостов, начинающихся с углерода, бензольного кольца. Следующая реакция дает нам структуру этой кислоты Е: если натриевая соль содержит неразличимые атомы водорода, то кислота Е – трехосновная:

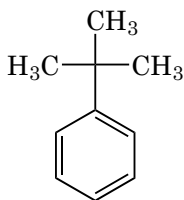


Тогда соединение В – это

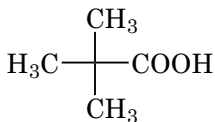


Что же такое соединение А? Вариант 1,3,5-замещенных бензолов только один, и это В. С монозамещенными и дизамещенными бензолами не проходит: бензоат натрия (соль одноосновной бензойной кислоты) содержит 3 типа атомов водорода (в орто-, мета- и пара- положениях).

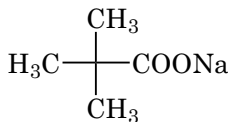
Следовательно, кислота С, образующаяся при жестком окислении А, не содержит в своем составе бензольного кольца. Рассмотрим простейшие карбоновые кислоты, соли которых содержат единственный тип атомов водорода – муравьиную, уксусную и триметилуксусную. Например, если соединение С – триметилуксусная кислота, то А, С и D это:



А



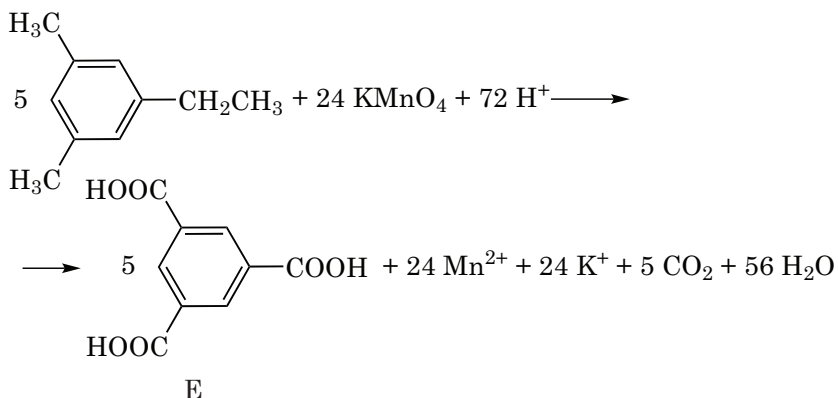
С



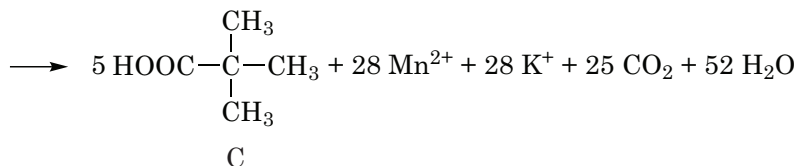
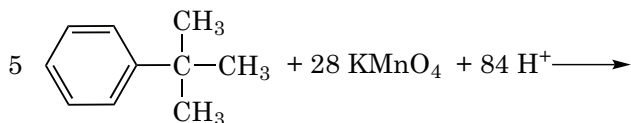
D

Возможны также другие решения. Например С – уксусная кислота, D – ацетат натрия, А – 2,4,6,8-декатетраен.

в. Коэффициенты в уравнениях подбираются методом электронно-ионного баланса:

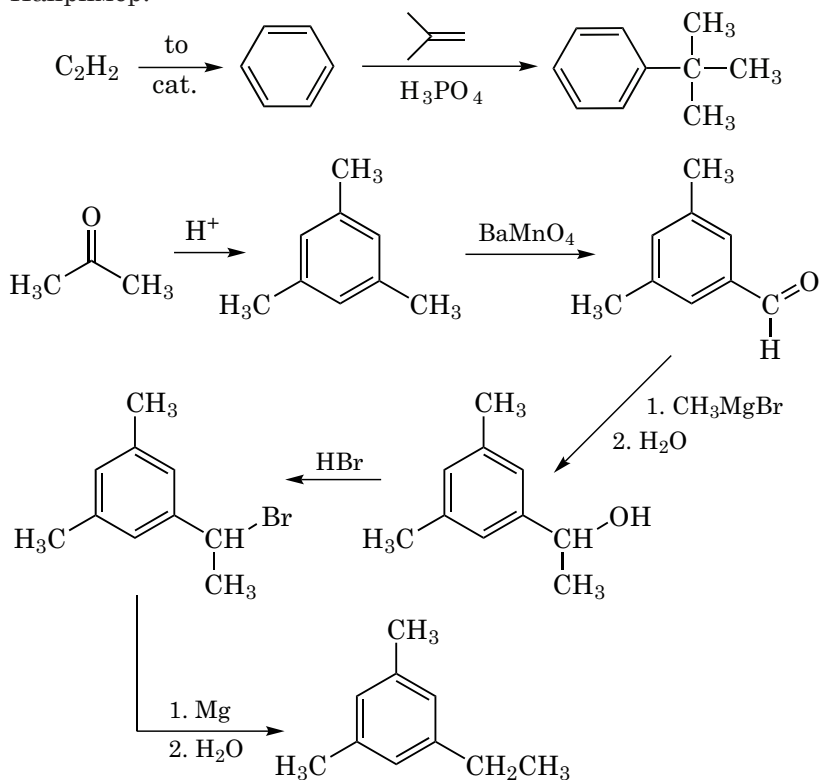


E



с. Методов синтеза существует много. Принимается любой разумный (неразумным считается, например, синтез 1,3-диметил-5-этилбензола тримеризацией пропина и 1-бутина: молекулы не умеют сочетаться как хочется решателю, здесь правит статистика).

Например:



21. Судя по отношению А и Б к бромной воде и раствору KMnO_4 , они являются производными ароматического углеводорода.

Способность к реакции с 1 экв. щелочи означает скорее всего наличие кислотной функции SO_3H , производных от этой функции либо фенольной группы.

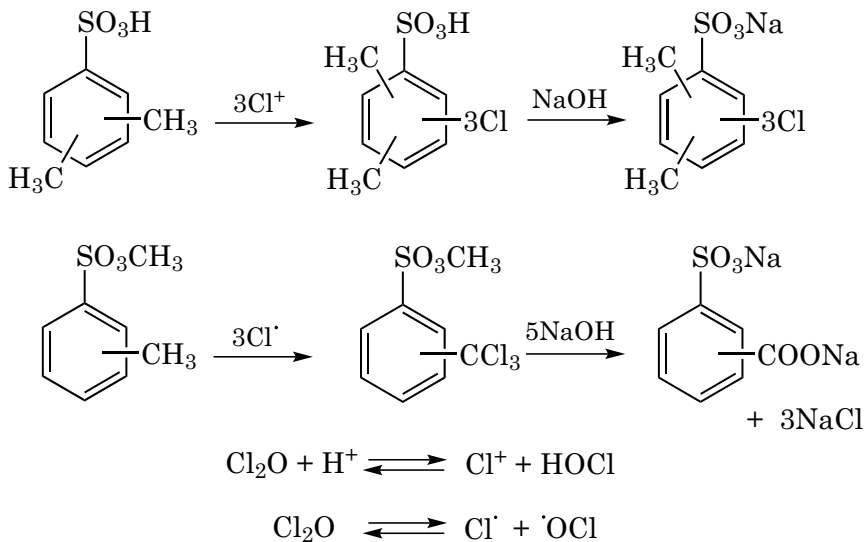
Продукты В и Г, очевидно, хлорпроизводные от А и Б.

Чувствительность скорости реакции к свету и иоду – свидетельства радикального характера реакции замещения. Радикальное замещение возможно для алкилпроизводных ароматических углеводородов. Тот факт, что замещается лишь 3 атома водорода, свидетельствует о том, что с ароматическим кольцом связана лишь одна метильная группа. Вторая может входить в состав SO_3CH_3 .

Другая возможность замещения атомов водорода – электрофильное замещение. Этот процесс должен идти при отсутствии радикалов, но в присутствии сильных электрофилов. Такие частицы могут получаться при протонировании Cl_2O сильной кислотой, например, группой SO_3H . С этим согласуется и число атомов хлора, входящих в ядро – это возможно, когда группа SO_3H свободна, а в ядре присутствуют еще два заместителя CH_3 .

Действительно, если Г – трихлорметильное производное, оно способно реагировать с 5 моль щелочи (гидролиз до карбоксильной группы).

Относительное расположение заместителей в кольце может быть различным:



22. Понятно, что ключ к решению – осадок Г, образующийся при пропуске В в водный нитрат серебра и растворяющийся в аммиаке. Давайте предположим, что это хлорид серебра. Тогда газ В – хлороводород.

Его образуется 3 моль на 1 моль исходного А (было 300 г, или 2 моль А; газа получилось $300 - 80 = 220$ г, или $110 = 3 \cdot 36,5$ г/моль), т. е. в соединении А – как минимум 3 атома водорода и 3 атома хлора.

Дальше: что такое соединение Б. Моль Б = $149,5 - 3 \cdot 36,5 = 40$. Это не кальций, так как металл не может образоваться с выделением хлороводорода, следовательно, Б не является простым веществом. Тогда что это? Ничего, кроме SiC, тем более что под определение «технически важный материал» карбид кремния замечательно подходит.

Становится понятным природа соединения Д, которое «не растворяется в большинстве минеральных кислот». Молекулярная масса: $149,5 \cdot 4/10 = 60$. Разность молекулярных масс Д и Б равна 20. Это свидетельствует, что Д не является двойным оксидом ($20/16 = 1,25$), таким образом, Д – оксид, не обладающий основными свойствами, ЭО_x. Единственное решение: Э = Si, x = 2. Это оксид кремния. В «меньшинство» минеральных кислот в нашем случае попала плавиковая.

Из всего вышеперечисленного следует, что брутто-формула А – CH_3SiCl_3 .

Таким образом, перечисленные вещества:

А: метилтрихлорсилан – CH_3SiCl_3 .

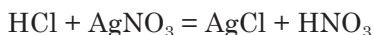
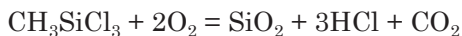
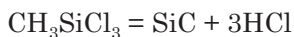
Б: карбид кремния SiC.

В: хлороводород.

Г: хлорид серебра.

Д: оксид кремния

Реакции:



Формулы изомеров соединения А:



23. 1) $M_A = 29 \cdot 2,16 = 62,6$ (г/моль).

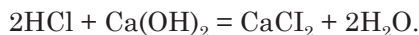
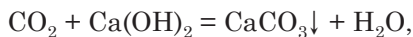
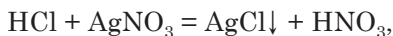
Выпадение осадков с склянок 1 и 2 говорит о том, что при сгорании А образовались оксид углерода (IV) и галогеноводород. Т. е. $A = \text{C}_x\text{H}_y\text{Hal}_n\text{O}_p$.

Из галогенов подходит только хлор, причем $n = 1$.

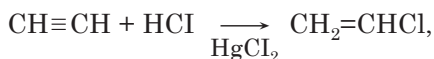
Значит, $M_{C_xH_yO_p} = 62,6 - 35,5 = 27,1$.

Единственная возможность: $x = 2$, $y = 3$, $p = 0$.

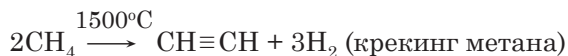
$A = C_2H_3Cl$, винилхлорид (хлорэтен):



2) Б – ацетилен. В – этилен.



Преимущества: исключается использование соединений ртути; этилен дешевле ацетилена (для получения ацетилена требуется много энергии).



Метан или пропускают с высокой скоростью через вольтовую дугу (электрокрекинг) или часть метана сжигают для получения высокой температуры; в обоих случаях продукты реакции быстро охлаждаются водой.

Этилен выделяют из продуктов высокотемпературного крекинга (около $700^\circ C$) бензиновых фракций нефти или получают пиролизом этана (температура $800 - 900^\circ C$).

4) Поливинилхлорид: $(C_2H_3Cl)_n$

Полимеризацию проводят в условиях радикальной реакции:



Обрыв цепи происходит либо за счет димеризации радикалов, либо за счет переноса атома водорода. Образующийся полимер не является структурно-регулярным, поскольку полимеризация происходит не только по типу «голова к хвосту»; таким образом, его строение нельзя выразить формулой $-(CH_2-CHCl)_n$.

Поливинилхлорид – один из самых распространенных сегодня полимеров. Без пластификаторов – это твердый пластик, применяемый

для изготовления труб и т.п. С добавлением пластификаторов из полихлорвинила готовят пленки, искусственную кожу.

5) Это хлороводород. Присоединение к ацетилену происходит в присутствии катализатора. Причина: электронное облако двух π -связей в молекуле ацетилена имеет высокую – цилиндрическую – симметрию, нарушение которой требует дополнительных энергетических затрат. Дипольный момент обеих молекул почти полностью обусловлен полярностью связи $C-Cl$ ($-I$ эффект, притягивает электроны):

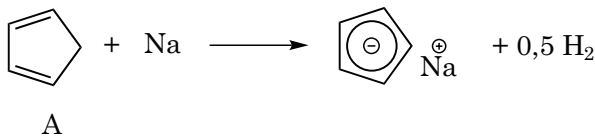
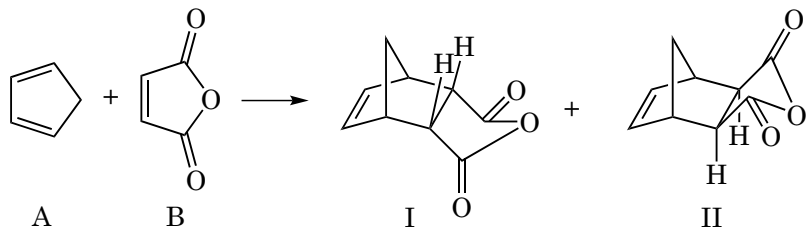


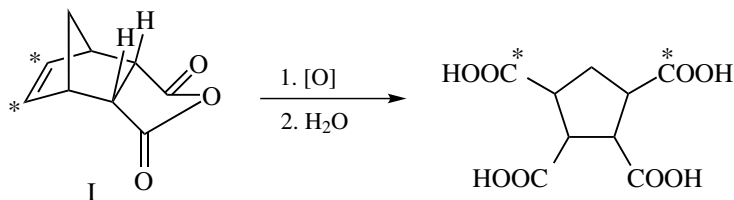
В хлорэтене p -орбиталь атома хлора находится в сопряжении с соседней π -связью, в результате которого хлор проявляет $+M$ эффект (отталкивает электроны) (а не только $-I$, как в хлорэтаноле):



По абсолютной величине $-I$ эффект хлора больше, чем $+M$ эффект, поэтому в целом атом хлора в хлорэтене несет некоторый отрицательный заряд, но меньший, чем в хлорэтаноле. Длина связи $C-Cl$ в хлорэтене за счет дополнительного взаимодействия p -орбиталей несколько уменьшается. В итоге дипольный момент хлорэтана оказывается меньше, чем дипольный момент хлорэтанола.

24. Ключ к решению не самый очевидный (для школьного отличника). Но любой хоть немного знакомый с ароматичностью олимпиадник сразу определит, что вещество А является C_5H_6 -кислотой, и узнает в А циклопентадиен, а в продукте его реакции с натрием – циклопентадиенилнатрий:





Так как из С в результате окисления получается циклопентан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота ($C_9H_{10}O_8$) и С является продуктом присоединения А к В, то соединение А является C_5 -углеводородом, у которого, исходя из условия, имеются две двойные связи (реакция с бромом).

Из всего этого следует, что А – циклопентадиен-1,3. Причина его высокой кислотности заключается в том, что в результате диссоциации образуется устойчивый карбанион с ароматической структурой, так как на циклически сопряженных π -орбиталях находится шесть электронов, что согласуется с правилом Хюккеля. Соединения В и С имеют по одной двойной $C=C$ -связи и являются либо кислотами, либо ангидридами кислот. Состав соединения В говорит о том, что это малеиновый ангидрид. Соединение С имеет бикарбоцикл с $C=C$ -связью, озон разрывает один из циклов с образованием двух карбоксильных групп, а второй цикл сохраняется.

Малеиновый ангидрид реагирует с циклопентадиеном по реакции Дильса-Альдера с образованием ангидрида *эндо-цис*-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (эндиковый ангидрид) (I). Геометрическим изомером соединения С является ангидрид *экзо*-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (II).

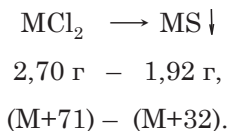
Единственная альтернатива предложенной структуре А – замещенный ацетилен; но соединение А не может быть терминальным алкином, так как такие алкены реагируют с малеиновым ангидридом только в жестких условиях и с образованием совсем других продуктов.

1.5. Расчет как ключевой фактор в решении качественных задач.

Расчетный ключ, заданный в условии, может (после проведения вычислений) определить всю логику решения задачи на установление формулы неизвестного вещества. Т.е. качественная задача, решаемая при помощи элементарного расчета, от этого не становится менее качественной...

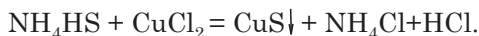
Пример 1. При приливании раствора, содержащего 1,02 г соли сероводородной кислоты, к раствору, содержащему 2,7 г хлорида двухвалентного металла, выпало 1,92 г осадка. Какие соли взяты для проведения реакции, если они прореагировали полностью?

Решение. Ключик в том, что *масса осадка не превышает массу одного из реагентов*, следовательно, в осадок выпало одно вещество: либо хлорид, либо сульфид. Для всех металлов, хлориды которых нерастворимы, сульфиды тоже нерастворимы. В то же время не существует растворимый сульфид, соответствующий нерастворимому хлориду, из чего следует, что в осадок выпал сульфид того двухвалентного металла, который входил до реакции в состав хлорида. Обозначим молекулярную массу этого металла через M , тогда



Отсюда $(M + 32) \cdot 2,70 = (M + 71) \cdot 1,92$; $M = 64$ (медь).

Количество хлорида меди: $2,70/1,35 = 0,02$ моль, равно количеству неизвестной соли сероводородной кислоты, молярная масса этой соли $M=1,02/0,02 = 51$ г/моль; это может быть только бисульфид аммония NH_4HS :



Пример 2. К раствору соли серебра (раствор 1) прибавили: а) нитрат бария, произошла реакция, выпал осадок 2, содержащий 46,2% бария; б) небольшой объем раствора щелочи, осадка нет; в) воду, выпал белый осадок 3, содержащий 57,4% серебра. Объясните результаты эксперимента и определите качественный состав раствора 1.

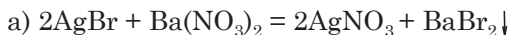
Решение: Бросается в глаза необычность свойств раствора 1, ведь щелочь + соль Ag^+ = всегда осадок Ag_2O ; а при разбавлении водой осадок дают только аммиакаты галогенидов серебра.

Используем количественные данные, которые, на первый взгляд, не монтируются в сложившуюся систему стандартно-химического мировоззрения. Подсчитаем относительную молекулярную массу кислотного остатка А осадка 2:

На 46,2% Ba^{2+} приходится 53,8% A^{2-} ,

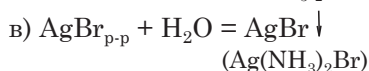
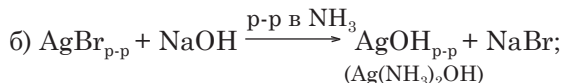
на 137 г Ba^{2+} приходится x г A^{2-} ; откуда $x = 160$.

Нигуда не деться от того факта, что $A = 2Br^-$, т. е. соль – $BaBr_2$ (растворима в воде, однако здесь почему-то выпадает в осадок):



57,4% Ag^+ в осадке 3 указывают на состав $AgBr$. Необходимо сложить 2+2 и дойти до понимания, что необычность свойств солей, выпадающих в осадок, говорит о том, что растворитель – это не вода. Но ведь в условии и не сказано, что раствор водный!

$AgBr$ растворим, что указывает на аммиак, а $BaBr_2$ – наоборот, получается, в аммиаке нерастворим. Поскольку говорится о растворе, то жидкий аммиак. Все, что известно о свойствах аммиачных комплексов серебра, объясняет приведенные в условии сведения:

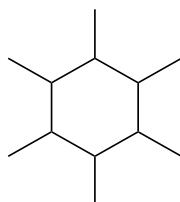


т. е. раствор 1 - это раствор $AgBr$ в жидком аммиаке.

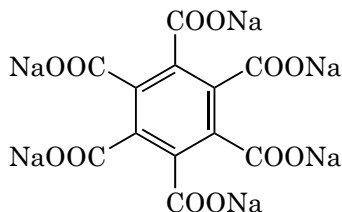
Почему эта задача отнесена к качественным? Потому, что в результате прямых вычислений «в лоб» получается абсурд. Необходимо приложить химическую логику и некоторое количество (школьных – ведь все знают про растворение солей и оксида серебра в аммиаке) знаний по химии.

Пример 3. Некоторый оксид углерода получают в чистом виде кипячением графита с концентрированной азотной кислотой. Этот оксид при кипячении с раствором гидроксида натрия, а когда вода из раствора выпарилась – нагревании твердого остатка образует бензол; причем количество углерода в бензоле равно половине количества углерода в оксиде. Нарисуйте графическую формулу оксида углерода, напишите уравнения упомянутых реакций.

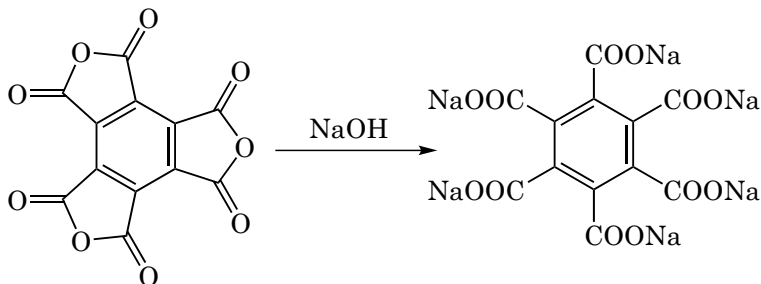
Решение: Очевидно, что при нагревании со щелочью происходит гидролиз с последующим декарбосилированием, т.е. углеродный скелет оксида:



а декарбоксилировалась натриевая соль бензолгексакарбоновой (меллитовой) кислоты:



которая получилась со щелочью не из самой кислоты (водорода с оксиде углерода нет), а из ангидрида гидролизом:



Брутто-формула упомянутого оксида углерода – $C_{12}O_9$.

Задачи

1. Навеска меди массой 0,635 г полностью растворяется в растворе кислоты с выделением 0,224 л (н.у.) водорода. Напишите уравнение этой реакции.
2. Некоторый металл массой 6 г сожгли в кислороде, в результате чего была получена смесь двух веществ массой 10 г. Эта смесь полностью растворяется в воде. При упаривании такого раствора выделяется газ, применяемый в медицине, а в твердом остатке обнаруживается только одно вещество. Определите, какой металл был взят для сжигания.
3. Эквимольную смесь двух галогенидов рубидия массой 4,51 г обработали избытком нитрата серебра. При этом образовался осадок массой 2,87 г. Определить, какие галогениды присутствовали в смеси.

4. Металл X может реагировать с кислородом, образуя два различных соединения А и Б. Оба соединения хорошо реагируют с водой с образованием одного и того же гидроксида В. Содержание элемента X в гидроксиде В составляет $79,5 \pm 1,0\%$ по массе. Определите, что представляет собой элемент X, приведите химические формулы соединений А, Б и В и напишите уравнения реакций.

5. При растворении смеси металла и его оксида с молярным соотношением X:1 в избытке соляной кислоты выделяется газ I, а того же количества смеси с соотношением 1:X – газ II, причем объемы газов одинаковы, а раствор получается в обоих случаях один и тот же. Определите, какой это может быть металл, если известно, что при электролизе полученного раствора выделяются и газ I, и газ II.

6. При освещении ярким солнечным светом раствора органического вещества А оно превращается в соединение Б того же состава, что и А, но отличающееся от него по свойствам. При нагревании А легко переходит в соединение В, которое не изменяется под действием солнечного света. Соединения А, Б и В реагируют с гидроксидом лития. При этом А и В дают одно и то же соединение Г, а Б дает соединение Д того же состава, что и Г, но обладающее иными свойствами. Вещества А, Б, В, Г и Д присоединяют бром, причем А, Б и В реагируют с вдвое меньшим мольным количеством брома, чем гидроксида лития. При нагревании некоторого количества соединения А с подкисленным раствором перманганата калия выделяется газ Е, реагирующий с баритовой водой с образованием осадка.

Объем этого газа при нормальных условиях в 22,4 раза больше объема 0,25 М раствора брома и во столько же раз больше объема 0,5 М раствора гидроксида лития.

О каких соединениях (А–Е) идет речь в задаче? Как получается в промышленности вещество А, и какое применение оно находит? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.

7. Кислота разлагается при нагревании, превращаясь в смесь двух простых газов в объемном отношении 1:3. Соль этой кислоты превращается в смесь этих же газов в объемном отношении 1:1. Назовите кислоту и ее соль

8. Кристаллогидрат соли металла массой 8,22 г с общей формулой $MSO_4 \cdot 7H_2O$ был растворен в 50 мл воды. Измеренная через некоторое время массовая доля вещества в растворе оказалась равной 8,51%. Определите, о каком металле идет речь.

9. Даны три газообразных углеводорода А, Б, В. Б можно получить из В, а А из Б. Углеводород А при облучении медленно вступает в реакцию с бромом, но не обесцвечивает раствора перманганата калия, в то время как Б и В обесцвечивают как бромную воду, так и раствор перманганата калия. Объем продуктов сгорания А при н.у. в 2 раза больше объема сгоревшего углеводорода. Вещество В используется для получения синтетического каучука и уксусной кислоты.

Что это за углеводороды? Напишите уравнения указанных реакций. Как в промышленности используется углеводород Б?

10. Неизвестная соль Х при нагревании до 250°C разлагается, образуя ряд газообразных при этой температуре продуктов А, Б, В и Г, каждого по 1 моль на моль Х. Как растворение в воде, так и приведение смеси к нормальным условиям дает соль Д, и остается неизменным газ Б, переходящий при сжигании в газ В. Газ Б можно получить при нагревании В с углем. При 20°C раствором щелочи поглощаются как газ В, так и жидкость Г. Как смесь, полученная при нагревании Х, так и вещества Х и Д дают осадки с известковой водой. О каких веществах идет речь? Написать уравнения всех приведенных реакций.

11. При разложении 0,2 моль некоторой соли получается вода и 8,96 л смеси трех газов. После сушки газы пропускают через раствор щелочи, при этом масса раствора увеличивается на 7,1 г, а объем газов уменьшается на четверть. Через оставшиеся газы пропускают искровой электрический разряд, затем растворяют в воде; образовалась смесь двух кислот массой 11 г и мольным соотношением 1:1.

Определите неизвестную соль (считать, что все реакции происходят количественно).

12. Газ А имеет плотность в 3 раза больше, чем воздух. При взаимодействии с водой газа А на холоду и в темноте получается только кислота Б, которая на свету способна превращаться в две кислоты – В и Г. Если растворить в воде газ А, пропущенный предварительно через раскаленную стеклянную трубку, получается тоже две кислоты – Б и В. При взаимодействии одного из продуктов термического разложения газа А с раствором щелочи в зависимости от условий получают соли кислот: либо Б и В, либо В и Г.

Укажите перечисленные вещества и напишите уравнения реакций, если известно, что одна из солей кислоты Г содержит 31,8% калия и 39,2% кислорода.

13. При пропускании паров легколетучей жидкости А над 2,7 г нагретого порошкообразного алюминия происходит их полное поглощение, и масса образца возрастает до 5 г. Внесение полученной твердой массы в избыток водного раствора щелочи приводит к образованию прозрачного раствора и выделению 1,344 л газа В.

В другом опыте, проведенном с теми же количествами исходных веществ, твердая масса была внесена в избыток соляной кислоты. При этом также образовался прозрачный раствор и выделилось 2,688 л газа С. Если газ С смешать с парами жидкости А в объемном отношении 4:1 и пропустить полученную газовую смесь при нагревании над мелкоизмельченной металлической медью, то образуется газовая смесь D. Все объемы газов приведены к нормальным условиям.

1. Установите формулу вещества А.
2. Напишите уравнения проведенных реакций.
3. Установите объемный (в процентах) состав газов В, С, D.

14. Газообразное вещество А может быть окислено а соединение Б. При нагревании Б с 40%-й серной кислотой отгоняется смесь двух легкокипящих жидкостей В и Г, в которой преобладает Г. Число атомов углерода в молекулах веществ А, Б, В и Г одинаково.

В присутствии небольших количеств бензолсульфокислоты и при нагревании на водяной бане Б реагирует с В в молярном соотношении 1 : 1 с образованием соединения Д. В тех же условиях Б и Г, также вступая в реакцию в соотношении 1 : 1, дают вещество Е.

Д при 40 °С постепенно обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия; Е реагирует аналогично, но с большей скоростью.

В присутствии щелочи ни Д, ни Е при 40 °С раствор перманганата калия не обесцвечивают. При сгорании 23,2 мг Д в кислороде образуется 52,8 мг CO_2 и 21,6 мг воды.

Определить вещества А, Б, В, Г, Д, Е и привести схемы всех упомянутых реакций.

15. При бромировании на свету неизвестного предельного углеводорода может образоваться максимум 15 дибромпроизводных, содержащих атомы брома при неэквивалентных атомах углерода, однако основным продуктом реакции из пятнадцати упомянутых является лишь один дибромид А. Взаимодействие с цинком 20,0 г дибромид А приводит к образованию ациклического углеводорода и 17,5 г бромида цинка.

Установите структуру исходного углеводорода. Запишите уравнения описанных в задаче реакций.

16. Углерод А содержит 92,26% углерода по массе. Взаимодействие А с избытком сухого бромоводорода в открытом сосуде ведет к быстрому образованию продукта Б, содержащего 43,18% брома по массе. Реакция между А и концентрированным водным раствором HBr протекает при перемешивании двух жидкостей значительно медленнее и приводит к соединению В в качестве основного продукта. Оба вещества, Б и В, способны реагировать с горячим водным раствором перманганата калия. При подкислении водных растворов продуктов реакции, полученных из Б и В при использовании избытка перманганата калия, в обоих случаях образуются бесцветные кристаллические вещества, не содержащие галогена, соответственно, ББ и ВВ. Один грамм ББ способен нацело прореагировать с 73,4 мл 0,1 М раствора щелочи, а один грамм ВВ – с 81,9 мл того же раствора.

1. Определите молекулярную формулу вещества А и его строение.

2. Запишите формулы продуктов ББ и ВВ.

3. Укажите строение веществ Б и В.

4. Запишите схемы описанных в задаче реакций.

5. Поясните схемы образования Б и В из углеводорода А.

17. Один из изомерных нананов при фотохимическом хлорировании образует только два моногалогенпроизводных. Нагревание полученной смеси с 35%-ным спиртовым раствором KOH дает продукты, способные обесцвечивать как подкисленный раствор KMnO_4 , так и бромную воду, а после каталитического гидрирования в условиях, исключаящих изомеризацию (например, $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu(II)}$) дают набор продуктов, основным из которых является исходное вещество. Установите структурную формулу изомера нанана и назовите его.

18. При осторожном нагревании твердого органического соединения Х выделили летучий продукт Y, плотность паров которого $\sim 3,5$ по воздуху. Вещество Y массой 1,25 г способно полностью прореагировать с 2 г брома. Вещество X может быть легко получено из Y, но оно не обесцвечивает бромную воду. Определить строение веществ X и Y, если известно, что вещество Y может быть обратимо гидролизано, а одним из продуктов озонирования Y является эфир 2-оксoproпановой кислоты.

19. При осторожном действии воды на бинарное соединение А, образованное двумя неметаллами, получается высший оксид Б (белое кристаллическое вещество) и летучее водородное соединение В. Действие на А избытка воды приводит к В и Г. Окисление А кислородом дает Б и газ Д, имеющий плотность вдвое большую, чем кислород. Д

реагирует с В в объемном соотношении 1:2, образуя воду и простое вещество Е, которое также может быть получено при осторожном окислении В. Назовите все упомянутые вещества и приведите уравнения химических реакций.

20. Некоторый газ А, являющийся простым веществом, реагирует с водородом в присутствии катализатора, образуя вещество Б, которое можно в несколько стадий превратить в бесцветную жидкость В, обладающую кислотными свойствами. При взаимодействии Б с В образуется белое твердое вещество Г, разлагающееся при умеренном (~150°C) нагревании с выделением газа Д. Газ Д реагирует с продуктом взаимодействия Б и металлического натрия (Е), образуя при этом соль Ж, хорошо растворимую в воде и содержащую 64,6% азота. О каких веществах идет речь? Напишите уравнения соответствующих реакций.

21. Вещество А реагирует с водой с выделением газа I и образованием раствора вещества II. Если вещество А добавлять небольшими порциями к соляной кислоте, то его растворение происходит без выделения газа. При прокаливании вещества II (1 моль) выделяется вода (0,5 моль) и образуется вещество III. Нагревание вещества III с простым газообразным веществом IV приводит к образованию смеси веществ II и V. При электролизе вещества II (расплав, диафрагменный метод) током силой 2А в течение 1 часа на катоде выделяется 0,52 г металла VI (выход по току количественный). Исходное вещество А можно получить при нагревании металла VI с простым газообразным веществом VII, а газ I – при взаимодействии веществ IV и VII. Что могут представлять собой вещества А, I–VII? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций. Какие устойчивые соединения, имеющие тот же качественный состав, что и вещество I, Вы знаете?

22. При прокаливании соли 1 выделяется газ 2 и образуется вещество 3. Обработка вещества 3 концентрированной серной кислотой при нагревании приводит к образованию смеси газов 4 и 5, а также соли 6. Если водный раствор соли 1 подвергнуть электролизу, то на аноде выделяется втрое больший объем газов, чем на катоде, и в растворе остается только одно вещество 7. Если газы, выделившиеся на катоде и на аноде, смешать и пропустить через раствор вещества 7, то суммарный объем газовой смеси уменьшается вдвое, а в растворе образуется соль 8. Газ, остающийся после пропускания через раствор вещества 7, при сжигании даёт только одно вещество 9. При нагревании исходной соли 1 с веществом 7 выделяется газ 2 и образуется вещество 8, которое при действии на него разбавленной серной кислоты дает

газ 5. При этом в растворе остается только соль 6. (Количества веществ указаны в предположении о полноте и однозначности протекания реакций в соответствии с уравнениями реакций). Установлено также, что содержание металла в солях 1 и 8 отличается в 1,217 раза.

Напишите формулы всех упомянутых веществ и уравнения приведенных в условии задачи реакций.

23. При сжигании 1,06 г жидкого органического вещества X (выделяющегося при коксовании угля) было получено 0,90 г воды и 3,52 г диоксида углерода. Плотность паров вещества X в 3,79 раз выше плотности азота.

При окислении вещества X горячей смесью CrO_3 и H_2SO_4 образовалось кристаллическое вещество А, растворимое в водных растворах NaOH или NaHCO_3 . При нагревании соединение А отщепляет воду и переходит в вещество Б. Б конденсируется с фенолом в присутствии H_2SO_4 или ZnCl_2 . Продукт конденсации Y представляет собой распространенный кислотно-основной индикатор.

Как А, так и Б взаимодействуют при нагревании с избытком бутанола-1 (в присутствии нескольких капель концентрированной H_2SO_4) с образованием одного и того же жидкого продукта В.

Считая, что атом углерода образует четыре связи, можно **формально** изобразить две различные формулы для вещества X. Ни одна из этих формул не соответствует строению X, поскольку до сих пор эти два гипотетических изомера не были получены.

Хайман и Витбаут в 1941 году провели озонирование вещества X в хлороформном растворе. После гидролиза озонидов водный слой содержал три различных органических вещества в молярном отношении Г:Д:Е = 3:2:1. При мягком окислении два из них образуют новые соединения Ж и З, а третье не изменяется, однако сильные окислители, например, H_2O_2 , окисляют его до распространенного жидкого вещества И, имеющего характерный резкий запах.

Навеску 0,288 г чистого безводного вещества Ж растворили в 1 М водном растворе H_2SO_4 и затем оттитровали 0,05 М раствором KMnO_4 . Израсходованный объем раствора KMnO_4 составил 25,6 мл.

Вопросы:

- 1) Напишите суммарную формулу вещества X.
- 2) На основании условия задачи напишите уравнения реакций получения веществ А, Б и В.
- 3) Приведите реакцию синтеза вещества Y и его название.
- 4) Изобразите две формальные структурные формулы соединения X, а также более правильную структурную формулу, согласующуюся с современными представлениями.

5) Напишите уравнение реакции озонирования, которое объясняло бы, почему молярное отношение продуктов Г, Д и Е равно 3:2:1.

6) Напишите уравнения реакций получения Ж, З и И.

7) Приведите две формальные структуры и более правильную современную структуру другого жидкого вещества, которое является производным Х и также входит в состав коксовых газов. С именем какого известного химика связана формула этого вещества? Какие продукты образуются при его озонировании?

8) Подпишите под формулами веществ Х, У, А–И в уравнениях реакций их названия.

24. Некоторый углеводород при взаимодействии с хлором может давать дихлорид либо тетрахлорид. Отношение молекулярных масс дихлорида и тетрахлорида равно 0,637. Какие возможные структуры может иметь исходный углеводород? Какие вещества могут быть получены при действии на исходный углеводород и продукты его хлорирования раствора перманганата калия?

25. Три вещества А, Б и В являются изомерами. Все они реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, давая соответственно вещества Г, Д, Е и во всех трех случаях желтоватый осадок, содержащий 57,5% серебра. При окислении в мягких условиях Г, Д и Е образуют соединения Ж, З, И, причем Ж и З, в отличие от И, вступают в реакцию серебряного зеркала с образованием веществ, дающих при прокаливании со щелочью один и тот же продукт – изобутан. Предложите структуру веществ, упомянутых в задаче, и напишите уравнения соответствующих реакций.

26. Вещества А и Б относятся к одному классу природных органических соединений. При обработке вещества А хлорангидридом трифторуксусной кислоты получается вещество В, которое, в свою очередь, реагируя с пентахлоридом фосфора, превращается в вещество Г.

Вещество Б при взаимодействии с метанолом образует Д.

Продуктом реакции Г и Д будет вещество Е, превращающееся в результате взаимодействия с разбавленной щелочью в Ж.

Вещества А, Б и Ж могут реагировать с соляной кислотой, щелочью, азотистой кислотой. Известно, что молекула Ж содержит в 2,5 раза, а молекула Б – в 2 раза больше атомов кислорода, чем молекула А. Количество атомов углерода в молекуле Ж равно 6, что равно сумме атомов углерода в А и Б.

В зависимости от кислотности среды вещество Ж (так же, как А и Б) может существовать в трех формах – положительно-, отрицательно-заряженных, нейтральной.

1) Предложите структуры веществ А–Ж и напишите уравнения упомянутых реакций.

2) На примере вещества А покажите, какие продукты образуются при взаимодействии А, Б и Ж с соляной кислотой, щелочью, азотистой кислотой.

3) Укажите, в какой среде (кислой, щелочной, нейтральной) молекула вещества Ж будет в целом электронейтральна.

27. Исследователь прокаливал эквимольярные количества цинковых солей (А и Б) двух кислот. Оба остатка после прокалывания состояли из белого вещества, которое известно под названием философской шерсти и используется для приготовления цинковых белил. В обоих случаях при прокаливании выделялись бурые пары. При охлаждении до комнатной температуры пары сгущались в бурюю жидкость, при охлаждении смесью льда с солью они затвердевали, однако, при этом продукт разложения А образовывал бесцветные, а продукт разложения Б бурые кристаллы. В обоих случаях бурые пары поглощались горячим раствором едкого натра с образованием бесцветных растворов, а над щелочью собирался бесцветный газ, поддерживающий горение. Прирост массы раствора щелочи составлял при поглощении паров $49 \pm 1\%$ от массы прокалываемой соли. После нейтрализации щелочных растворов азотной кислотой к ним был добавлен раствор нитрата серебра. В обоих случаях выпал желтоватый осадок.

Определите соли А и Б. Какие процессы наблюдал исследователь? В каком случае после добавления раствора нитрата серебра выпало больше осадка? Как называется процесс происходивший в обоих случаях при поглощении бурых паров щелочью?

28. При нагревании 16,85 г ярко-красного вещества А с 2,23 г порошка железа при 1000 К образовался твердый остаток Б и выделилось 3,04 л паров некоторого вещества Е (1000 К; 101,3 кПа). Длительное плавление остатка Б с 21,63 г персульфата калия ($K_2S_2O_8$) при 650 К дало 2,51 л В (650 К; 101,3 кПа) и 23,54 г твердого остатка Г, водный раствор которого темнеет при добавлении иодида калия. Смесью В частично поглощается водным раствором аммиака с образованием темного осадка. При добавлении к фильтрату Д концентрированной азотной кислоты появился бурый газ и темные кристаллы. Известно, что вещество А способно при нагревании изменять свой цвет на желтый. Определите состав веществ А, Б, В, Г, Д, Е. Напишите уравнения протекающих реакций. Объясните происходящие изменения и подтвердите ответ расчетом.

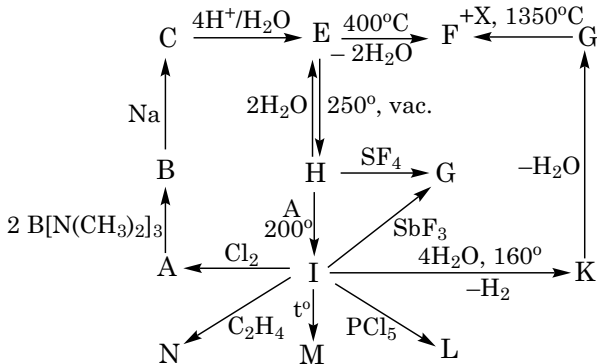
29. Шесть таблеток белого вещества общей массы 9,4 г растворили в воде и добавили порошок оксида марганца(IV). При этом выделилось 1,12 л газа А, который после пропускания через трубку, в которой происходит тихий электрический разряд, уменьшает объем, а полученный газ В при реакции с раствором йодида калия выделяет иод, при этом объем газа не изменяется.

Оксид марганца (IV) отфильтровали и взвесили, предварительно высушив. Его вес оказался равным исходному.

К прозрачному фильтрату добавили избыток раствора гидроксида натрия. При кипячении было получено 4,48 л газа С, который при сгорании в кислороде образовал 5,4 мл воды и 2,24 л газа Х (плотность 1,25 г/л). Оставшуюся жидкость осторожно нейтрализовали и добавили избыток соляной кислоты. При этом выделилось 2,24 л газа Y, который при пропускании через избыток известковой воды образовал 10 г осадка. Газ, полученный при прокаливании этого осадка, при пропускании над раскаленным углем увеличил свой объем вдвое. Оставшийся раствор содержит только соляную кислоту и хлорид натрия, причем в количествах, соответствующих количествам добавленных реагентов. Определите формулу исходного вещества и объясните результаты проведенных опытов с приведением уравнений химических реакций.

30. Органическое соединение А состава $C_7H_{14}O_3$, нерастворимое в воде, медленно растворяется при кипячении с разбавленным раствором едкого кали с образованием раствора В. Если полученный однородный раствор В подвергать перегонке, то при температуре 87° отгоняется жидкость С, которая после выдерживания в течение суток над прокаленным поташом повышает температуру кипения до $97^\circ C$ и имеет состав C_3H_8O . Масса последнего соединения D составляет примерно 82% от массы исходного соединения А. Соединение D реагирует с бромоводородом, образуя вещество E состава C_3H_7Br , и при нагревании с концентрированной серной кислотой выделяет газ F, способный при реакции с бромоводородом образовывать соединение G, имеющее состав C_3H_7Br , но отличающееся по свойствам от вещества E. Установить строение всех названных веществ, написать уравнения происходящих реакций и объяснить описанные явления. Как можно синтезировать соединение А.

31. Расшифруйте следующую схему:



Соединение А - галогенид Х, содержащий 9,21% Х. Буквами обозначены вещества, в состав которых входит элемент Х.

Какой галоген входит в А?

Установите формулу вещества Х.

Определите все остальные соединения, обозначенные на схеме буквами.

32. Бесцветное кристаллическое вещество 1 имеет молекулярную формулу $C_9H_9NO_4$. При кипячении водного раствора вещества 1 в присутствии каталитических количеств кислоты выделяется газ с плотностью по воздуху 1,52 и образуется бесцветная жидкость 2.

Жидкость 2 не растворяется в воде, но растворяется в разбавленном растворе NaOH. При действии на полученный раствор избытка разбавленного раствора серной кислоты преимущественно выделяется газ с плотностью по воздуху 1,52 и образуется жидкость 3, не растворимая в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей.

При обработке раствора вещества 3 в диоксане 10%-ным раствором NaOH и раствором иода в растворе иодида калия выпадает желтый осадок с характерным запахом. После отделения выпавшего осадка раствор был упарен досуха и сухой остаток сплавлен с сухим гидроксидом натрия. При этом было получено единственное органическое вещество – бензол.

Определите вещества 1, 2 и 3. Напишите уравнения реакций.

33. Жидкость Х, выделенная из природного сырья, представляет собой сложную смесь многих веществ. В число этих веществ входит соединение А, являющееся основным компонентом Х, и небольшое количество оптически активного соединения В.

Из продуктов кислотного гидролиза А выделена природная кислота С, масса которой составляет примерно 95% массы А. Среди продуктов кислотного гидролиза В, наряду с той же кислотой С (ее масса около 80% от массы В), обнаружена также и фосфорная кислота. Если кислоту С длительное время нагревать с алюмосиликатным катализатором, то из продуктов превращения можно выделить две кислоты D и E, которые являются основными продуктами превращения С. При каталитическом гидрировании равных количеств кислот С, D и E происходит присоединение равных количеств водорода с образованием одной и той же кислоты F. При кипячении кислоты С с подкисленным раствором перманганата калия образуется смесь двух кислот G и H, на титрование водно-спиртового раствора 0,94 г одной из которых требуется 12,5 мл 0,8 М раствора гидроксида калия. При окислении в тех же условиях как кислота D, так и кислота E превращаются в одну и ту же кислоту I. Масса твердого остатка, образующегося при сжигании в атмосфере кислорода кальциевой соли кислоты I, составляет 10,2% от массы соли.

Вопросы:

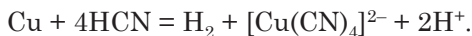
1. Установите структурные формулы соединений А–I. Подтвердите свои выводы необходимыми уравнениями реакций и расчетами.
2. Приведите тривиальные и систематические названия природных кислот С, F и I.
3. Предложите одно из возможных тривиальных названий жидкости X и систематические названия соединений А и В.
4. Объясните, почему превращение С происходит преимущественно в D и E.
5. Вещество X рекомендуется хранить в плотно закрытых склянках из темного стекла. Какие процессы могут происходить при нарушении этих рекомендаций?

Решения

1. Еще один вариант задачи, где ни из чего не следует, что мы имеем право считать растворитель водой.

Поскольку при взаимодействии 0,01 моль меди с раствором кислоты выделяется 0,01 моль водорода, образуется соединение, в котором степень окисления меди равна +2. Так как медь стоит в ряду напряжений металлов после водорода, речь не может идти об «обычных» водных растворах кислот. Однако, ряд напряжений - это для водных растворов, а в неводных растворах все может быть совсем не так. Значит, первый из возможных ответов – раствор кислоты (скажем, хлороводорода) в инертном неводном полярном растворителе (например,

ацетонитриле). Второе решение – подобрать кислоту, прочно связывающую катионы Cu^{2+} в комплексное соединение в водном растворе. Примером такой кислоты может служить цианистоводородная. Уравнение реакции растворения меди в растворе цианистоводородной кислоты



2. Задача, предполагающая знание ответа для ее решения. Кто читал неорганику всерьез, сразу распознает щелочной металл, взятый для сжигания. Логически эту задачу раскручивают от «газа, применяющегося в медицине» – кислород?

По тому, что продукты горения полностью растворимы в воде, а при горении образуются два кислородных соединения, можно предположить, что металл щелочной (из щелочноземельных можно предположить лишь Ва, так как $\text{Ba}(\text{OH})_2$ умеренно растворим в воде). Кислородные соединения могут быть оксидом и пероксидом, надпероксидом (озониды при горении не образуются).

В воде растворимы лишь оксиды и пероксиды, кроме пероксида бария. Значит продукт горения – смесь оксида (эквивалент кислорода 8) и пероксида (эквивалент кислорода 16). Если на один эквивалент перекисного кислорода приходится n эквивалентов «оксидного» кислорода, то средний эквивалент кислорода в полученной смеси равен

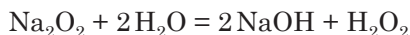
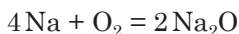
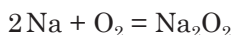
$$\frac{16 + 8n}{n + 1} \text{ (г)}.$$

По содержанию кислорода в продуктах горения средний его эквивалент равен $(40,0/60,0) \cdot \Theta_x$, где Θ_x – эквивалент металла (он может быть равен 7; 23; 39; 84,5; 133, 137/2).

Верно равенство:

$$\frac{16 + 8n}{n + 1} = 2/3 \Theta_x, \text{ отсюда } n = (24 - \Theta_x)/(\Theta_x - 12).$$

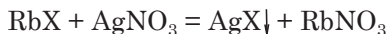
Из требования $n > 0$ следует $12 < \Theta_x < 24$, т. е. металл – натрий, $\Theta_x = 23$.



Твердый остаток после упаривания – NaOH .

3. Такая же арифметическая подсказка, как в примере 1: **масса осадка меньше массы смеси**, и это означает, что осадок образует только один из галогенидов. Значит, одна из солей, не образующих осадок – фторид рубидия RbF (AgF растворим в воде).

Пусть RbF было a моль, его масса $a \cdot (85,5 + 19)$ г, тогда другого галогенида также было a моль, и его масса $a \cdot (85,5 + x)$ г, где x – молярная масса галогенида X .



$(x + 85,5)$ г галогенида образуют $(108 + x)$ г осадка,

$a \cdot (x + 85,5)$ г галогенида образуют 2,87 г осадка,

$$a = \frac{2,87}{108 + x}$$

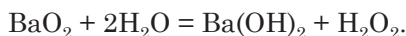
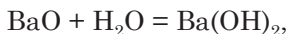
Масса смеси: $a \cdot (85,5 + x) + a \cdot (85,5 + 19) = 4,51$. Подставляя a , находим $x = 35,5$. Значит, другая соль – хлорид рубидия RbCl .

4. Общая формула гидроксидов металлов – $\text{X}(\text{OH})_n$.

Массовая доля металла в гидроксиде равна:

$$\frac{X}{X + 17n} = 0,795 \pm 0,01$$

откуда $X = (66,1 + 4,1) \cdot n$. Этому соотношению удовлетворяют два металла – Cu ($X = 63,5$, $n = 1$) и Ba ($X = 137,3$, $n = 2$), однако гидроксид меди (I) CuOH не образуется при взаимодействии оксидов меди с водой. Следовательно, элемент X – барий. При реакции бария с кислородом образуются оксид BaO (вещество А) и пероксид BaO_2 (вещество Б). Оба эти соединения реагируют с водой с образованием $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (вещество В):

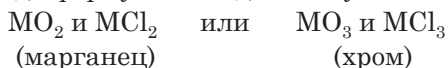


Ответ: X – Ba , А – BaO , Б – BaO_2 , В – $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

5. Очевидно, что оксид либо окисляет HCl до Cl_2 , либо при растворении выделяет O_2 . Но во втором случае получается раствор хлорида металла, который при электролизе не выделяет O_2 . Следовательно, при избытке металла выделяется водород, а при избытке оксида – хлор, причем и в реакции выделения H_2 , и в реакции выделения Cl_2

количества переходящих электронов одинаковы, т.к. объемы газов равны.

Отсюда формулы оксида и полученного раствора хлорида:



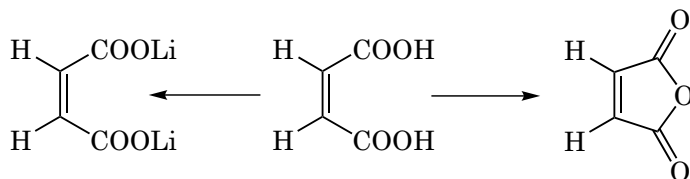
6. Сначала – предварительные рассуждения на химические темы. Соединения А–Д являются неопределенными веществами, причем А–В имеют кислый характер, А и Б – изомеры, причем лишь один из изомеров (А) при нагревании превращается в новое вещество тоже кислого характера. Возможно, что А и Б являются неопределенными кислотами *цис-транс* строения, но превращение А–В исключает фенолы. Окисление А приводит к выделению CO_2 .

Далее – числовой ключик к решению задачи.

Если принять, что выделяется 22,4 л CO_2 (1 моль), то это количество соответствует 1 л 0,25 М раствора брома, в котором содержится 0,25 М Br_2 .

Поскольку 1 моль Br_2 реагирует с 1 моль двойных связей, то из этих данных следует, что на 1 двойную связь (2 атома С) в соединении приходится всего 4 атома С, образующих CO_2 при действии перманганата, и 2 карбоксильные группы.

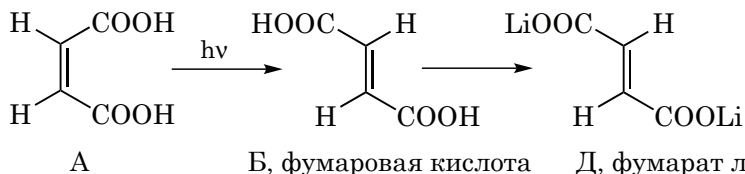
Следовательно, А является неопределенной двухосновной кислотой, способной к превращению как в изомер (*цис-транс*-изомеризация), так и к образованию ангидрида, реагирующего с LiOH (как и изомерные кислоты), а также выделяющий CO_2 . Количество CO_2 , естественно, будет равно количеству атомов углерода в указанных карбоксильных группах. В простейшем случае соединения А–Д и их превращения могут быть описаны следующей схемой:



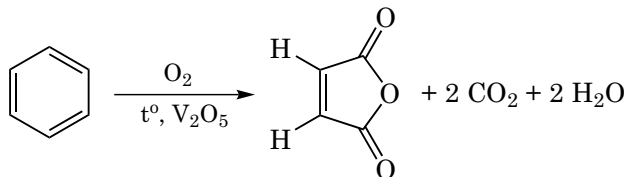
Г, малеат лития

А, малеиновая кислота

В, малеиновый ангидрид

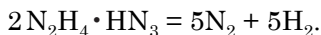


Вещество В (малеиновый ангидрид) в промышленности получают каталитическим окислением бензола:



7. Все простые газы образуются легкими элементами (кроме инертных, которые не соответствуют условию задачи). Поскольку (по условию) они образуются из кислоты, одним из них должен быть водород, причем второй должен содержаться в таком количестве, чтобы при разложении его образовалось по объему в 3 раза больше, чем водорода. Этому условию отвечает азотистоводородная кислота HN_3 .

Соль также должна содержать только эти два элемента. Соль аммония не подходит (она не разлагается с образованием только указанных простых веществ, т.к. аммиак не обладает достаточно сильными восстановительными свойствами). Условию задачи отвечает соль гидразиния $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HN}_3$, или $(\text{N}_2\text{H}_5)^+\text{N}_3^-$, аналог солей аммония), которая действительно разлагается на простые вещества:



8. Пусть атомная масса металла $M=x$, тогда молекулярная масса кристаллогидрата $x + 32 + 4,16 + 7,18 = x + 222$. В растворе содержится $(50 + 8,22) \cdot 0,0851 = 4,95$ г соли. В исходной навеске кристаллогидрата находится $8,22 - 4,95 = 3,27$ г, или 0,182 моль воды, следовательно, количество соли – 0,026 моль, и масса соли равна $4,95/0,026 = 190,7$ г, а атомная масса металла 94,7.

Такого металла не существует.

Поскольку концентрация измерена не сразу, в растворе могла пройти реакция. Результат не может быть объяснен протеканием реакции гидролиза, так как соли такого типа полностью не гидролизуются, невозможно также и простое разложение сульфата. Единственно возможное решение - взаимодействие с водой:

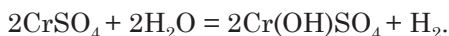


Кристаллогидрата было $8,22/(x + 222)$ моль, $M(OH)SO_4$ – столько же, водорода выделилось $8,22/2(x + 222)$ моль, или $8,22/(x + 222)$ г, тогда масса раствора равна $(50 + 8,22 - 8,22/(x + 222))$ г, и в нем содержится $((x + 113) \cdot 8,22/(x + 222))$ г $M(OH)SO_4$.

Получаем уравнение:

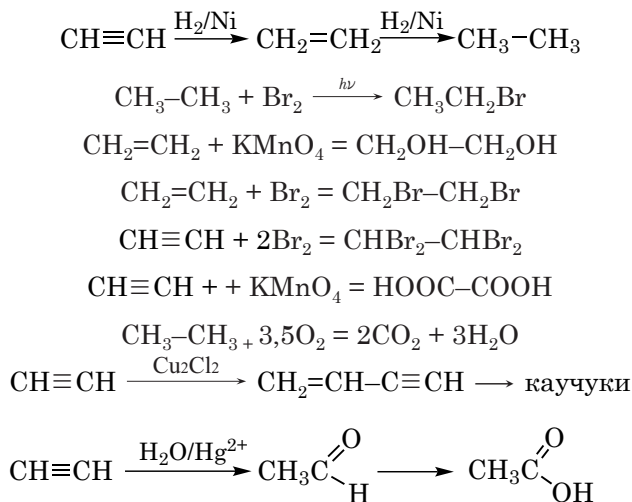
$$\frac{(x + 113) \cdot 8,22/(x + 222)}{50 + 8,22 - 8,22/(x + 222)} \cdot 100 = 8,51,$$

откуда $x = 52$. Металл – хром, соль – $CrSO_4 \cdot 7H_2O$:



9. Ключей много самых разнообразных, откуда ниточку решения тянуть, все равно. Нам кажется, что соотношение CO_2 :сгоревший углеводород – наиболее информативный ключ к решению, совместно с информацией о явно насыщенном характере А говорящий о том, что А – этан:

Тогда А – CH_3-CH_3 ; Б – $CH_2=CH_2$; В – $CH \equiv CH$.



Реакции приведены в том же порядке, что и в условии задачи. Использование этилена в промышленности – см. школьный учебник.

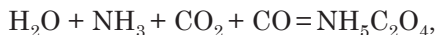
10. Из описания физических свойств ясно, что смесь содержит аммиак (основной ключ к решению). Дополнительные ключи: образование соли Д указывает на то, что одним из компонентов смеси является вода. Осадок с известковой водой говорит о том, что в смеси может содержаться CO_2 либо SO_2 . Очевидно, что В – CO_2 или SO_2 , Г – H_2O . В

– именно CO_2 , т.к. из SO_2 нельзя получить никакого газа, кроме H_2S , а он не может быть получен взаимодействием SO_2 с углем. Тогда Б – это CO , следовательно, Д – гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 .

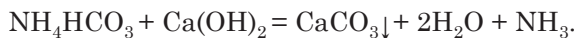
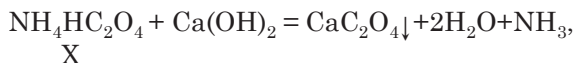
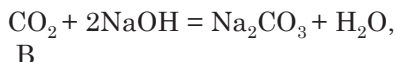
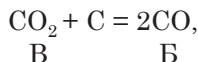
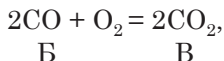
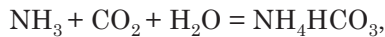
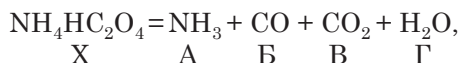
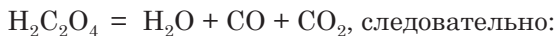
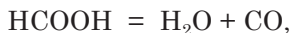
Таким образом, разложение происходило по схеме



Формулу соли можно вывести, если вспомнить, что из 1 моль соли получается по 1 моль всех продуктов, следовательно,



а установить ее структуру помогут те факты, что соли аммония дают NH_3 , карбонаты – CO_2 , а CO получают из формиатов или из оксалатов по следующим схемам:



11. При пропускании через щелочь объем газовой смеси уменьшился на $1/4$, т.е. щелочь поглотила $\frac{8,96}{4 \cdot 22,4} = 0,1$ моль газа. Масса раствора возросла на 7,1 г, это означает, что молекулярная масса поглощенного газа $7,1/0,1 = 71$. Это Cl_2 :

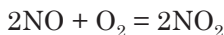
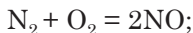


(горячая щелочь)

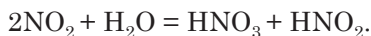
0,2 моль исходной соли выделили 0,1 моль Cl_2 , значит, 1 моль исходной соли содержит 1 моль атомов хлора. Поскольку соль дает при разложении воду, то она содержит еще водород Н и кислород О. Из числа возможных вариантов исключаем кристаллогидраты, т.к. это не приводит к решению.

Из чего следует, что водород и кислород входят в состав соли. Тогда анионом этой соли является анион кислородной кислоты хлора: ClO^- ; ClO_2^- ; ClO_3^- ; ClO_4^- . Тогда водород должен входить в состав катиона этой соли. Т.к. твердого остатка при разложении не образовалось, то в состав катиона не входят атомы металла. Такими катионами могут быть: NH_4^+ , N_2H_5^+ , NH_3OH^+ и т.д.

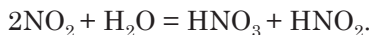
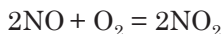
Значит, смесь 3-х газов – это N_2 , Cl_2 и O_2 . После поглощения Cl_2 через смесь N_2 и O_2 пропустили электрический разряд:



При растворении в воде в присутствии O_2 протекают следующие процессы:



Эквимольярная смесь HNO_2 и HNO_3 образуется только в том случае, если весь NO прореагировал полностью с O_2 , давая NO_2



Из уравнений видно, что перед пропуском искры соотношение N_2 и O_2 равно 1:2. Поскольку смесь O_2 и N_2 имеет объем $3/4 \cdot 8,96 = 6,72$ л и их общее количество $6,72/2,24 = 0,3$ моль, тогда $\text{O}_2 = 0,2$ моль, и $\text{N}_2 = 0,1$ моль. Поскольку из 0,2 моль исходной соли образовалось 0,1 моль N_2 , то в состав катиона входит только один атом азота.

Возможные катионы – NH_4^+ , NH_3OH^+ . Учитывая, что кислорода выделилось 0,2 моль, находим, что исходные соли:

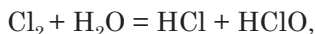
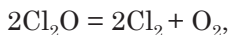


12. Из условия электронейтральности молекулы для соли Г имеем

$$[(+1) \cdot 31,8/39] + [n \cdot (100 - 31,8 - 39,2)/A] + [(-2) \cdot 39,2/16] = 0,$$

где A – относительная атомная масса неизвестного элемента, а n – его степень окисления. Из уравнения $A = 7,1n$ при $n = 5$ имеем $A = 35,5$, т. е. неизвестный элемент – хлор. Соль кислоты Γ – KClO_3 .

Газ, содержащий хлор с относительной молекулярной массой $29,3 = 87 -$ оксид хлора(II): Cl_2O (вещество A). Значит, B – HClO , $B - \text{HCl}$, Γ – HClO_3 .



13. Придется порассуждать логически. Очевидно, что жидкость A (легколетучая) образована неметаллами (например, $X, Y, Z \dots$), и тогда при взаимодействии с алюминием она дает соединения алюминия $\text{Al}_a\text{X}_b, \text{Al}_c\text{Y}_d, \text{Al}_e\text{Z}_f \dots$

Для проведения реакций было взято $m(A) = 5 - 2,7 = 2,3$ г A .

Продукты реакции при внесении в кислоту (соляную) могут образовывать газ либо кислого характера ($\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Se}, \text{H}_2\text{Te}$), либо газы нейтрального характера ($\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{PH}_3$).

Общее количество газа C : $n(C) = 2,688/22,4 = 0,12$ моль, и его кислым компонентом является сероводород в количестве меньшем, чем $n(\text{H}_2\text{S}) = n(S) < 2,3/32 < 0,07$ моль.

При внесении того же образца в раствор щелочи могут выделяться газ основного характера (аммиак) и газы нейтрального характера. Количество газа $n(B) = 1,344/22,4 = 0,06$ моль.

Объем газов нейтрального характера не зависит от того, происходит взаимодействие продуктов реакции с раствором кислоты или с раствором щелочи. Поэтому, если газ B содержит аммиак, количество газов нейтрального характера будет меньше, чем $0,06$ моль, и в газе C количество сероводорода при этом должно превысить $0,06$ моль. Если же газ B не содержит аммиака, а содержит только газы нейтрального характера, то разность между объемами газов B и C равна количеству выделившегося сероводорода, и тогда его количество $n(\text{H}_2\text{S}) = 0,12 - 0,06 = 0,06$ моль.

Тогда газ B содержит $0,06$ моль H_2S , а в состав жидкости A входит $0,06$ моль серы массой $m(S) = 32 \cdot 0,06 = 1,92$ г. Тогда на долю другого

элемента (или других элементов), входящих в состав **A**, приходится $m(Y) = 2,3 - 1,92 = 0,38$ г, то есть на 0,06 моль атомов серы приходится 0,38 г неизвестных элементов (или элемента); или на 1 моль атомов серы приходится примерно 6,3 г неизвестного элемента. Соединение формулы YS в данном случае невозможно, так как нет элемента с атомной массой 6, образующего соединения MS .

Если **A** имеет формулу YS_2 , то на 2 моль атомов серы приходится около 12 г элемента Y , что соответствует атомной массе углерода.

Следовательно, **жидкость А** представляет собой сероуглерод CS_2 . Это соединение реагирует с металлическим алюминием при высокой температуре по уравнению реакции:



При проведении опыта было взято

$$n(Al) = 2,7/27 = 0,1 \text{ моль алюминия и}$$

$$n(CS_2) = 2,3/76 = 0,03 \text{ моль сероуглерода.}$$

По уравнению реакции (1) 0,03 моль CS_2 прореагируют с 0,08 моль алюминия, при этом образуются 0,01 моль Al_4C_3 и 0,02 моль Al_2S_3 , и останется непрореагировавшим 0,02 моль Al .

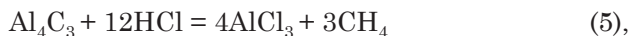
При внесении образца в раствор гидроксида калия происходят следующие реакции:



По уравнениям реакций (2) и (3) из 0,01 моль Al_4C_3 получится 0,03 моль CH_4 , из 0,02 моль Al получится 0,03 моль H_2 .

Тогда **состав газа В**: $\varphi(H_2) = \varphi(CH_4) = 0,5$, или по 50% водорода и метана.

При внесении того же образца в соляную кислоту происходят следующие реакции:



По уравнениям реакции (5)–(7)

$$0,01 \text{ моль } Al_4C_3 \text{ даст } 0,03 \text{ моль } CH_4;$$

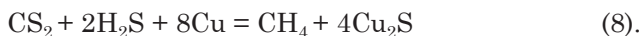
$$0,02 \text{ моль } Al_2S_3 \text{ дадут } 0,06 \text{ моль } H_2S$$

0,02 моль Al дадут 0,03 моль H_2 .

Тогда состав **газа С**:

$\varphi(H_2) = 0,25$, или 25%, $\varphi(CH_4) = 0,25$, или 25%, $\varphi(H_2S) = 0,5$, или 50%.

Совместное пропускание газовой смеси **С** и паров CS_2 ($V(C):V(CS_2) = 4:1 = 0,12$ моль:0,03 моль) над нагретой металлической медью приводит к образованию метана по уравнению:



0,03 моль CS_2 и 0,06 моль H_2S (из 0,12 моль газа **С**) образуют 0,03 моль CH_4 . Следовательно, исходные CS_2 и H_2S прореагируют полностью, тогда состав газовой **смеси D**: 0,03 моль H_2 (из газа **С**) или 33,3%, 0,03 моль метана (из газа **С**) и 0,03 моль метана (по реакции 8), или всего метана – 66,7%.

14. Установление простейшей и молекулярной формулы D. Используя данные по сжиганию D, находим, что простейшая формула данного вещества: C_3H_6O . Молекулярная формула: $(C_3H_6O)_n$. А, Б, В, Г содержат в своих молекулах не более 5 атомов углерода, т.к. А – газ и в его состав атомы углерода, водорода, и, возможно, кислорода. Условия превращения Б в В и Д – мягкие, исключаяющие деструкцию молекул; значит, это либо конденсация, либо образование эфира (ацеталь). Отсюда вывод: число атомов углерода в молекуле Д – четное и не превышает 10. Единственная возможность: $(C_3H_6O)_2$ или $C_6H_{12}O$.

Установление класса Д. Молекула Д «собрана» из двух фрагментов, в каждом из которых по 3 атома углерода. Молекулярная формула соответствует общей формуле $C_nH_{2n}O_2$ – значит, в молекуле есть либо одна двойная связь ($C=C$ или $C=O$), либо 1 цикл.

$C=C$	диол, диэфир, спиртоэфир, ацеталь (кеталь)	см. п. а)	все – не подходят
$C=O$	альдегидспирт кетоспирт карб. кислота сложн. эфир	см. п. а) см. п. б) см. п. в) и д)	все – не подходят
карбоцикл	диол диэфир спиртоэфир ацеталь (кеталь)	см. п. а) см. п. б) и г) см. п. а) и г)	не подходит –" –" подходит

гетероцикл	спиртоэфир диэфир ацеталь (кеталь)	см. п. а) и г) см. п. б) и г)	не под- ходит _"_ подходит
гетероцикл	диэфир ацеталь (кеталь)	см. п. б) и г)	не под- ходит подходит

а) окисляется раствором перманганата калия как в кислой, так и в щелочной среде;

б) не окисляется раствором перманганата калия ни в кислой, ни в щелочной среде;

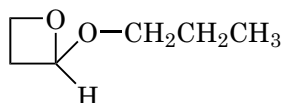
в) и в кислой, и в щелочной среде идет гидролиз; образующийся спирт окисляется перманганатом;

г) не образуются в присутствии небольших (каталитических) количеств кислоты;

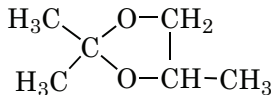
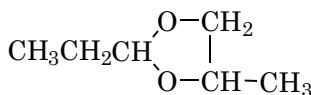
д) противоречит тому, что Б под действием H_2SO_4 превращается в В и Г.

Определение структурной формулы А.

Итак, Д – ацеталь или кеталь; оба исходных вещества (Б и В) должны содержать по 3 атома углерода. Этому удовлетворяют следующие структуры:



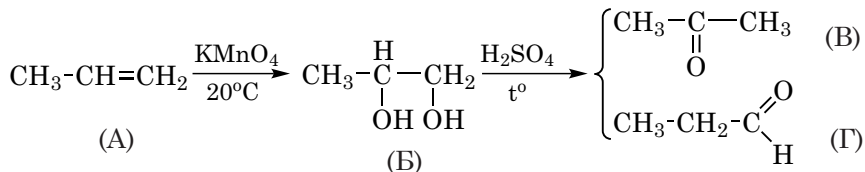
не подходит (см. п. 2д)

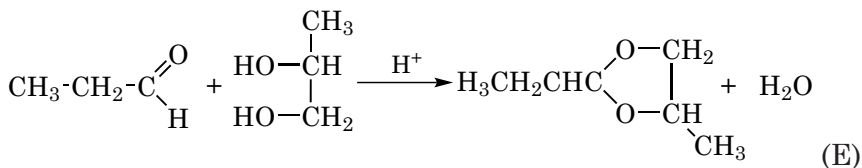
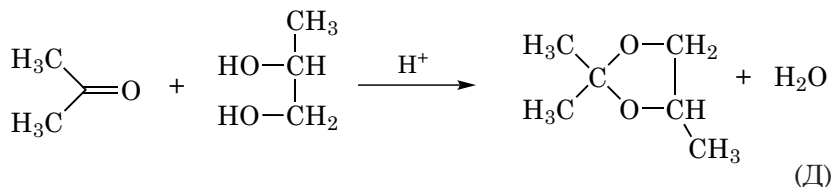


Выбор между Д и Е.

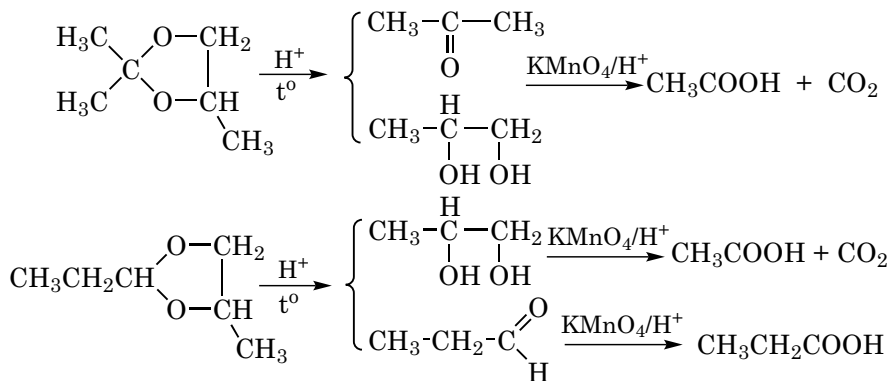
Анализируя условие, можно сделать вывод, что Д и Е – изомеры; Е – ацеталь, поскольку он быстрее, чем кеталь, гидролизуеться в кислой среде; а образующийся при этом альдегид быстрее, чем кетон окисляется перманганатом. Соответственно, Д – кеталь.

Схемы реакций:

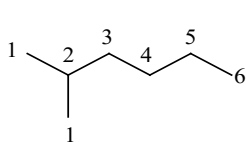




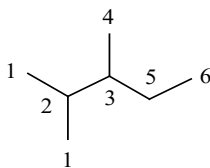
Ацетали и кетали не окисляются раствором KMnO_4 и не гидролизуются в щелочной среде. В кислой среде они легко гидролизуются; продукты гидролиза окисляются перманганатом. Поэтому Д и Е обесцвечивают раствор KMnO_4 в присутствии кислоты и при нагревании (но не в присутствии щелочи):



15. Расчет показывает, что 17,5 г бромида цинка соответствуют 0,0777 моль дибромалкана с молярной массой 258. Соответствующий алкан имеет молярную массу 100 и, следовательно, имеет формулу C_7H_{16} . Пусть в интересующем нас изомере гептана x неэквивалентных атомов углерода. Тогда возможно существование $x!/(x-2)!2!$ изомерных дибромидов с атомами галогена при неэквивалентных углеродных атомах (число сочетаний из x по 2). Приравнивая это выражение 15, получаем $x = 6$. Шесть типов неэквивалентных атомов углерода имеются лишь в двух изомерах гептана:



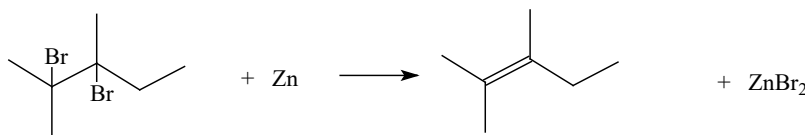
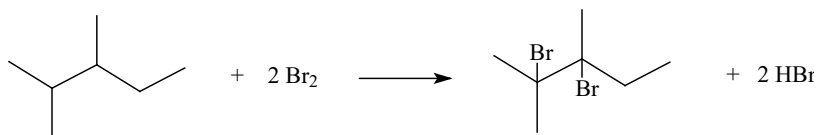
(1)



(2)

По условию подходит только (2), поскольку (2) содержит две третичных С–Н связи, наиболее активных при реакции с галогенами (особенно избирательно идет реакция с бромом). Это обстоятельство определяет максимальное накопление соответствующего дитретичного дибромидов. В случае (1) явного количественного преобладания одного из дибромидов над другими не будет.

Схемы реакций:



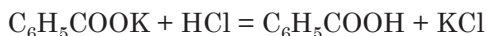
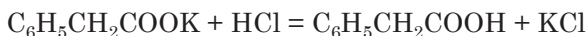
16. Арифметический ключик – нахождение простейшей формулы углеводорода А. Судя по данным анализа А, $C : H = (92,26/12) : (7,74/1) = 1 : 1$, а формула бромида Б – $C_nH_{n+1}Br$; судя по содержанию брома, отвечает $n=8$ ($M = 13n + 1 + 80$; $\omega_{Br} = 80/13n + 81 = 0,432$, $\implies n=8$). Судя по ненасыщенности Б и одновременно его инертности к избытку HBr , это ароматическое соединение.

Можно предположить, что А – стирол $C_6H_5CH=CH_2$. Тогда Б и В могут быть бромидами $C_6H_5CHBrCH_3$ и $C_6H_5CH_2CH_2Br$. В условиях реакции с водным раствором HBr идет реакция по ионной схеме, приводящая к Марковниковскому продукту В, $C_6H_5CHBrCH_3$. В присутствии кислорода воздуха и отсутствии ионизирующего растворителя реакция идет по радикальному механизму и приводит к анти-Марковниковскому продукту Б, $C_6H_5CH_2CH_2Br$. Поскольку в случае реакции А с раствором HBr реагенты находятся в разных фазах, реакция протекает довольно медленно.

При взаимодействии Б и В с избытком KMnO_4 образуются соли соответствующих карбоновых кислот:



а при подкислении – сами кислоты:



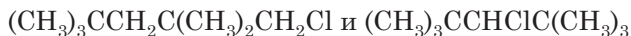
Эти выводы подтверждаются расчетом эквивалентных масс ББ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$) и ВВ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), которые оказываются равными 136 и 122 г соответственно.

17. Образование только двух моноклорпроизводных указывает на наличие только двух структурно различных атомов водорода. Следовательно, в молекуле могли быть либо только первичные, вторичные и четвертичные атомы углерода, либо только первичные, третичные и четвертичные атомы углерода.

Этим условиям удовлетворяют: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{C}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2(\text{CH}_3)_3$.

В первом случае после хлорирования получаются $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCHClCH}_3$. Продукт реакции с KOH , по условию, алкен: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCH}_2=\text{CH}_2$, который после гидрирования превращается в исходное вещество. Кроме того, может идти изомеризация с образованием других алкенов.

Из ди(трет-бутил)метана после хлорирования получаются



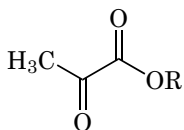
которые в мягких условиях отщеплять HCl не могут, так как у соседнего атома углерода нет атомов водорода. В жестких условиях может идти отщепление с изомеризацией, но полученные алкены при гидрировании без изомеризации исходный нонан не дают.

Таким образом, исходное вещество – $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{C}$ – тетраэтилметан, или 3,3-диэтилпентан.

18. Соединение Y – непредельное, на одну двойную связь в нем присоединяются 2 атома брома. Тогда масса фрагмента с одной двойной связью будет равна $1,25 \cdot 160/2 = 100$.

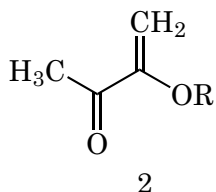
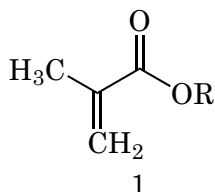
Не исключено, что это и есть относительная молекулярная масса Y. Уточнить предположение можно по плотности паров. Принимая молекулярную массу воздуха примерно равной 29, получаем $29 \cdot 3,5 = 101,5$. Таким образом, молекулярная масса вещества Y, молекула которого имеет одну двойную связь, равна 100. Остается только

понять, чего не хватает до Y указанному в условии сложному эфиру – продукту озонирования:

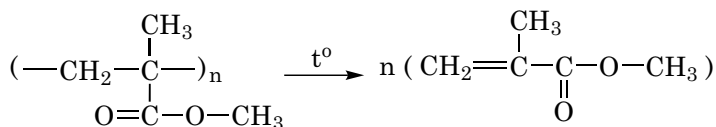


Относительная молекулярная масса этого эфира без R равна 87. Одна из оксогрупп образовалась, по всей вероятности, при озонировании двойной связи. Тогда на R и группу с двойной связью (до озонирования) приходится $M = 100 - (87 - 16) = 29$, и это, скорее всего, сумма $M_{\text{CH}_3}(\text{R})$ и M_{CH_2} .

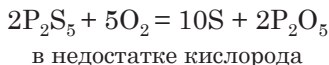
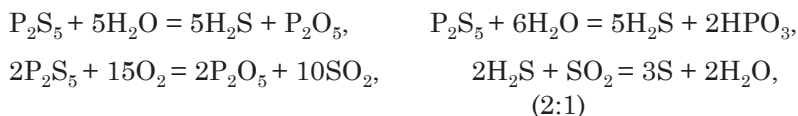
Из двух возможных структур:



только первая отвечает условию задачи, поскольку при гидролизе второго эфира получится дикетон. Главное отличие Y от X – отсутствие в X двойной связи. Из чего можно сделать вывод, что Y был получен при термическом разложении (деполимеризации) своего полимера X (одного из важнейших промышленных мономеров – метилметакрилата):



19. А – P_2S_5 , Б – P_2O_5 , В – H_2S , Г – HPO_3 (или H_3PO_4), Д – SO_2 , Е – S.
($m_{\text{SO}_2}=32$, $m_{\text{O}_2}=16$. Плотность SO_2 вдвое больше, чем плотность O_2).



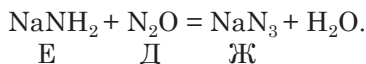
Возможен вариант: As_2S_5 .

20. Сразу должна насторожить единственная цифра в условии – 64,6% азота в соли (!). Вспоминаем азотсодержащий катион – катион аммония, и видим, что если в анионе нет ничего, кроме азота, т.е. соль – NH_4N_3 , то это больше, чем 64,6, а если в анионе есть хотя бы пара атомов кислорода (NH_4NO_2), то уже существенно меньше. Значит, придется подбирать неаммонийный катион (металл) к аниону N_3^- . Считаем его атомную массу:

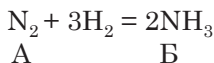
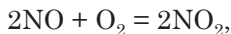
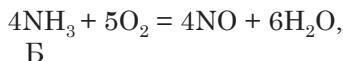
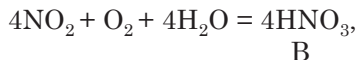
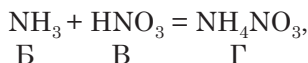
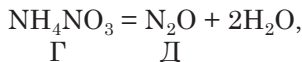
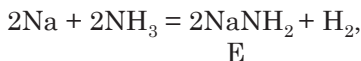
$$3 \cdot 14 / (A + 3 \cdot 14) = 0,646,$$

из чего следует, что катион – натрий, соль **Ж** – NaN_3 .

Дальше нужно сообразить (или прочесть), что такая соль может получиться так:



Тогда от конца к началу раскрутить цепочку уже нетрудно:



Вещества:

А – N_2 , Б – NH_3 , В – HNO_3 , Г – NH_4NO_3 , Д – N_2O , Е – NaNH_2 , Ж – NaN_3 .

21. Так как А получается из VI и VII, то А – это бинарное соединение, содержащее металл VI.

Эквивалент VI определяется из данных по электролизу:

$$\Theta = \frac{0,52 \cdot 96500}{2 \cdot 3600} = 6,97 \quad (\text{A} = 7, 14, 21, 28).$$

Из чего следует, что металл VI – литий. С литием реагируют следующие простые газообразные вещества: H_2 , O_2 , O_3 , N_2 , Cl_2 , F_2 .

Оксид, хлорид и фторид не выделяют газ при действии воды. Значит, VII – это азот, т.к. нитрид лития не выделяет газ при растворении в избытке кислоты, в отличие от гидрида, пероксида и озонида. Итак, A – нитрид лития Li_3N .

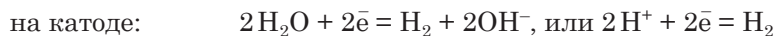
При действии воды на него получают LiOH (II) и NH_3 (III). Следовательно, IV – это H_2 (т.к. при взаимодействии IV и N_2 получается NH_3). Вещество III – оксид лития Li_2O , что следует из стехиометрии реакции: $2\text{LiOH} = \text{III} + \text{H}_2\text{O}$.

Вещество V – гидрид лития LiH , что видно из реакции Li_2O с H_2 : при этом образуется LiOH , т.е. водород окисляется. Ни Li^+ , ни O^{2-} не могут окислять водород.

Следовательно, вещество V содержит водород в степени окисления -1 , т.е. подтверждено, что V – это гидрид лития.

Помимо NH_3 , азот и водород образуют соединения N_2H_4 (гидразин) и HN_3 (азотистоводородная кислота).

22. Соль 1 образована активным металлом либо содержит ион аммония. Выделяющийся на катоде газ может быть только водородом. За счет разрядки ионов водорода (молекул воды) в растворе образуется растворимое основание 7. На аноде происходит разрядка (окисление) анионов либо воды. В состав газов, выделяющихся на аноде, входит газ кислого характера, поглощаемый раствором основания 7, и водород, так как после смешения газов, выделившихся на катоде и аноде, и удаления газа кислого характера при сжигании образуется только одно вещество 9 – вода. Наличие водорода в анодном газе показывает, что водород входил в состав аниона, причем на каждый моль водорода приходится два моля газов кислого характера. Поведение соли напоминает поведение формиатов щелочных металлов:

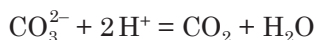


(объемные соотношения газов на катоде и аноде = $1(\text{H}_2) : 3(\text{H}_2 + 2\text{CO}_2)$, после смешения катодного и анодного газов $2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$, и после пропускания через щелочной раствор останется 2H_2 , т.е. объем газа уменьшится вдвое).

Нагревание формиата со щелочью дает водород (2) и карбонат (8):



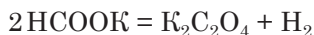
Действие разбавленной серной кислоты на карбонат (8) дает CO_2 (5), а в растворе образуется сульфат (6):



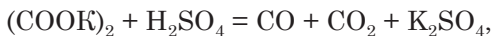
Из отношения содержания металла в карбонате (8) и формиате (1) можно найти атомную массу металла и установить, что это за металл: (Q – эквивалент металла):

$$\frac{Q \cdot 100}{Q + 30} \cdot \frac{Q \cdot 100}{Q + 45} = \frac{Q + 45}{Q + 30} = 1,217, \quad Q = 39, \text{ металл – калий.}$$

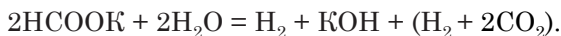
Следовательно, вещество 1 – формиат калия HCOOK. При прокаливании формиат калия (1) дает оксалат калия (3) и водород(2):



Обработка оксалата калия (3) концентрированной серной кислотой при нагревании приводит к выделению смеси CO (4) и CO₂ (5) и образованию сульфата калия (6):



электролиз раствора формиата калия протекал по уравнению:



Таким образом, 1 – HCOOK; 2 – H₂; 3 – (COOK)₂, 4 – CO, 5 – CO₂, 6 – K₂SO₄, 7 – KOH, 8 – K₂CO₃, 9 – H₂O.

23. Эмпирическая формула может быть рассчитана на основании данных о продуктах его сгорания:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,9}{18} = 0,05 \text{ моль, т. е. } n_{\text{H}} = 0,1 \text{ моль}$$

$$\% \text{H} = \frac{0,1}{1,06} \cdot 100 = 9,4 \%$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{3,52}{44} = 0,08 \text{ моль, т. е. } n_{\text{C}} = 0,08 \text{ моль, или } 0,96 \text{ г.}$$

$$\% \text{C} = \frac{0,96}{1,06} \cdot 100 = 90,6 \%$$

$$\text{X} : \text{C}_x\text{H}_y; \quad x : y = \frac{90,6}{12} : \frac{9,4}{1} = 4 : 5.$$

Эмпирическая формула C₄H₅.

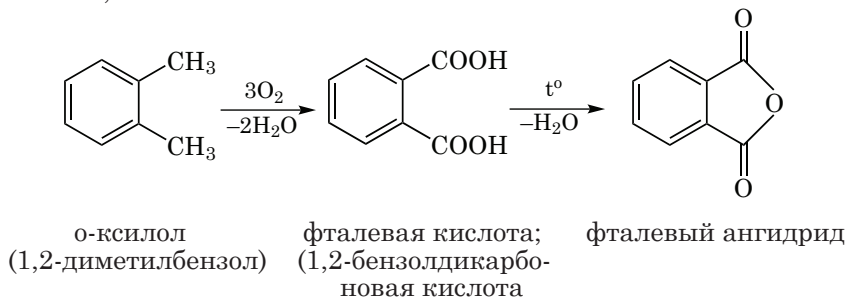
Молекулярная формула (C₄H₅)_n.

Молекулярная масса X:

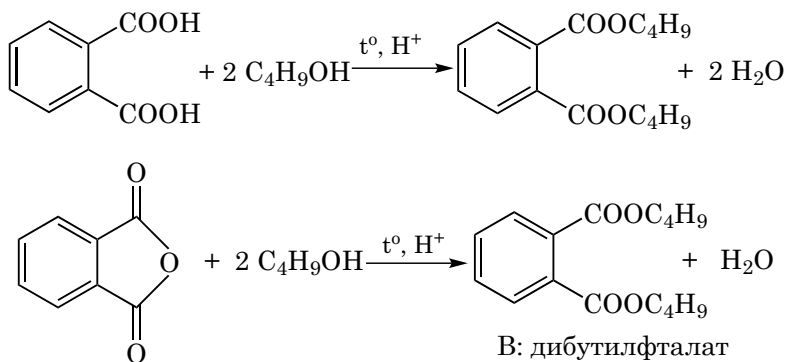
$$M_x = M_{\text{N}_2} \cdot P_x / P_{\text{N}_2} = 28 \text{ г/моль} \cdot 3,79 = 106 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, формула вещества C₈H₁₀.

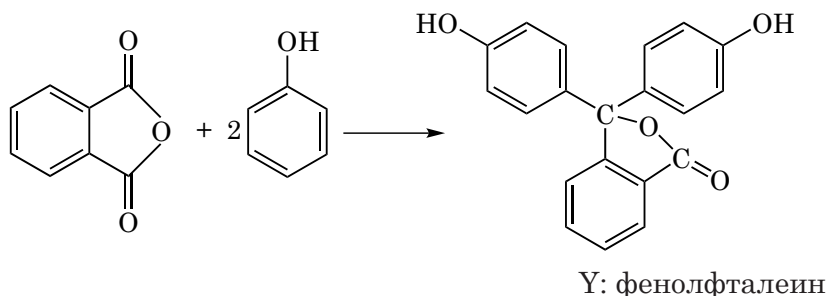
2) Данные условия задачи приводят к предположению, что X – орто-ксилол;



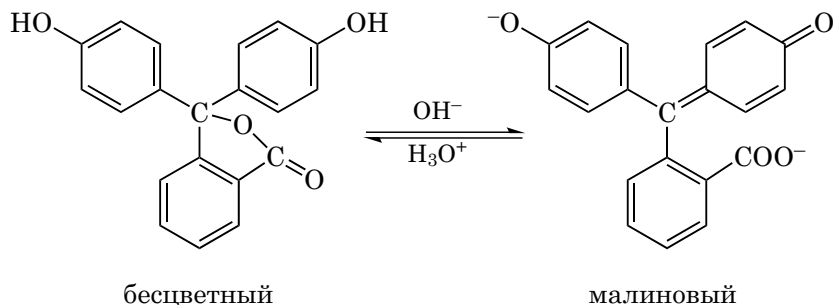
Фталевая кислота (А), а также ее ангидрид (Б) реагируют с бутанолом в присутствии кислотного катализатора с образованием дибутилового эфира фталевой кислоты – В.



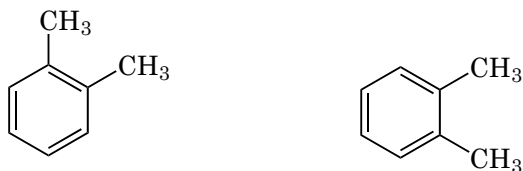
3) Конденсация фталевого ангидрида с фенолом в присутствии H_2SO_4 или безводного ZnCl_2 :



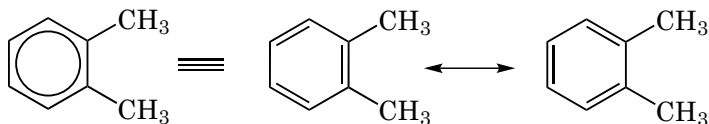
Фенолфталейн используется в качестве кислотно-основного индикатора – он бесцветный в кислой среде и малиновый в щелочной.



4) Формулы Кекуле для орто-ксилола:

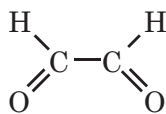
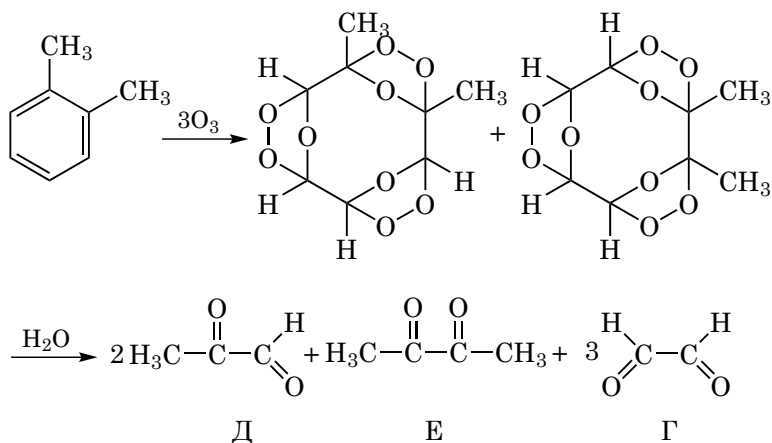


приводят к предположению, что это вещество существует в виде двух изомеров. Однако такие изомеры получены не были, поскольку С–С связи в бензоле эквивалентны. Поэтому формулу ксилола можно изобразить следующим образом:

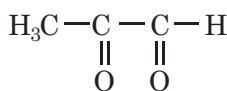


Такое изображение означает, что π -связи равномерно распределены по всему кольцу, и в этом случае должен существовать только один орто-диметилбензол.

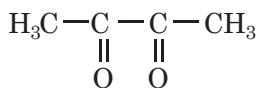
5) В 1941 году Хайман и Витбаут получили подтверждение эквивалентности С–С связей в бензольном кольце. Они провели реакцию о-ксилола с озоном и получили два различных триозонида в соотношении 1:1. После разложения водой было получено три вещества:



(Г) – этандиаль, глиоксаль;



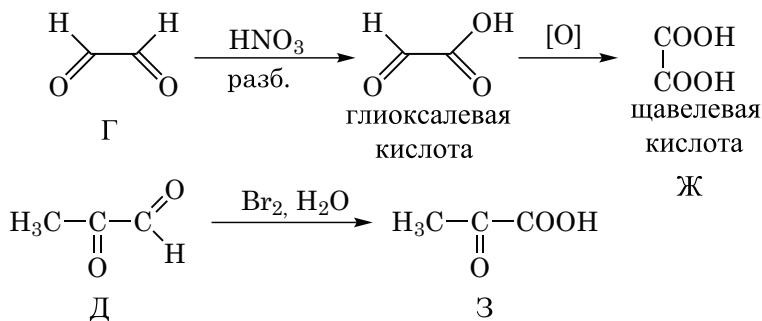
(Д) – пропанональ, метилглиоксаль;



(Е) – бугандион, диацетил;

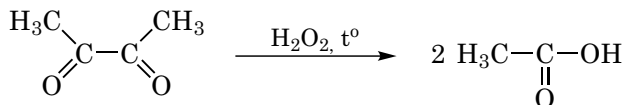
Соотношение продуктов озонирования – 3:2:1 – подтверждает эквивалентность С–С связей в бензольном кольце.

6) Из трех веществ Г, Д и Е только первые два легко окисляются до соответствующих кислот:



α-кетопропионовая кислота

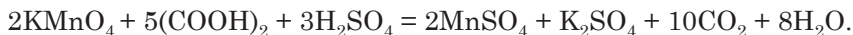
Соединение Е требует более сильных окислителей, таких как H_2O_2 , HIO_4 и т.д.



Е

И: этановая (уксусная) кислота

Щавелевая кислота применяется в качестве стандарта при приготовлении раствора KMnO_4 точной концентрации:



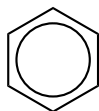
Экспериментальные данные по определению вещества Ж титрованием 0,05М раствором KMnO_4 подтверждают, что Ж является щавелевой кислотой.

$$v_{\text{KMnO}_4} = C \cdot V = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,0256 \text{ л} = 0,00128 \text{ моль};$$

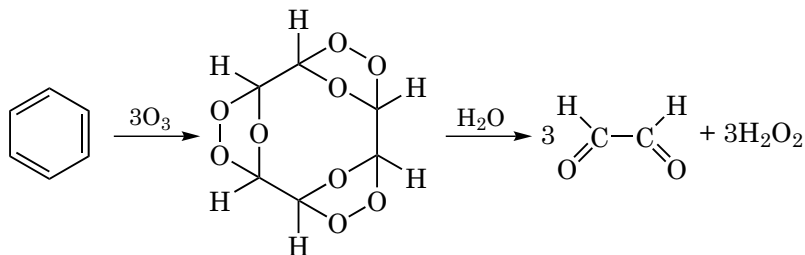
$$v_{(\text{COOH})_2} = 5/2 \cdot 0,00128 \text{ моль} = 0,0032 \text{ моль},$$

это соответствует 0,288 г вещества Ж, что согласуется с условием задачи.

7) В 1865 г. Кекуле предложил для бензола циклическую формулу. Позднее было экспериментально установлено, что все С- и Н-атомы в молекуле бензола эквивалентны. По тем же причинам, что и для о-ксилола, формула бензола пишется в виде:



Озонирование бензола приводит к триозониду, который после гидролиза дает глиоксаль:



24. Углеводород ненасыщенный, примем его молекулярную массу за x . Тогда молекулярная масса дихлорида:

$$x + 2 \cdot 35,5 = x + 71;$$

тетрахлорида:

$$x + 4 \cdot 35,5 = x + 142.$$

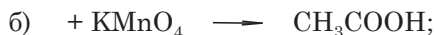
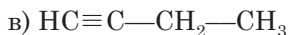
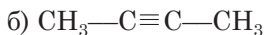
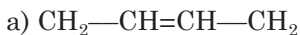
По условию, $(x + 71)/(x + 142) = 0,637$.

$$x + 71 = 0,637x + 0,637 \cdot 142 = 0,637x + 90,8,$$

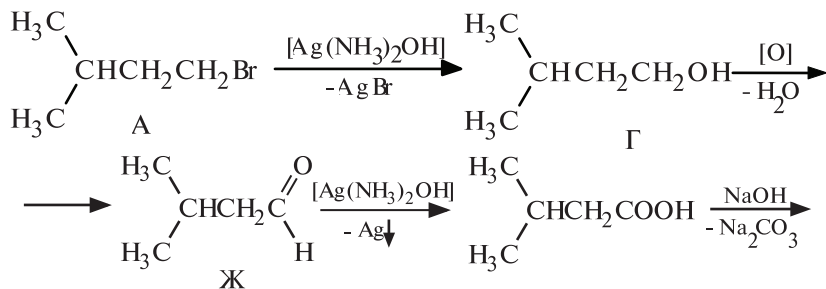
$$\text{отсюда } 0,363x = 19,6,$$

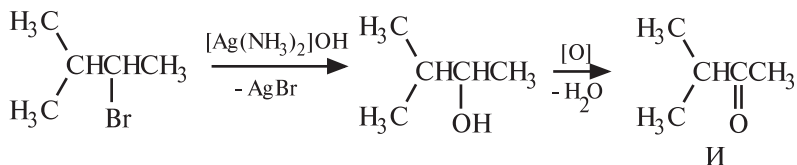
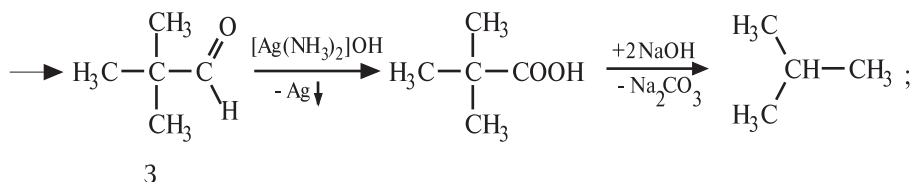
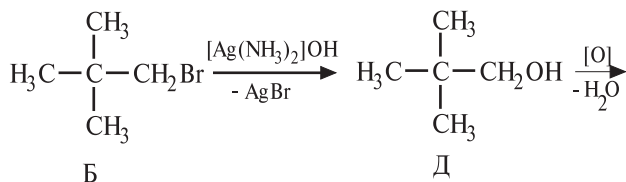
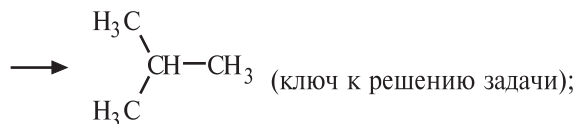
$x = 54$. Это должен быть углеводород состава C_4H_6 .

Могут быть следующие структуры:



25. Легко сосчитать, что осадок – бромид серебра. Тогда легко выстраивается вся цепочка, где вещества Ж, З, И, – два альдегида и один кетон:





26. Соединения А, Б и Ж – бифункциональные, так как реагируют и с кислотой, и с основанием. Они могут существовать в трех формах (катионной, анионной, нейтральной) и реагируют с азотистой кислотой. Значит, А и Б – аминокислоты, а Ж – дипептид. Этот вывод следует из числового ключа в условии задачи: Ж содержит суммарное (А+Б) количество углеродных атомов.

Рассмотрение возможных комбинаций:

А содержит 1 углеродный атом, Б – 5; А – 2, Б – 4; А – 3, Б – 3, а также соотношения атомов кислорода в А и Б (1:2), позволяет установить:

А – глицин (аминоуксусная кислота): $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$;

Б – аспарагиновая (2-аминобутандиовая) кислота:

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$;

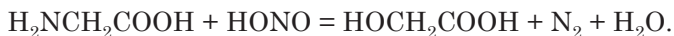
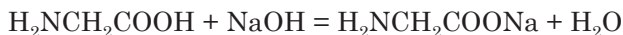
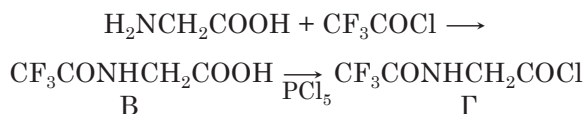
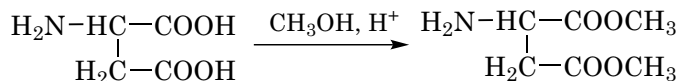


Схема получения Ж – пептидный синтез.

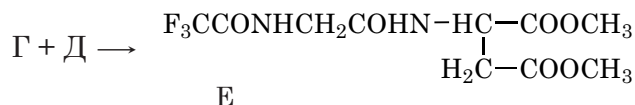
Защита аминогруппы, активация карбоксильной группы в А:



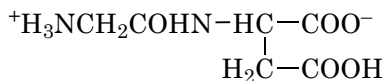
Защита карбоксильной группы в Б:



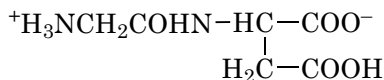
Образование пептидной связи:



Снятие защиты (выделение дипептида):

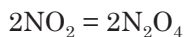


3) Вещество Ж электронейтрально в кислой среде:



27. Изюминка задачи в том, что две очень разных цинковых соли ведут себя «почти» одинаково, а задача отнесена к качественным, поскольку расчет нужен исключительно для обоснования догадки:

При прокаливании обеих солей А и Б образуются следующие продукты: ZnO – цинковые белила (качественный ключик), а бесцветный газ, поддерживающий горение, вероятно O₂. Следовательно, это соли кислородсодержащих кислот. Веществ, имеющих бурую окраску, немного – например NO₂, Br₂. При охлаждении конденсируется в бурую жидкость и далее димеризуется с образованием бесцветных кристаллов:



В таком случае А – нитрат цинка:



Проверяем это предположение: молекулярная масса нитрата цинка – 189, NO_2 – 46.

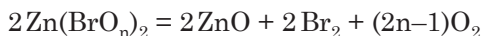
пусть $2 \cdot 189$ г нитрата — 100% массы

тогда $4 \cdot 46$ г диоксида азота — $x\%$ массы

$$x = 48,7\%,$$

что соответствует условию (количественный ключик).

Если бурые пары, выделившиеся при разложении соли Б – это бром, но разлагалась, очевидно, кислородсодержащая кислота брома:



Определим, какая из солей разлагалась.

Пусть молекулярная масса соли = y , брома – 160, тогда

y г соли — 100%

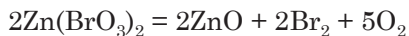
160 г брома — 48–50%

если 48%, то $y = 333$ г,

если 50%, то $y = 320$ г

т. е. $M_{\text{соли}} = 320 - 333$ г.

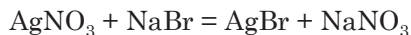
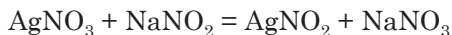
Из возможных кислородсодержащих кислот брома – HBrO , (HBrO_2) , HBrO_3 , HBrO_4 , (существуют только 3 из них, но на решение это никак не влияет) – соли цинка имеют молекулярные массы 257, 321, и 353, соответственно. По условию подходит только бромат цинка:



и далее:



При действии AgNO_3 на продукт взаимодействия NO_2 и Br_2 со щелочью выпадают осадки желтоватого цвета



При взаимодействии NO_2 и Br_2 со щелочью в обоих случаях протекает реакция диспропорционирования. Из уравнений реакций видно, что из одного моля нитрата цинка образуется один моль нитрита натрия, а из одного моля бромата цинка образуется $5/3 = 1,7$ моль бро-

мида натрия. Во втором случае выделится больше осадка, тем более что нитрит серебра заметно растворим в воде, в отличие от бромида. В случае недостатка нитрата серебра выделится по массе больше бромида, так как его молекулярная масса больше.

28. Заданные количества веществ:

$$\text{железа } 2,23/44,8 = 0,0400 \text{ (моль);}$$

$$\text{персульфата калия } 21,63/270,4 = 0,0800 \text{ (моль);}$$

$$\text{вещества Е: } \nu = PV/RT = (101,3 \cdot 3,04/8,31) \cdot 1000 = 0,0371 \text{ (моль)}$$

$$\text{и вещества В: } \nu = (101,3 \cdot 2,51/8,31) \cdot 1000 = 0,0471 \text{ (моль).}$$

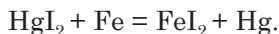
Так как вещество Е образуется из вещества А, отношение количеств вещества Е и вещества А должно быть небольшим целым числом, и разницу в количествах газов $0,0471 - 0,0371 = 0,0100$ (моль) нельзя связывать с имеющимся количеством железа.

Поскольку в исходную смесь, дающую В и Г, входит железо и персульфат, являющийся при нагревании сильным окислителем, вещество Г, вероятно, – сульфат железа(III). На это указывает выделение иода из раствора иодида калия (потемнение раствора). Веществом В может быть сублимированный иод. Это согласуется с реакцией с концентрированной азотной кислотой:



Отсюда следует, что вещество А содержит иод.

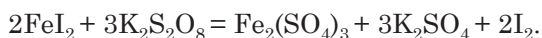
Красный иодид, который при нагревании обратимо становится желтым, – иодид ртути(II). При нагревании исходных веществ протекает реакция:



Таким образом, вещество Е – это ртуть.

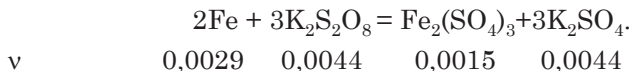
Масса иодида ртути равна $\nu(\text{HgI}_2) \cdot M(\text{HgI}_2) = 0,0371 \cdot 454,3 = 16,85$ (г), что соответствует условиям задачи. Согласно уравнению реакции, на взаимодействие $0,0371$ моль HgI_2 расходуется $0,0371$ моль железа. Столько же образуется иодида железа(II) и остается $0,0400 - 0,0371 = 0,0029$ (моль) железа.

При нагревании остатка Б (FeI_2) с персульфатом калия протекает реакция:

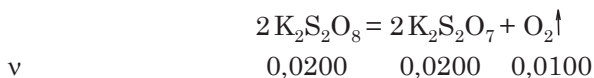


$$\nu \quad 0,0371 \quad 0,0556 \quad 0,0185 \quad 0,0556 \quad 0,0371$$

Количество сульфата железа(III) $0,5 \cdot 0,371 = 0,185$ (моль), а сульфата калия $1,5 \cdot 0,0371 = 0,0556$ (моль). Происходит также окисление железа:



Общее количество сульфата железа(III) равно $0,185 + 0,0015 = 0,200$ (моль), а его масса: $0,200 \cdot 399,9 = 7,998$ (г). Общее количество сульфата калия равно $0,0556 + 0,0044 = 0,0600$ (моль), а его масса: $0,0600 \cdot 174,2 = 10,452$ (г). Персульфата осталось $0,0800 - (0,0556 + 0,0044) = 0,0200$ (моль). При нагревании он разлагается:

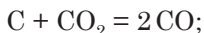


Масса пиросульфата калия: $0,0200 \cdot 254,3 = 5,086$ (г). Сумма масс сульфата железа(III), сульфата калия и пиросульфата калия $7,998 + 10,452 + 5,086 = 23,54$ (г) соответствует условиям задачи. Сумма количеств испаренного иода и кислорода $0,0371 + 0,0100 = 0,0471$ (моль) – также соответствует данным задачи.

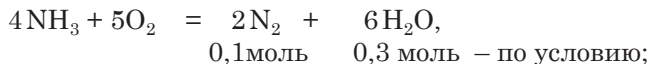
29. Ключиков в этой задаче авторы натолкали от души. Тут и явный углекислый газ, вытесняемый соляной кислотой на последней стадии, и совершенно школьная реакция сгорания аммиака, и, самое главное, газ X имеет молярную массу 28 ($1,25 \cdot 22,4$), что с большой вероятностью указывает на азот, если, к примеру, решатель не знает, как горит аммиак без катализатора.

Двигаемся от конца:

Газ Y – очевидно, CO_2 . Тогда увеличение его объема при прокаливании с углем описывается реакцией:



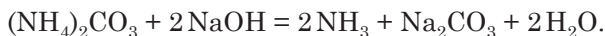
опускаем уравнение осаждения CaCO_3 и переходим к газу C, дающему при сжигании в кислороде N_2 (газ Y):



что подтверждает, что C – аммиак.

На соответствующей олимпиаде были предложены любопытные варианты решений с гидразином, но он все-таки жидкий во всех ипостасях при обычных условиях...

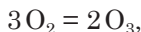
Понятно, что аммиаку, кроме как из соли аммония, в реакции со щелочью взяться неоткуда:



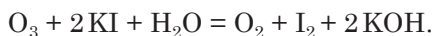
Оставим пока без ответа вопрос, откуда взялся карбонат аммония, и выясняем, что такое газ А. Из того, что мы знаем, получается, что диоксид марганца никак в реакции не преобразовался, а газ выделился. По всем признакам – разложился пероксид водорода. Твердый пероксид водорода? Уже интересно.



Дальше снова следует хорошо известная реакция получения озона:



и его стандартное определение реакцией с KI:



К этому моменту необходимо догадаться, что в «таблетках» (кстати, почему в таблетках? в аптеке, наверное, куплено – правда, современному школьнику эти таблетки в аптеке уже не купить...) пероксид водорода находится в виде комплекса с неким веществом, в состав которого входит углерод, азот, водород и, вероятно, кислород.

Начинаем по цифрам условия считать, сколько пероксида в заданных 9,4 г исходного вещества, и что остается на долю таинственного второго компонента таблетки:

0,05 моль O_2 в реакции разложения означают $0,1 \cdot 34 = 3,4$ г пероксида водорода. Остаток $(9,4 - 3,4) = 6$ г.

Дальше попытаемся рассчитать простейшую формулу второго компонента, исходя из 4,48 л газа С (NH_3) и 2,24 л газа Y (CO_2) и массы самого компонента 6 г. Переведем в граммы, получим содержание: 2,8 г N, 1,2 г C, варианты 0,2, 0,4 или 0,6 г H, и остаток, очевидно, кислород в количестве 1,8, 1,6 или 1,4 г.

Логично предположить, что простейшая формула вещества – $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$.

Такой комплект атомов можно изобразить структурно только так: $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$ (мочевина). Становится понятно, откуда аммиак – от гидролиза аминогруппы, а карбонат натрия и углекислый газ – из образующейся при гидролизе угольной кислоты:

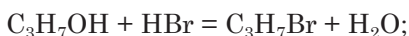


В составе исходного комплекса с пероксидом этого компонента – 0,1 моль, т. е. общая формула комплекса – $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$. Действительно, когда-то такие таблетки под названием «гидроперит» продавались в аптеках, и раскупились в основном для обесцвечивания волос.

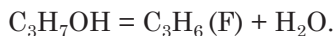
30. Ключ к решению – масса C_3H_8O , которая составляет 82% от массы исходного. Логично предположить, что в молекуле А содержится два фрагмента из D, причем без одного атома водорода.

Проверяем: $2 \cdot M_{C_3H_7O} / M_A = 0,82$, и структура исходного А очевидна: два пропильных остатка, один углерод и один кислород. А – $(C_3H_7O)_2C=O$ – дипропилкарбонат. Медленный щелочной гидролиз подтверждает такую структуру, а эрудиты из числа ходячих справочников сразу скажут, что С – это азеотроп спирта и воды, который после сушки перегоняется при более высокой температуре (чистый спирт D).

Какие пропильные остатки входят в состав А, можно понять из остальных условий задачи. Понятно, что спирт при реакции с HBr образует алкилбромид:

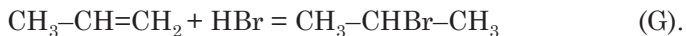


а при реакции с серной кислотой отщепляет воду:

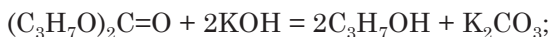


А вот присоединение HBr с образованием G (C_3H_7Br), отличающегося от E с тем же составом, заставляет вспомнить правило Марковникова и понять, что такое возможно, только если пропилен исходных соединений – это *n*-пропил.

При этом E, очевидно, представляет собой изомер $CH_3CH_2CH_2Br$, а G:



Гидролиз А – это гидролиз сложного эфира:



а синтезировать исходный А можно стандартным способом – из фосгена и пропанола в щелочи, или из диоксида углерода и метанола в присутствии оловоорганических катализаторов.

31. А – хлорид, поскольку образуется при действии хлора на I.

Эквивалент X в хлориде А равен $35,5 \cdot 0,0921 / 0,9079 = 3,60$. Такой эквивалент имеет только бор.

Схема расшифровывается следующим образом:

A = BCl_3 , B = $BCl(N(CH_3)_2)_2$, C = $B_2(N(CH_3)_2)_4$, E = $B_2(OH)_4$, F = $(BO)_n$, G = B_2O_3 , H = B_2O_2 , I = B_2Cl_4 , J = B_2F_4 , K = $B(OH)_3$, L = $(PCl_4^+)_2(B_2Cl_6^-)_2$, M = B_4Cl_4 , N = $Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$.

32. Великолепный пример того, как количественный ключик практически сразу расшифровывает цепочку превращений. Газы, имеющие плотность по воздуху 1,52, имеют молекулярную массу $1,52 \cdot 29,0 = 44$. Молекулярную массу 44 сразу можно заподозрить у CO_2 , N_2O и C_3H_8 . А, поскольку в последовательности выделения газов первым явно стоит CO_2 , то соединение **1** – кислота, причем легко декарбоксилирующаяся, а с учетом брутто-формулы – ароматическая.

Дополнительный ключик – химический. «Характерный запах» при обработке соединения **3** растворами щелочи и иода с выпадением желтого осадка человек искушенный распознает как признак иодоформной реакции.

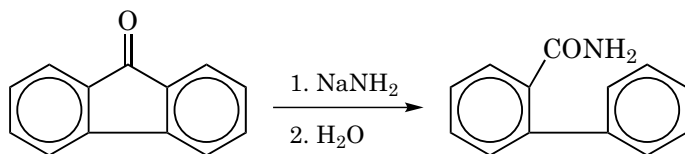
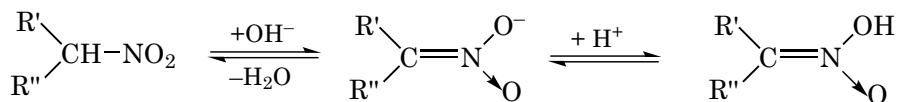
Такую реакцию дают соединения, содержащие группировку $\text{CH}_3\text{-C(O)-}$ или $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$. При этом кроме йодоформа образуются соли карбоновых кислот R-COONa . Таким образом, при упаривании раствора досуха в остатке была соль карбоновой кислоты. Как известно, соли карбоновых кислот при сплавлении с гидроксидом натрия подвергаются декарбоксилированию. Образование при этом бензола указывает на то, что декарбоксилированию подвергалась бензойная кислота (бензолди- и трикарбоновые кислоты не подходят, так как в этом случае **3** содержит не менее 9 атомов углерода – столько же, сколько и исходное вещество **1**, что невозможно; кроме того, тогда бы **3** растворялось в щелочах).

Так как в процессе переходов $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$ димеризация маловероятна, то единственно возможные структуры для вещества **3**: Ph-C(O)-Me и Ph-CH(OH)-Me . Так как вещество **3** образуется в водном растворе кислоты, то структура Ph-C(=NH)-Me невозможна.

Как уже было сказано, газами с $M = 44$ являются CO_2 , N_2O , C_3H_8 . Так как соединение **1** содержит 9 атомов углерода и 1 атом азота в молекуле, а **3** содержит 8 атомов углерода и не содержит азота, и, как отмечалось, димеризация в ходе превращений $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$ маловероятна, то возможно только выделение CO_2 или N_2O , причем отщепление двух молекул CO_2 также невозможно.

Условия реакции $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$ характерны для декарбоксилирования карбоновых кислот с активизированной группой, реакция же $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{1}$ не может быть декарбоксилированием, так как число атомов углерода в молекуле не изменяется, а азот исчезает; более того, кислотой обрабатывают не само вещество **2**, а его щелочной раствор.

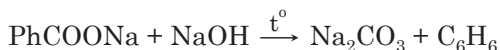
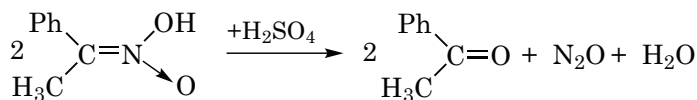
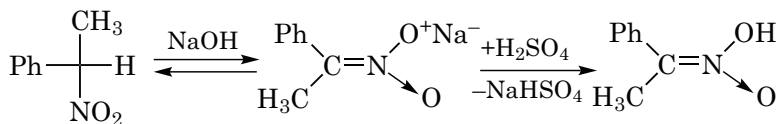
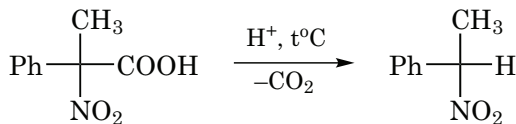
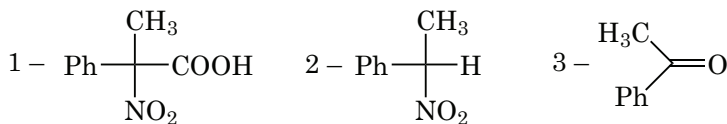
Аци-формы нитросоединений при обработке разбавленными кислотами образуют альдегиды или кетоны, выделяя при этом закись азота N_2O :



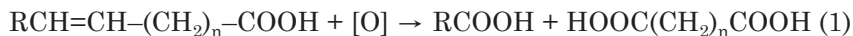
Изомеризация при растворении в щелочах с последующей обработкой кислотами характерна для первичных и вторичных нитросоединений (особенно – для α -нитрофенилпроизводных).

Следовательно, **3**: ацетофенон ($\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R}'' = \text{Me}$), **2**: $\text{PhCH}(\text{NO}_2)\text{Me}$. Так как **2** получается декарбоксилированием в мягких условиях, то единственно возможная структура **1** – $\text{Ph}-\text{C}(\text{COOH})(\text{NO}_2)-\text{Me}$, так как при другом положении карбоксильной группы в таких условиях декарбоксилирование не проходило бы. В указанных условиях может декарбоксилироваться лишь α -нитрокарбоновая кислота.

Итак:

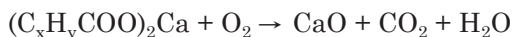


33. Превращение при гидрировании С, D и E в одну и ту же кислоту F указывает на то, что все кислоты имеют одинаковый углеродный скелет, а сами кислоты С, D и E являются изомерами положения двойной связи или геометрическими изомерами. Деструктивное окисление непредельных кислот протекает по схеме



Образование только одной кислоты возможно при $n = 0$, в этом случае D и E являются геометрическими (цис-транс) изомерами непредельной кислоты.

Из данных по сжиганию кальциевой соли кислоты F:



$$M(\text{соли}) = 24x + 2y + 88 + 40, \quad M(CaO) = 56;$$

$$\text{следует, что } 56/(24x + 2y + 128) = 10,2/100,$$

и из неопределенного уравнения $12x + y \approx 209,5$ следует $x=15$, $y=31$ (так как при деструктивном окислении получаются предельные одноосновные кислоты, в которых $y = 2x + 1$).

Все высшие природные карбоновые кислоты имеют неразветвленный скелет, и, следовательно, I – пальмитиновая кислота $n-C_{15}H_{31}COOH$ получена при окислении цис-транс-изомеров 2-октадеценовой (β -*n*-пентадецилакриловой) кислоты

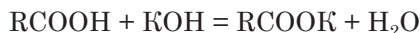


Кислота С отличается от них положением двойной связи, так как С, D и E при гидрировании дают стеариновую кислоту F:



Положение двойной связи в С может быть установлено по данным ее деструктивного окисления.

На титрование 0,94 г одной из кислот (D, E)



затрачено $n = 0,0125 \cdot 0,8 = 0,01$ моль щелочи, что соответствует для одноосновной кислоты $M = 0,94/0,01 = 94$.

Из неопределенного уравнения $12x + y + 45 = 94$ следует, что $x = 4$, $y = 1$, но кислота C_4HCOOH ($HC \equiv C - C \equiv C - COOH$) не может быть получена в условиях деструктивного окисления.

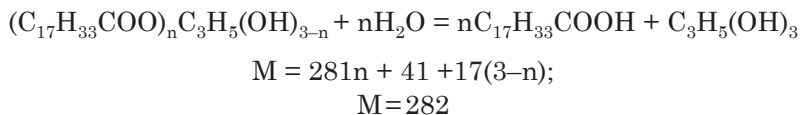
Для двухосновной кислоты $C_xH_y(COOH)_2$

$$M = 2 \cdot 0,94/0,01 = 188 = 12x + y + 2 \cdot 45,$$

откуда $x = 7$, $y = 14$, и формула кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. По схеме окисления (1) следует, что С имеет строение 9-октадеценовой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. В природных жирах встречается только цис-изомер этого соединения – олеиновая кислота.

В природе высшие жирные кислоты входят в состав липидов, в частности, жиров и растительных масел (глицеридов).

Если А представляет собой один из олеатов глицерина, то по уравнению гидролиза

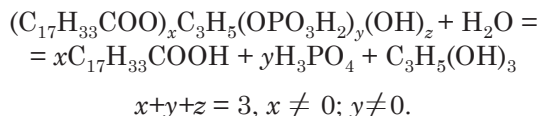


следует:

из $(264n + 92)$ г глицерида образуется $282n$ г кислоты;
из 100 г образуется 95 г кислоты;
отсюда $n \approx 3$,

то есть А представляет собой, в основном, триолеат глицерина $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$, а X – растительное масло.

При гидролизе В наряду с олеиновой кислотой образуется также и фосфорная, и можно предположить, что он представляет собой смешанный эфир глицерина с фосфорной и олеиновыми кислотами:



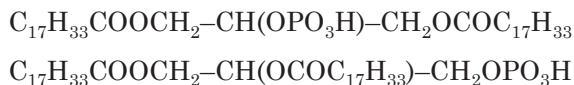
В не может быть моноолеатом, т.к. если 1 моль В дает 1 моль С ($\text{M} = 282$), то

$$\text{M}(\text{B}) = 282/0,8 = 352 < (2,81 + 41 + 97y + 17z).$$

Если В является диолеатфосфатом глицерина ($x = 2, y = 1, z = 0$), то

$$\text{M} = 2 \cdot 282/0,8 = 705 \approx (2 \cdot 281 + 41 + 97) = 710.$$

Из двух его возможных структур



первая ахиральна, а вторая имеет асимметрический атом углерода и может существовать в форме двух оптически активных антиподов. Следовательно, В является R-(или S)-2,3-диолеат-1-монофосфатом глицерина.

Под действием алюмосиликатного катализатора происходит изомеризация алкенов, и в случае олеиновой кислоты система с изолированной двойной связью будет изомеризоваться преимущественно с образованием энергетически более выгодных систем сопряженных связей $C=C$ и $-C(OH)=O$.

Рекомендации по хранению растительного масла в хорошо закрытой посуде без доступа света связаны с возможностями окисления и полимеризации непредельных соединений, но, главным образом, с тем, что природная цис-кислота (олеаты) под действием света изомеризуется в энергетически более выгодную транс-кислоту (элаидиновую), эфиры которой вызывают загустение масла, образование осадка, к тому же масло теряет питательную ценность (элаидиновая кислота в природе не встречается и не усваивается организмом).

1.6. Уникальные физические свойства. Структурные, изотопные или спектральные особенности соединений как ключевой фактор логики решения задачи.

Пример 1. Три изомерных вещества А, Б и В содержат 49,0% углерода, 2,7% водорода и элемент Х. Продукты сгорания этих веществ в кислороде не содержат нелетучего остатка и полностью поглощаются раствором щелочи. Плотность паров этих веществ в пересчете на нормальные условия равна 6,56 г/л. Молекула соединения А имеет нулевой дипольный момент, дипольный момент молекулы Б больше, чем молекулы В. Установите структурные формулы этих трех изомеров.

Решение.

Молярная масса всех трех веществ – $6,56 \cdot 22,4 = 147$ г/моль. Определим содержание элементов:

Углерод: $147 \cdot 0,49 = 72,03$ г/моль (т. е. 6 атомов).

Водород: $147 \cdot 0,027 = 4$ г/моль (т. е. 4 атома).

На долю Х приходится $147 - (72 + 4) = 71$ г/моль. Логично предположить, что это два атома хлора. Т.к. продукты сгорания являются летучими и поглощаются щелочью, других вариантов нет.

Таким образом, формула каждого из веществ – $C_6H_4Cl_2$.

Вещества – изомеры дихлорбензола: 1,2-, 1,3-, 1,4-.

Дипольный момент молекулы представляет собой сумму векторов дипольных моментов отдельных связей. Нулевой дипольный момент соответствует 1,4-изомеру. А – 1,4-дихлорбензол.

Дипольный момент 1,2-изомера больше, чем 1,3-изомера (т.к. угол между связями меньше). Таким образом, Б – 1,2-дихлорбензол, В – 1,3-дихлорбензол.

Задачи

1. Изучение изотопного обмена ^1H на дейтерий в неорганическом ароматическом соединении – боразоле ($\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6$) показало, что если источником дейтерия является избыток DCl , DCN или ND_3 , образуется вещество (I) состава $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3\text{D}_3$. Если же источником дейтерия является избыток NaBD_4 , LiD или B_2D_6 , образуется иное вещество (II) того же состава, что и вещество (I).

а) Напишите структурные формулы боразола, вещества (I) и вещества (II).

б) В присутствии хлорида алюминия боразол вступает в реакцию с бензолом с образованием фенилборазола. Это соединение по спектральным данным содержит связь В–С и не содержит связи N–С. Сравните с бензолом скорости реакций при прочих равных условиях боразола и соединений (I) и (II).

2. При окислении смеси органических соединений А и Б избытком подкисленного раствора перманганата калия выделяется оксид углерода (IV) и образуется белое кристаллическое вещество В, дающее бензол при нагревании с гидроксидом натрия. При реакции исходной смеси с хлором на свету могут образоваться только три монохлорпроизводных углеводородов.

Определите качественный и количественный состав смеси А и Б, если известно, что количество гидроксида натрия, необходимое и достаточное для поглощения выделившегося при окислении газа, равно 0,25 количества, пошедшего на превращение в бензол вещества В.

3. Соединение А ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$) оптически активно, хорошо растворимо в воде (дает раствор, имеющий кислую реакцию) и при сильном нагревании переходит в соединение Б ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), которое не обладает оптической активностью, умеренно растворимо в воде (дает кислую реакцию на лакмус) и намного энергичнее реагирует с перманганатом калия, чем соединение А. При окислении А разбавленным раствором хромовой кислоты оно превращается в летучую жидкость В ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), которая не взаимодействует с перманганатом калия и при действии иода в растворе едкого натра дает желтый осадок.

1) Напишите наиболее вероятные формулы соединений А – В.

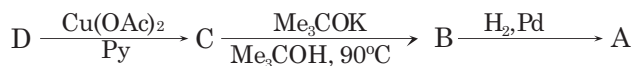
2) Достаточно ли однозначно определяется структура соединения А приведенным выше описанием?

4. Углеводород А по данным элементного анализа содержит 92,3% углерода. В спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) вещества при -60°C имеются два сигнала протонов при $\delta -1,8$ м.д. и $8,9$ м.д. с соотношением интенсивности 1:2; при нагревании образца до 40°C сигналы протонов исчезают, а при 110°C появляется один сигнал при $\delta 5,45$ м.д. Вещество А взаимодействует с нитратом меди в уксусной кислоте с образованием продукта монозамещения.

1) Предложите структурную формулу вещества А и назовите это вещество.

2) Объясните спектр ПМР вещества А и его температурные изменения.

3) Расшифруйте схему образования вещества А:



5. В конце 50-х годов были синтезированы производные соединения D, которое в индивидуальном виде тогда еще никому не удавалось получить. Так, Неницеску действием амальгамы лития в присутствии нитрата серебра на тетрабромпроизводное углеводорода X (массовая доля брома 86%), выделил это соединение в виде π -комплекса с AgNO_3 . Позже при обработке дигалогенпроизводного углеводорода Y (массовая доля хлора 57,7%) нонакарбонилем железа был получен комплекс этого соединения с карбонилем железа, который при окислении солью церия (IV) распадается с выделением исходного соединения D, однако оно тотчас димеризуется с образованием углеводорода Z. Если в момент выделения D (*in situ*) подвести ацетилен, то образуется один из топологических изомеров бензола. Однако также было получено устойчивое алкильное производное D – при валентной изомеризации тетра-*трет*-бутильного производного тетраэдрана.

1) О каком соединении идет речь?

2) Определите неизвестные вещества. Напишите схемы упомянутых реакций.

3) Объясните, почему соединение D в индивидуальном виде до сих не получено, а различные его производные вполне устойчивы?

6. С целью получения изотопно-меченного образца толуола навеску этого вещества длительное время нагревали с большим избытком 40% раствора дейтеросерной кислоты в тяжелой воде D_2O . В результате было получено органическое соединение, содержащее 10,1% дейтерия.

Другой образец толуола длительное время выдержали с избытком раствора дидейтероамида калия в тридейтероаммиаке. Полученное органическое соединение содержало 6,5% дейтерия по массе.

Затем полученные органические продукты подвергли нитрованию и сульфированию концентрированной серной кислотой при слабом нагревании. Оказалось, что они реагируют с серной кислотой с различной скоростью, в то время как с азотной кислотой скорости взаимодействия обоих веществ одинаковы.

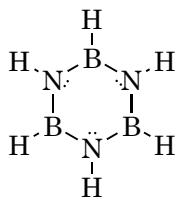
Объясните полученные результаты.

Напишите необходимые уравнения реакций.

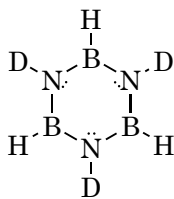
Определите содержание дейтерия в полученной жидкости, если в каждом случае вместо толуола использовать этилбензол.

Решения

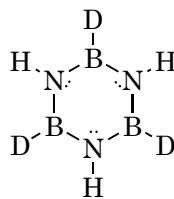
1. а) Структура боразола:



Из данных задачи следует, что при изотопном обмене с соединениями, содержащими дейтерий, связанный с более электроотрицательным элементом или в виде иона D^+ , образуется соединение (I), а при обмене с соединениями, содержащими дейтерий, связанный с менее электроотрицательными элементами или в виде иона D^- , образуется соединение (II). Это согласуется со структурой боразола, в которой три атома водорода связаны с более электроотрицательным азотом, а три атома водорода связаны с менее электроотрицательным бором. Обмениваются на дейтерий только «подобные» атомы водорода.



(I)

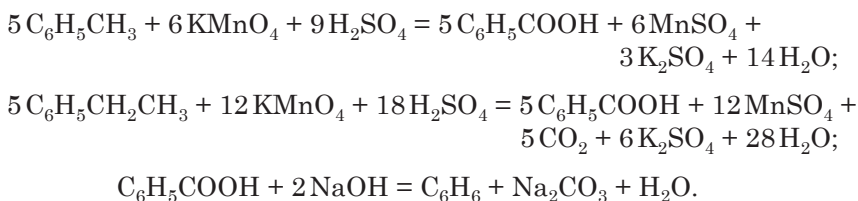


(II)

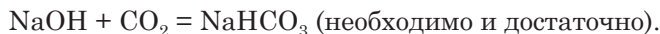
б) Ответ зависит от механизма реакции. Скорости реакций всех трех веществ должны быть одинаковы, если разрыв связи B–H (или

B–D) не происходит в медленной скорость-определяющей стадии. Если же эта стадия медленная и скорость-определяющая, то соединение (II), содержащее связи B–D, будет реагировать медленнее боразола и соединения (I), содержащих только связи B–H.

2. Решение ведем с использованием структурных данных условия задачи: только три монохлорпроизводных – значит, только три типа атомов углерода в боковых цепях $C_6H_x(CH_2)_nCH_3$. Соединений два, типов C-атомов – три, значит, в смеси присутствует толуол (1 тип боковых C-атомов) и еще одно органическое соединение – гомолог толуола, дающий при окислении CO_2 :



Из 1 моль толуола и 1 моль B образуется 2 моль бензойной кислоты; из 1 моль B, по условию, должно образоваться 0,5 моль CO_2 (2:0,5 = 1:0,25), поскольку на 1 моль выделившегося CO_2 требуется, по условию, 1 моль щелочи:



Соотношение 2:0,5 (или 1:0,25) подтверждает, что B – этилбензол, имеющий только один C-атом, окисляющийся до CO_2 .

3. A: $CH_3-^*CHON-CH_2-COOH$;
 B: $CH_3-CH=CH-COOH$;
 V: $CH_3-C(O)-CH_3$.

Соединение A достаточно однозначно определяется приведенным описанием. Никакая другая оксибутановая кислота не может быть оптически активной и дегидратироваться при нагревании в α,β -ненасыщенную кислоту (соединение B).

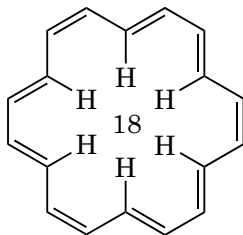
4. Исходя из содержания углерода можно рассчитать, что в молекуле вещества соотношение углерода и водорода равно 1, и простейшая формула вещества CH , т. е. вещество имеет формулу C_xH_x . Вещество A вступает в реакцию нитрования в условиях электрофильного ароматического замещения, причем в очень мягких условиях, т. е. оно является ароматическим углеводородом.

Ароматические углеводороды, согласно правилу Хюккеля, должны быть циклическими, ненасыщенными, полностью сопряженными, плоскими системами с $(4n+2)\pi$ -электронами. Поскольку для ароматических полициклов соотношение углерода и водорода не равно 1, углеводород А должен быть моноциклическим. В молекуле вещества А имеются 2 типа протонов, которые при высокой температуре становятся равноценными, т.е. молекула углеводорода изменяет геометрию в зависимости от температуры. Поскольку в замороженной конформации ароматического углеводорода имеются только два типа протонов, то они могут быть в *цис*- и *транс*-положениях.

Ароматические моноциклические углеводороды относятся к классу аннуленов или $[n]$ аннуленов, где n – количество атомов углерода в цикле. Углеводород с $n=1$ называется [6]аннулен, имеющий также тривиальное название бензол.

В последнем все протоны эквивалентны и в спектре ПМР он имеет один сигнал. При $n=2$ имеем [10]аннулен, или циклодекапентаен. Однако этот углеводород не может быть ароматическим, т.к. его конформация “все связи-*цис*” из-за сильного напряжения углов у атомов углерода чрезвычайно нестабильна, а конформация с двумя транс-связями (по типу нафталина) из-за отталкивания внутренних атомов водорода будет выведена из плоскости. При $n=3$ имеем [14]аннулен, или циклотетрадекагексаен. Конформация этой молекулы с ненапряженными углами у атомов углерода в sp^2 -конфигурации (*цис, транс*) не может быть ароматической, т.к. из-за перекрывания орбиталей трех внутренних атомов водорода молекула не будет плоской. Кроме того, в этой конформации соотношение интенсивностей двух типов протонов составляет 2:5.

При $n=4$ имеем [18]аннулен:



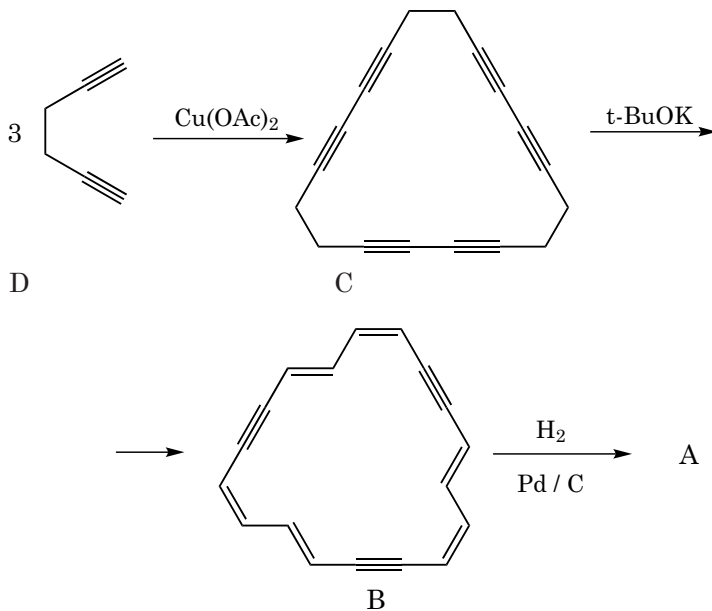
Как видно из рисунка, для конформации *цис, транс, транс*- отталкивание между внутренними атомами водорода минимально, а соотношение интенсивностей внутренних и внешних протонов составляет 1:2. Поэтому углеводород А является [18]аннуленом.

Предложенная для углеводорода А конформация отвечает экспериментальному спектру ПМР. Вещество имеет два типа протонов. Двенадцать находятся с внешней стороны кольца и сильно сдвинуты

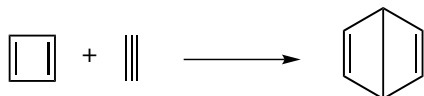
в область слабых полей (8,9 м.д.) из-за дезэкранирования кольцевыми электронными токами ароматической системы. Шесть внутренних протонов находятся в области отрицательных полей из-за сильного экранирования. При нагревании происходит обмен внутренних и внешних протонов, при этом их сигналы сначала уширяются до тех пор, пока при 40°C они не сольются с фоном, а при более высоких температурах обмен становится столь быстрым, что в спектре наблюдается только один усредненный сигнал.

Схема синтеза А:

Вещество D – гекса-1,5-диин $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ при обработке ацетатом меди в пиридине при 55°C образует смесь циклических продуктов, среди которых имеется тример циклооктадека-1,3,7,9,13,15-гексаин (вещество С), который под действием сильного основания – трет-бутилата калия в результате прототропной перегруппировки превращается в тридегидро[18]аннулен – полностью сопряженный макроцикл, содержащий три тройные связи (вещество В). Последний в результате частичного гидрирования при атмосферном давлении образует [18]аннулен (выход на последней стадии 30%).



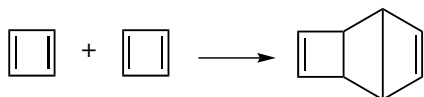
Ключ к решению – «топологический изомер» бензола. Топологическое оно или нет, но ничего кроме бензола Дьюара придумать невозможно; а раз это бензол Дьюара, то минус ацетилен получим циклобутадиен:



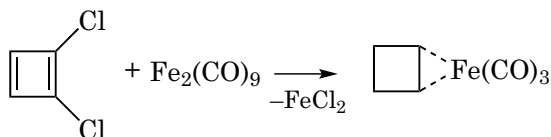
Циклобутадиен - плоская молекула с четырьмя π -электронами. Такая структура, согласно правилу Хюккеля ($4n+2$), является антиароматичной и, как следствие, чрезвычайно нестабильной.

При образовании комплексов с карбонилами металлов π -электронная система производного циклобутадиена существенно стабилизируется. То же самое в отношении трет-бутильного производного (сказывается +I-эффект трет-бутила).

Димеризация:



Образование комплекса с карбонилем металла:



Соответственно, X – циклобутан, Y – циклобутен.

5. Перед описанием данного химического явления необходимо отметить, что авторы олимпиадных задач не являются непогрешимыми знатоками химии во всех ее проявлениях, и всякие теоретические выкладки, как и обсуждение результатов любой научной статьи, не обязательно на 100% соответствуют тому, что происходит на самом деле. Олимпиадные задачи подобного плана даются по большей части для активизации работы мозга решателя, а не для получения им нобелевской премии (Нобелевская премия – чуть позже, потерпите).

В описанных реакциях происходит замещение атомов водорода в молекуле толуола на атомы дейтерия. Определить среднее содержание атомов дейтерия в молекуле можно по уравнению:

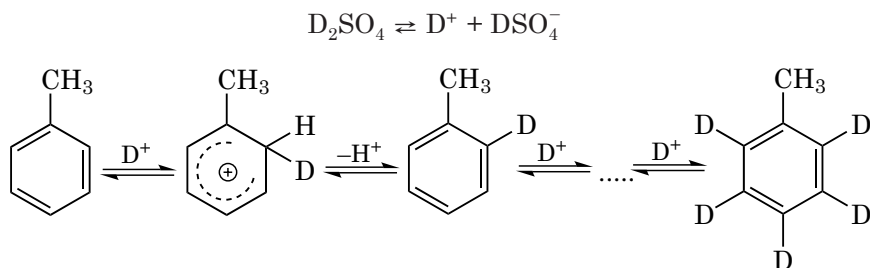
$$\frac{x \cdot M(D)}{7 \cdot M(C) + 8 \cdot M(H) - x(M(H) - M(D))} = y \quad (1)$$

где x – среднее число атомов дейтерия в одной молекуле,
 y – массовая доля дейтерия в образце.

В молекуле толуола атомы водорода можно грубо разделить на два вида, существенно отличающихся по своим химическим свойствам:

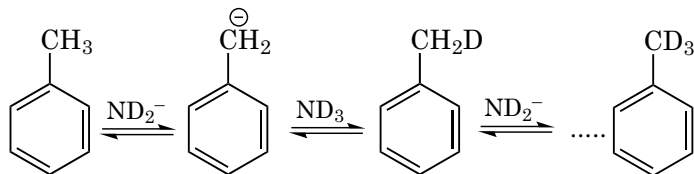
три атома боковой цепи и пять атомов, связанных с ароматическим кольцом. Можно предположить, что в одном случае обмениваются атомы водорода первого типа, а в другом – второго.

При кипячении в кислой среде замещаются атомы водорода, связанные с бензольным ядром:



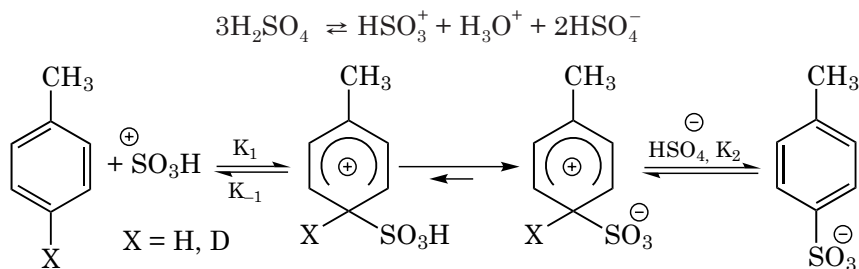
При большом избытке ионов дейтерия равновесие сдвинуто вправо, и образуется 2,3,4,5,6-пентадейтеротолуол. Расчет по формуле (I) подтверждает этот вывод, для $y = 0,101x = 5$.

В высокоосновной среде, содержащей амид-ионы:



При большом избытке дейтероаммиака равновесие сдвинуто вправо, и образуется 1',1'-тридейтеротолуол, что также подтверждается расчетом по формуле (I), для $y = 0,065x = 3$.

При сульфировании полученных соединений:

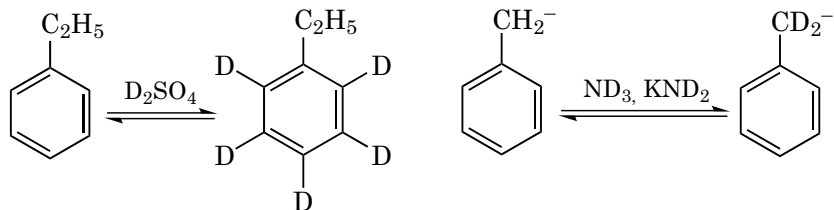


Реакция сульфирования представляет собой обратимый процесс, и константы K_{-1} и K_2 сравнимы по величине. В то же время энергия активации разрыва связи C–D больше, чем C–H, тогда как $K_1^H = K_1^D$.

При этом вторичными изотопными эффектами можно пренебречь. Итак, $K_2^H > K_2^D$, т.е. быстрее сульфироваться будет 1',1',1'-тридейтеротолуол.

Реакция нитрования является практически необратимой, $K_2 \gg K_{-1}$. Поэтому разрыв связи C-X не будет оказывать влияния на скорость реакции, и оба дейтеротолуола будут реагировать практически с одинаковой скоростью.

В случае этилбензола:



Атомы водорода метильной группы не замещаются, т.к. соответствующий карбанион не стабилизируется сопряжением с ароматической системой.

$$y = \frac{2M(D)}{98 + 2(M(H) - M(D)) + 8M(H)} = 0,037$$

при действии дидейтероамида калия в тридейтероаммиаке. При кипячении с дейтеросерной кислотой $x = 5$ и $y = 0,091$.

2. Задачи, требующие эрудиции и/или сообразительности

Отнесем к этому классу задачи, в которых необходимо только проявить свои знания в области химии и элементарную логику, не более того. Всего лишь продемонстрировать логическое мышление на основе фактов, известных из книг или приведенных в условии задачи.

По аналогии с количественными задачами их можно разделить (достаточно условно) на статические (структура молекул и теория химической связи, растворы, спектры) и динамические (описание химических превращений элементов и соединений, механизмы химических реакций и пр.)

2.1. Статические задачи.

1. Какими способами можно доказать равноценность всех трех O–H связей в ионе гидроксония и всех четырех N–H связей в ионе аммония?

2. В этилене, ацетилене, бензоле все атомы водорода химически эквивалентны. Какие еще могут существовать углеводороды этиленового, ацетиленового, ароматического рядов с эквивалентными атомами водорода? Как можно доказать эквивалентность атомов водорода в этих соединениях?

3. В стакан с бесцветной жидкостью опустили на металлической цепочке золотой ключик. При этом на поверхности ключика стал интенсивно выделяться газ. Однако, когда ключик упал на дно стакана, он был совершенно цел. Что же произошло?

4. Могут ли растворы двух солей, образованных одной и той же кислотой, изменять фиолетовую окраску лакмуса: одна в синий, другая – в красный цвет? Дайте мотивированный ответ и обсудите возможные варианты с конкретными примерами.

5. Как известно, царская водка является в ряде случаев значительно более сильным окислителем металлов, чем азотная кислота. Может ли царская водка быть менее эффективным окислителем металлов, чем азотная кислота или смесь азотной кислоты с какой-нибудь другой кислотой (не соляной)?

6. *Каждый человек должен знать историю своей страны, каждый химик – историю химии...* Попробуйте сопоставить перепутанные в

таблице имена великих химиков и краткие описания их вклада в развитие химии:

А. Л. Лавуазье	Получил водород, изучил его горение
Г. Кавендиш	Открыл Cr, Zr, Ti, Ce
Д. Пристли	Доказал несостоятельность теории флогистона
К. В. Шееле	Изучал бензол.
К. Л. Бертолле	Закон постоянных отношений
Л. Н. Воклен	Открыл кислород
Ж. Л. Пруст	Получил гипохлориты металлов
Д. Дальтон	Первая точная таблица атомных весов
Э. Митчерлих	Активно применял достижения химии в сельском хозяйстве.
И. Я. Берцелиус	Автор легендарного учебника «Теоретическая химия»
Л. Гмелин	Закон кратных отношений
Ю. Либих	Внес весьма весомый вклад в развитие стереохимии
А. Кекуле	Получил нитробензол. Помощник аптекаря, в 32 года – член Стокгольмской академии наук. Открыл хлор
П. Вальден	Предложил формулу бензола

7. Вы знаете, что многие элементы периодической таблицы названы в честь знаменитых ученых, мест, где был обнаружен элемент и даже древних богов. Часто название элемента отражает свойства соответствующего простого вещества. Ниже в произвольном порядке приведены химические элементы и некоторые ключевые слова, ставшие основой их названий. Мы предлагаем Вам совершить путешествие по истории открытия элементов для того, чтобы сопоставить символы и ключевые слова. Результат представьте в виде таблицы.

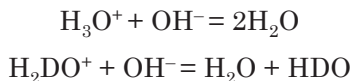
Элементы: P, Kr, Br, Zn, Sc, Lu, W, Re, Pd, Os, Ga, Hf, Mn, Ni, Hg, Cu, Au, Se.

Ключевые слова: индийское олово, несущий свет (греч.), запах (греч.), Париж (лат.), дьявольская медь (нем.), малая планета Цицера, жидкое серебро (лат.), зловонный (греч.), Скандинавия, магнитный камень, утренняя заря (рим.), тайный (греч.), тяжелый камень, астероид Паллас, старое название области, где сейчас находится Франция, Кипр, Копенгаген, Рейн.

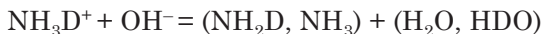
Среди перечисленных элементов есть семь металлов древности. Назовите их.

Решения

1. Очевидные способы доказательства состоят в подмене вида, но не химических свойств атомов водорода, т. е. подмены одного из них на дейтерий. После этого достаточно определить состав продуктов реакции, например, иона гидроксония (т. е. кислоты) со щелочью:



если воды во втором случае будет 2:1 с HDO, то все связи в гидроксониевом ионе равноценны, если нет – неравноценны. Аналогично с аммонием – подменить один атом на дейтерий, и в щелочь:



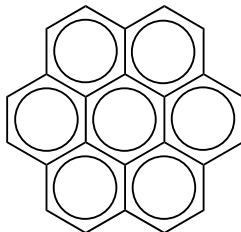
если продукты получатся пропорционально соотношению Н:Д исходных, т. е. 3:1, то все связи химически равноценны.

2. Для определения эквивалентных атомов водорода проще всего нарисовать симметрию молекул на бумаге: эквивалентными будут водороды в полностью метилированных производных этилена, ацетилене и бензола (тетраметилэтилен, диметилацетилен, гексаметилбензол), а также в ди-трет-бутилацетилене. Существование экзотики типа гекса-трет-бутилбензолов во-первых, сомнительно из-за стерических препятствий, во-вторых, эквивалентность атомов водорода таких соединений – под вопросом, т.к. группы выводятся из плоскости молекулы и разворачиваются относительно друг друга.

Атомы водорода эквивалентны в диацетилене, в других полиацетиленах, их метил- и трет-бутил-производных:



а также в ароматическом углеводороде с семью конденсированными ядрами и в его полностью метилированном производном:



Для доказательства эквивалентности атомов водорода необходимо синтезировать возможные монозамещенные производные. Если ато-

мы водорода эквивалентны, в любом случае получится лишь один монозамещенный изомер. Для алифатических углеводов наиболее удобной реакцией получения монозамещенных производных является фотохимическое хлорирование. В ароматическом ряду возможны и другие реакции.

3. *На олимпиаде был предложен весьма оригинальный ответ на вопрос задачи «Что же произошло?»: «Ключик упал на дно!». Мораль – составитель задачи обязан предусмотреть все варианты решений, и, если ему не хочется выглядеть глупо, писать условие без двусмысленностей.*

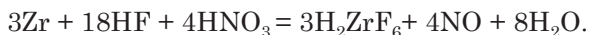
Металлическая цепочка и золотой ключик образуют гальваническую пару. Металлическая цепочка – например, железная (или алюминиевая) – растворяется при погружении в раствор кислоты (или щелочи), а на поверхности золота происходит выделение водорода. В случае медной цепочки возможна реакция с раствором азотной кислоты.

4. На Всесоюзной олимпиаде, с которой взята данная задача, предполагалось простое решение – фосфат и дигидрофосфат натрия. Первый гидролизует, давая щелочной раствор, второй – кислый (кстати, почему?). Но есть и другие варианты, такие, как ацетат натрия и ацетат алюминия и др. сочетания слегка кислая – слегка щелочная среда после гидролиза, ведь речь идет о лакмусе с его уширенным рН перехода красного цвета в синий между 5 и 8.

5. Сильные окислительные свойства царской водки по отношению к таким металлам, как золото, платина и некоторым другим, объясняются тем, что растворение происходит за счет одновременного действия сразу двух факторов: окислительного действия азотной кислоты и последующего образования комплексных ионов из ионов металла и хлорид-иона. Поэтому, если растворяемый металл образует устойчивые комплексные ионы с хлорид-ионами, соляная кислота усиливает действие азотной кислоты (более наглядным, хотя и не совсем точным, объяснением сильных окислительных свойств царской водки является образование в ней неустойчивого нитрозилхлорида, распадающегося с образованием атомарного хлора). Но, если металл в условиях реакции образует нерастворимый хлорид, или же хлоридные комплексы данного металла являются недостаточно устойчивыми по сравнению с аквакомплексами, то царская водка действует на металл намного слабее, чем азотная кислота.

Наглядным примером является серебро, легко растворимое в азотной кислоте, но слабо подверженное действию смеси азотной и соляной кислот из-за образования плохо растворимого хлорида AgCl .

Для ряда металлов комплексообразование с ионами Cl^- значительно менее характерно, чем с другими анионами. Например, цирконий (IV) образует очень устойчивые комплексные ионы с фторид-ионами, соответствующие же хлоридные комплексы неустойчивы. Именно поэтому цирконий, на который практически не действуют азотная кислота и царская водка, относительно легко растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот:



6. Решения задач 6–7 ищите сами. Можем отослать к библиографической редкости – книге М. Джуа «История химии», а можем и в поиск по сети – например, http://ru.wikipedia.org/wiki/История_химии. Читайте, наслаждайтесь – история химии столь же увлекательна и всегда так же предвзято изложена, как и история общества.

7. Аналогично. По химии элементов существует канонический справочник: Турова Н.Я. «Неорганическая химия в таблицах», Высший химический колледж РАН, — М., 1997. Урезанный вариант для школьников: Турова Н.Я. «Таблицы-схемы по неорганической химии», МЦНМО, — М., 2009.

2.2. Цепочки и методы синтеза.

1. При одновременном добавлении растворов хлорида олова(II) и дихромата калия как к 40%-ной серной кислоте, так и к 40%-ному раствору едкого кали образуются прозрачные растворы, отличающиеся по окраске. Напишите уравнения возможных реакций.

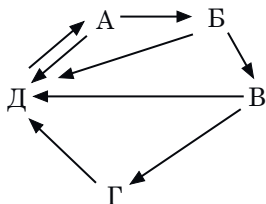
2. На основании знаний о свойствах бензола и его производных напишите уравнения реакций, с помощью которых можно наиболее коротким путем получить этилбензоат, а также орто-, мета- и пара-аминобензойные кислоты.

3. Как осуществить превращение циклогексанона в циклопентанон и обратно?

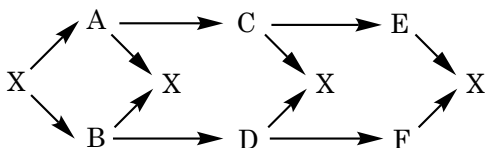
4. Как из 3,3,3-трифторпропена-1 можно получить 3,3,3-трифторпропанол-1, 1,1,1-трифторпропанол-2 и 2,2,2-трифторэтанол? Предложите схемы возможных путей синтеза названных соединений с указанием реагентов и условий, в которых будут происходить предложенные Вами реакции. Обсудите, какой из названных спиртов будет обладать наибольшей, а какой – наименьшей кислотностью.

5. Приведите примеры взаимодействий, в результате которых образуются только два вещества: азот и вода. Укажите, какие из этих реакций имеют применение в науке и технике. (Уравнения однотипных реакций не приводить).

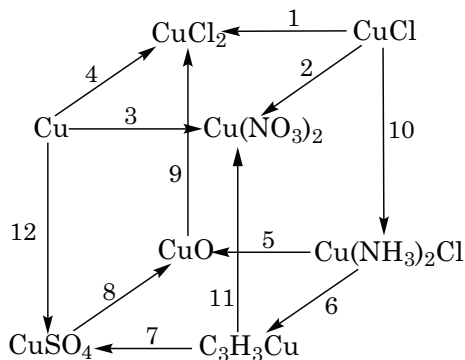
6. Предложите вещества, химические свойства которых соответствуют приведенной схеме превращений (при действии других веществ или изомеризации). Число промежуточных веществ в цикле не ограничено.



7. Предложите вещества, химические свойства которых соответствуют приведенной схеме превращений (при действии других веществ или изомеризации).



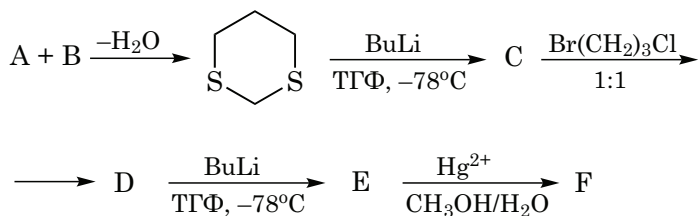
8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



9. В органической химии часто используются соединения, один из атомов в которых заменен более тяжелым изотопом. Химические свойства при этом не изменяются, а путь соединения или его части можно проследить, отыскав в продуктах реакции «меченый» атом. Предложите метод синтеза одного из таких соединений – бензола, в котором один из атомов углерода – ^{13}C , используя в реакциях любые не содержащие этого изотопа вещества, а в качестве источника ^{13}C – любые неорганические вещества.

10. В спектральных методах ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H используются дейтерированные (содержащие атомы дейтерия вместо водорода) растворители, не дающие пиков в спектрах ЯМР ^1H . Синтезируйте известные вам полностью дейтерированные органические растворители, используя в качестве источника дейтерия тяжелую воду – D_2O .

11. Вещество F было впервые синтезировано по приведенной ниже схеме (выход 50%):

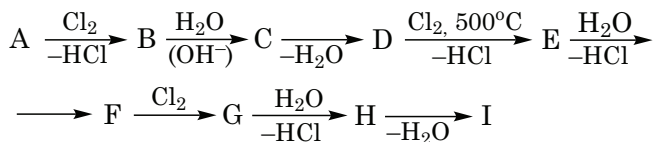


Само же вещество F может быть легко (в одну стадию) превращено в циклобутан.

Вопросы:

- Расшифруйте схему синтеза.
- Предложите наилучший способ превращения вещества F в циклобутан.
- Как получить циклобутан в одну стадию из E?

12. Дана следующая последовательность превращений:



Вещество E содержит 47,06 % C, 6,54 % H и 46,40 % Cl (по массе), причем в молекуле E содержится лишь один атом хлора.

а) Приведите структурные формулы веществ А–І и напишите уравнения соответствующих реакций.

б) Напишите структурные формулы возможных изомеров вещества Е и объясните, почему в данных условиях из D образуется именно изомер Е.

в) Укажите способ обнаружения вещества Н.

г) Вычислите массу 60%-ного (по массе) раствора азотной кислоты, необходимого для реакции с 5 моль вещества Н.

13. Осуществить синтез изотопно чистых соединений:

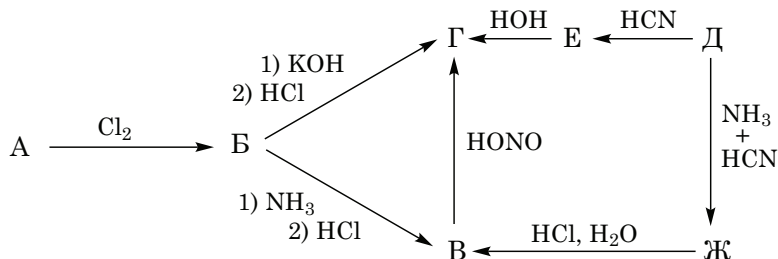
метан- D , метан- D_2 , метан- D_3 , метан- D_4 , бензол- D , бензол- D_6 , циклогексан- D_{12} . Какими физическими методами можно убедиться в степени изотопной чистоты данного соединения? Приведите примеры.

14. Превратить акриловую кислоту, меченную ^{13}C по второму атому углерода: $CH_2=C^*H-COOH$, в меченную по третьему атому, полностью сохранив метку и не разбавив продукт немеченым соединением. Можно использовать любые вещества, не содержащие метку ^{13}C .

15. Превратить акриловую кислоту, меченную ^{13}C по третьему атому углерода: $C^*H_2=CH-COOH$ в меченную по второму атому, полностью сохранив метку и не разбавив продукт немеченым соединением. Можно использовать любые вещества, не содержащие метку ^{13}C .

16. В лаборатории имеется оксид меди, содержащий кислород ^{18}O . Как получить из него меченый оксид фосфора (V), не загрязненный другими изотопами кислорода? Приведите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают.

17. Вещество Г может быть получено из веществ А и Д несколькими способами согласно следующей схеме:



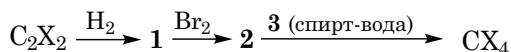
В соединении А массовая доля углерода составляет 48,60 %, водорода – 8,10 %, кислорода – 43,30 %. При взаимодействии этого соеди-

нения с порцией свежеприготовленного гидроксида серебра (I) образуется нерастворимая соль.

В соединении Д массовая доля углерода составляет 54,54 %, водорода – 9,09 %, кислорода – 36,37 %. Реагируя с NaHSO_3 , Д образует вещество, содержащее 21,6 % серы.

- Определите структурные формулы веществ А–Ж.
- Проведите классификацию реакций, указанных в схеме, по их механизму.
- Какие типы изомерии характерны для вещества Г?

18. Вещество C_2X_2 может вступать в следующие превращения:

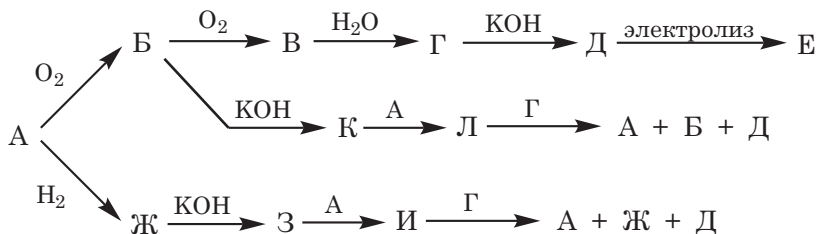


где X – некоторый элемент, а 3 – соль калия. C_2X_2 способен при некоторых условиях тримеризоваться с образованием циклического продукта.

- 1) Определите X, нарисуйте структурные формулы C_2X_2 и CX_4 .
- 2) Напишите формулы веществ 1 – 3.
- 3) Какие из упомянутых веществ способны реагировать с водой?

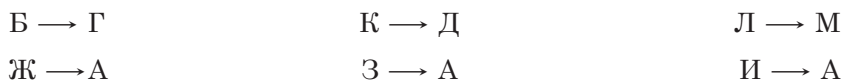
Напишите уравнения соответствующих реакций.

19. Простое вещество А служит исходным веществом для синтеза ряда соединений от Б до Ж, протекающего по схеме (указаны только продукты, содержащие структурный элемент превращений А:



Известно, что вещество А твердое и не растворяется в воде, вещества Б и Ж – газы, растворимые в воде, а вещества Д, Е, З, И – твердые и растворимые в воде. В водных растворах вещества Б, Ж, И, К, Л реагируют с Е, давая во всех случаях Д и Г.

Взаимодействие веществ Б, Ж, З, И, К и Л с иодом в водном растворе приводит к следующим превращениям:



вращении бензола образуется лишь один из них. В соединениях (1) и (5) один атом кислорода входит в состав цикла. Кроме того, соединение (5) является одноосновной кислотой, а его превращение в (6), по-видимому, является одностадийным процессом.

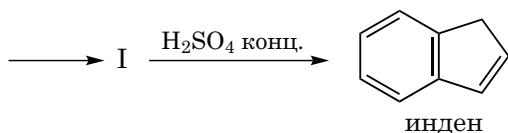
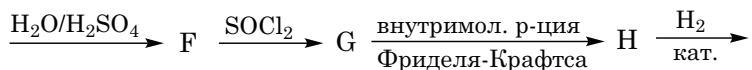
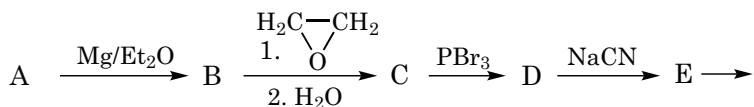
1. Напишите структурные формулы всех промежуточных продуктов (1) – (5).

2. Предложите механизм превращения (4) в (5).

3. Предложите схему превращения (5) в (6).

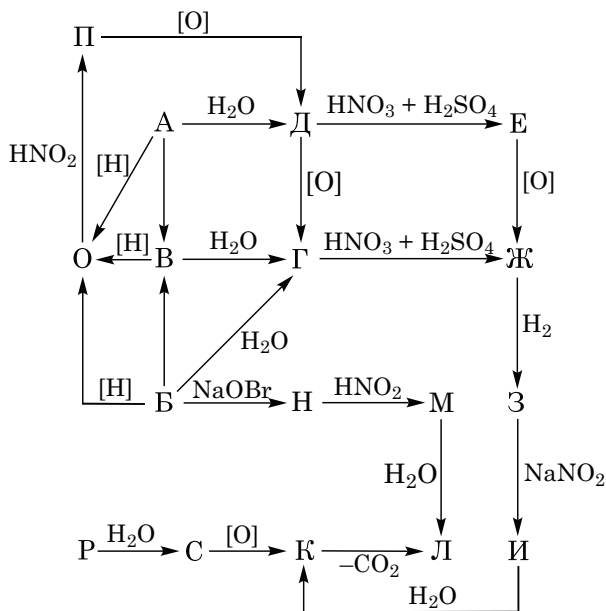
4. Каков, на Ваш взгляд, следующий этап биохимического превращения продукта (6)?

22. Органическое соединение А – исходное вещество для получения следующих продуктов:



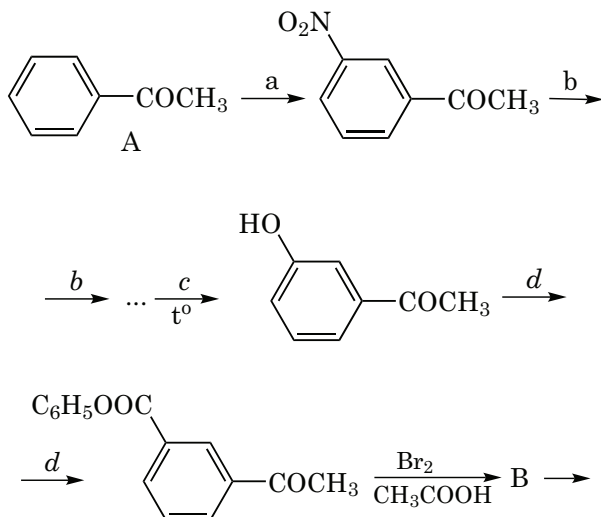
Проанализировав эту схему превращений, определите химическую природу и структуру всех продуктов реакций. Напишите уравнения реакций.

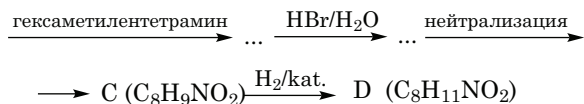
23. Дана схема превращений веществ А и Б – изомеров с суммарной формулой $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$. Известно, что относительная молекулярная масса одного из образующихся веществ Н равна 93.



Определите формулы всех веществ от А до С и напишите уравнения реакций.

24. Ацетофенон является исходным веществом А для синтеза физиологически активного соединения Д по схеме:





- Напишите структурные формулы соединений В, С и D.
- Какие вещества были использованы на стадиях а, b, с, d?
- Приведите формулы соединений, которые образуются при обработке вещества С 10 %-й соляной кислотой, б) 10 %-м раствором NaOH.

• Обозначьте звездочкой в формуле соединения D центр хиральности и изобразите формулу, отражающую пространственное строение энантиомера (*R*-формы) этого соединения.

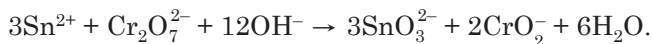
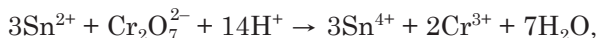
25. При обработке 1 моль 2-метил-1,4-дихлорбутана водным раствором, содержащим 2 моль гидроксида калия, получается вещество А. При действии фосфорной кислоты на вещество А образуется легколетучее вещество Б, которое не обесцвечивает бромную воду и в обычных условиях не реагирует с натрием. В присутствии оксида алюминия при повышенной температуре вещество А превращается в вещество В. Это вещество присоединяет 1 моль водорода. При этом может образоваться несколько изомерных продуктов, среди которых преобладает изомер Г, являющийся термодинамически более устойчивым среди остальных. Изомер Г в разбавленном водном растворе перманганата калия превращается в соединение Д, обладающее следующими свойствами:

- под действием 30%-ной серной кислоты оно дегидратируется и перегруппировывается в соединение Е;
- при окислении тетраацетатом свинца соединение Д расщепляется на два вещества Ж и З, являющихся продуктами крупнотоннажного органического синтеза;
- вещество Ж дает реакцию серебряного зеркала, а вещество З – нет, но оба реагируют с соединением Д с образованием циклических продуктов И и К.

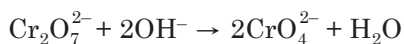
Напишите уравнения всех протекающих реакций.

Решения

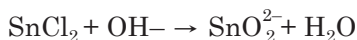
1. Эквивалентные количества бихромата калия и хлорида олова (II):



Недостаток SnCl_2 :



Недостаток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

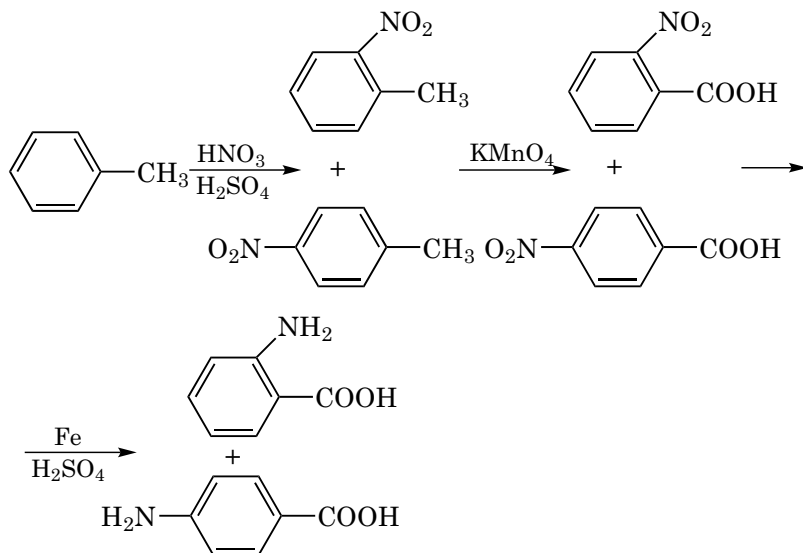


Было бы полезно рассмотреть также возможность гидролиза (и отвергнуть ее).

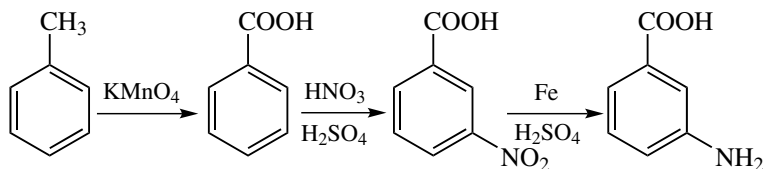
2. а) Синтез этилбензоата:



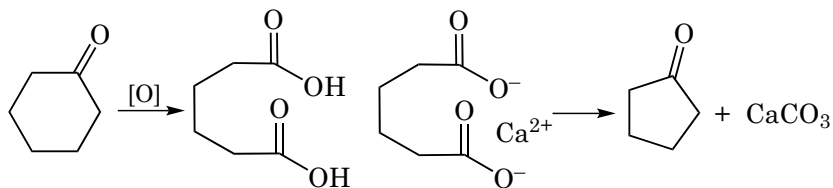
б) Синтез о- и п-аминобензойных кислот:



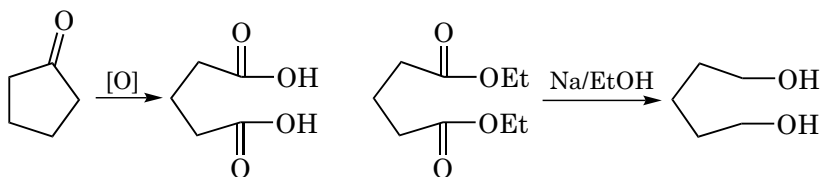
в) синтез м-аминобензойной кислоты:



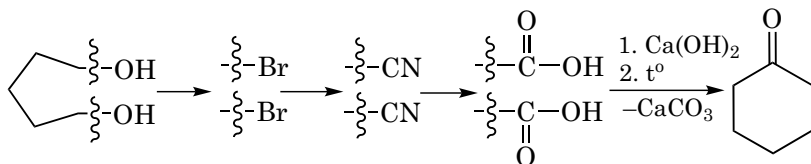
3. Циклогексанон при окислении азотной кислотой образует адипиновую кислоту $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$; пиролиз кальциевой соли этой кислоты приводит к циклопентанону.



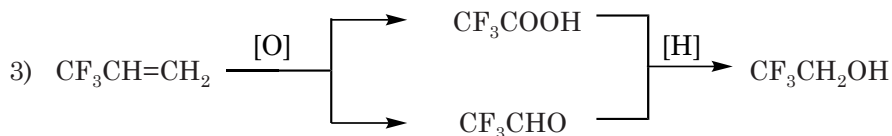
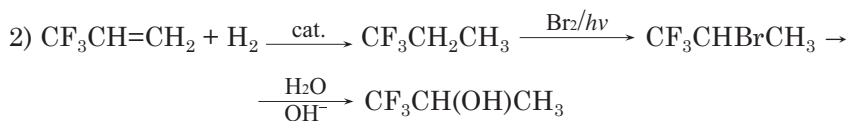
Для обратного превращения надо окислить циклопентанон азотной кислотой до глутаровой кислоты HOOC(CH₂)₃COOH; восстановить диэтиловый эфир натрия и спиртом (метод Буво–Блана) с образованием пентаметиленгликоля HO(CH₂)₅OH;



заменить обе гидроксильные группы на бром; заменить атомы брома нитрильными группами (водно-спиртовой KCN); гидролизовать динитрил до HOOC(CH₂)₅COOH и пиролизовать кальциевую соль этой дикарбоновой кислоты:



4. Задача основана на реакциях присоединения против правила Марковникова:



4) Ряд кислотности:



Понятно, что электронные эффекты – чисто индуктивные, при этом CF_3 оттягивает электроны, CH_3 – отталкивает. Совместное действие CF_3 и CH_3 во втором соединении приводит к меньшей кислотности, чем в первом.

5. 1) Восстановление оксидов азота водородом.

2) Окисление кислородом (или озоном) водородных соединений азота: аммиака, гидразина, гидразингидрата, гидроксилamina, азотистоводородной кислоты, азида аммония и др.

3) Окисление водородных соединений азота пероксидом водорода.

4) Взаимодействие водородных соединений азота с оксидами и кислотными азотами азота.

5) Разложение нитрита аммония.

Применяется:

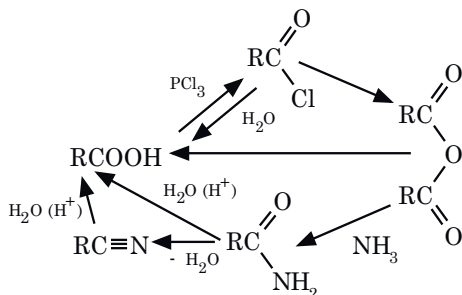
– в газообъемном анализе (реакция $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$);

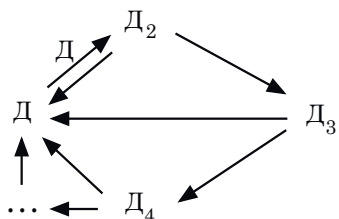
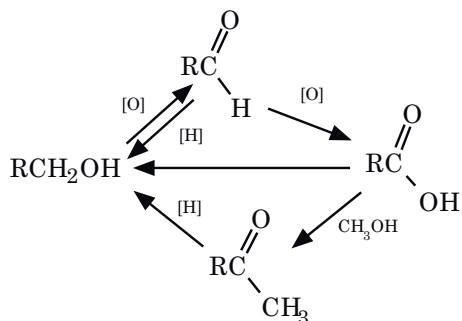
– для получения азота (разложение нитрита).

– для удаления NO из отходящих газов азотнокислотных заводов используют реакцию с аммиаком;

– в ракетной технике (реакция гидразина с кислородом, с пероксидом водорода, азотной кислотой).

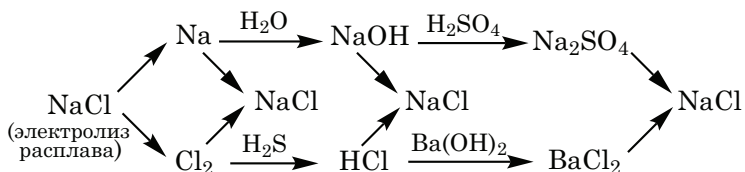
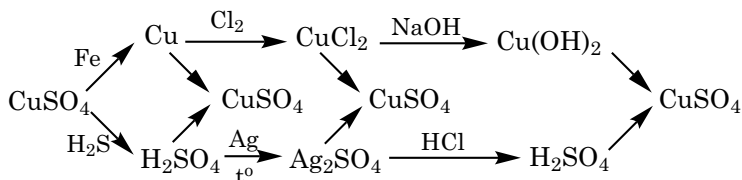
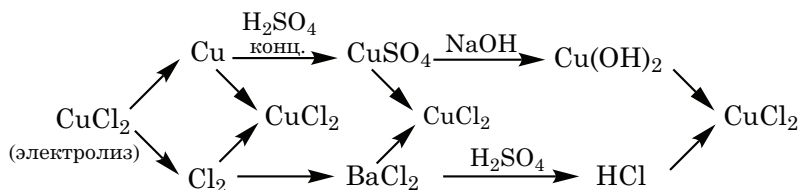
6. Примеры расшифровки схемы:

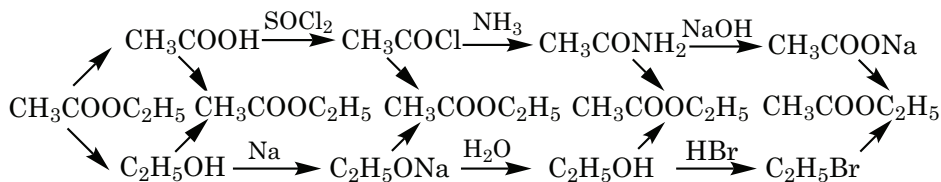




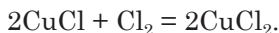
Процесс полимеризации и поликонденсации исходного вещества Д, а также деполимеризация и гидролиз продуктов реакции.

7. Возможные варианты X и цепочки:





8. 1) Хлорид меди (I) окисляется хлором:



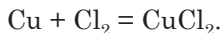
- 2) Хлорид меди (I) окисляется азотной кислотой:



- 3) Медь растворяется в азотной кислоте:



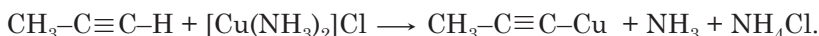
- 4) Медь окисляется хлором при нагревании:



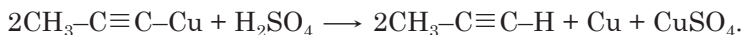
- 5) Хлорид диамминмеди (I) при обжиге в атмосфере O_2 образует CuO :



- 6) При пропускании пропина через раствор хлорида диамминмеди (I) выпадает осадок:



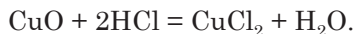
- 7) Соль меди $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-Cu}$ при действии разбавленной серной кислоты превращается в сульфат Cu_2SO_4 , который сразу же разлагается на Cu и CuSO_4 :



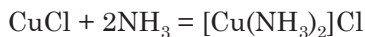
- 8) Сульфат меди (II) при нагревании разлагается:



- 9) Оксид меди (II) растворяется в соляной кислоте:



- 10) При растворении хлорида меди (I) в избытке водного раствора аммиака образуется хлорид диамминмеди (I):



11) Соль меди $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-Cu}$ при действии разбавленной азотной кислоты окисляется до $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:



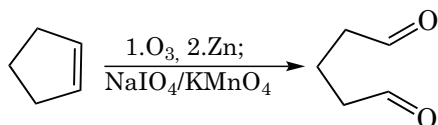
12) Медь растворяется в концентрированной серной кислоте:



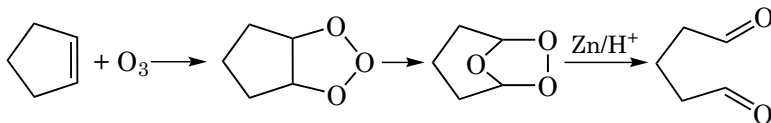
9. Возможны различные пути синтеза:

Вариант 1:

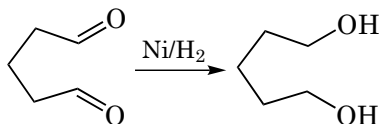
1 стадия:



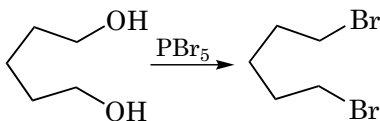
механизм:



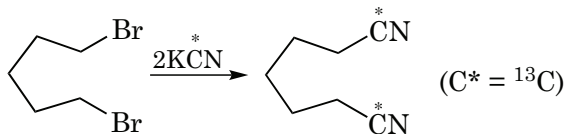
2 стадия:



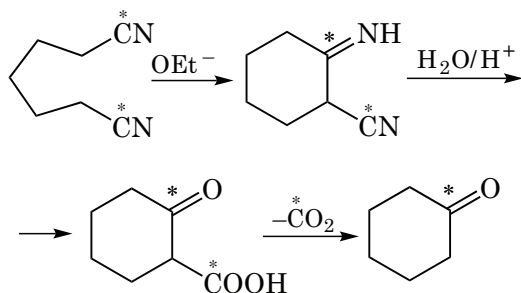
3 стадия:



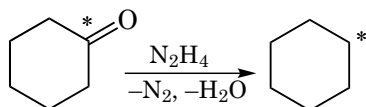
4 стадия:



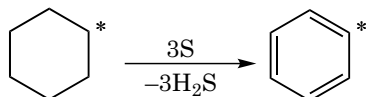
5 стадия (конденсация по Торну-Циглеру):



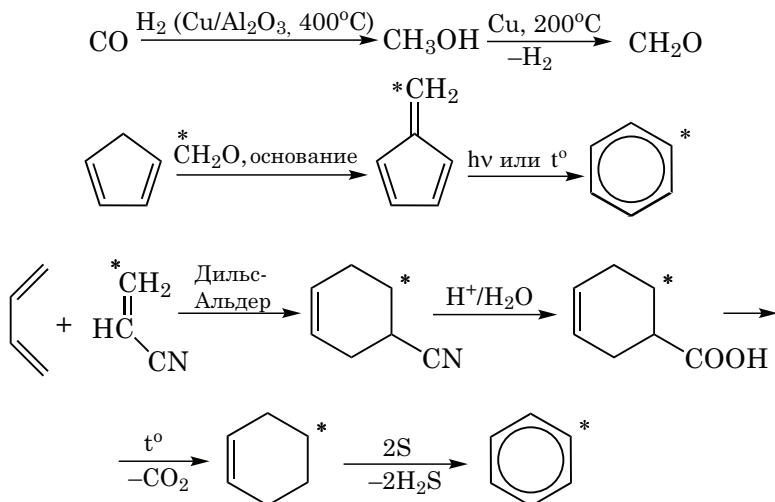
6 стадия (восстановление по Кижнеру-Вольфу):



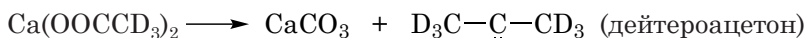
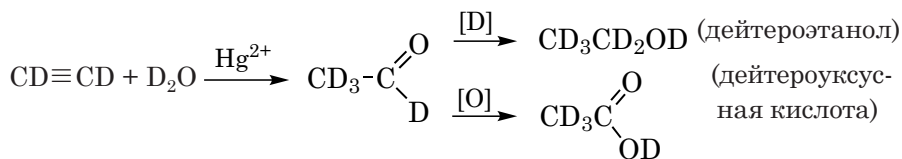
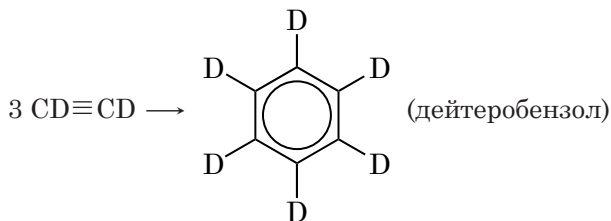
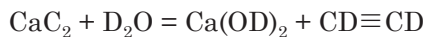
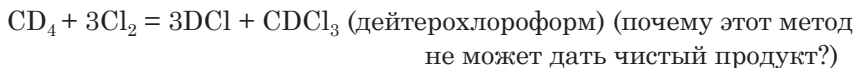
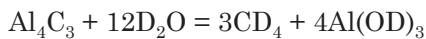
7 стадия:



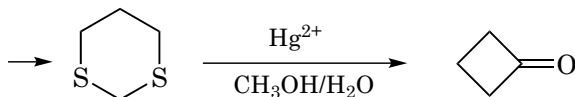
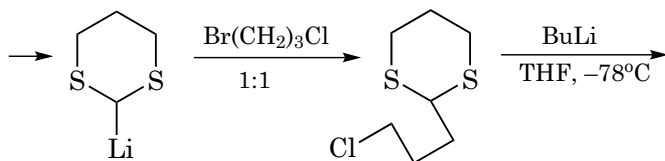
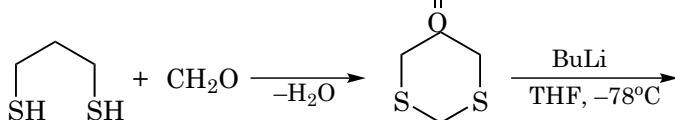
Вариант 2.



10. Примеры синтезов основных органических растворителей:

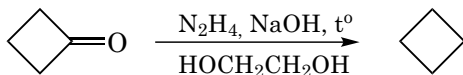


11.

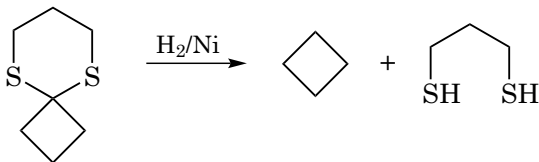


E

б) Лучший вариант восстановления циклобутанона в циклобутан – восстановление по Кижнеру–Вольфу:



Циклобутан можно получить и в одну стадию из E осторожным гидрированием на никеле:

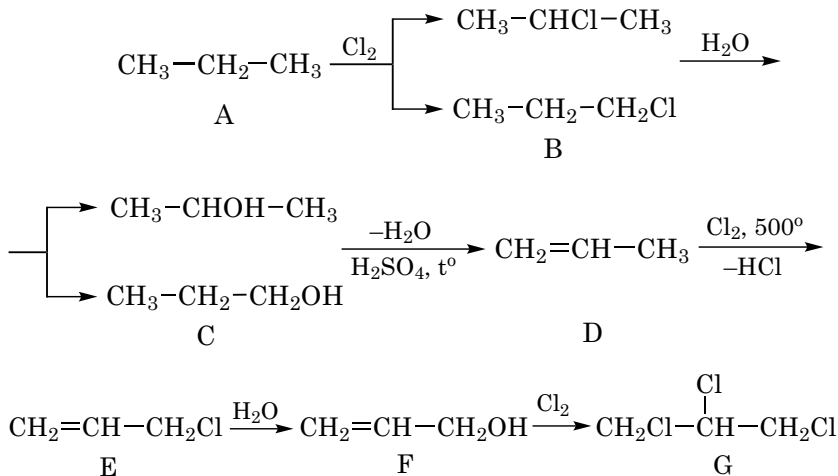


12. В решении этой задачи содержится масса полезных сведений из химии, поэтому мы его приводим полностью, из олимпиады 1980-го года.

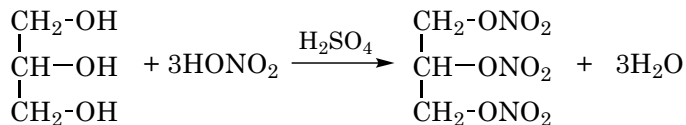
а) В 100 г вещества E содержится 47,06 г С, 6,54 г Н и 46,40 г Сl. Пусть формула E – $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$, тогда

$$x:y:z = \nu_{\text{C}}:\nu_{\text{H}}:\nu_{\text{Cl}} = \frac{47,06}{12} : \frac{6,54}{1} : \frac{46,40}{35,5} = 3,92 : 6,54 : 1,31 = 3:5:1$$

Простейшая формула E – $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$. Так как в молекуле E по условию задачи имеется только один атом хлора, простейшая формула совпадает с молекулярной. Вещество E получено в результате высокотемпературного хлорирования D и, по всей вероятности, представляет собой аллилхлорид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$. В таком случае цепочку превращений можно расшифровать следующим образом:

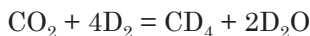


г) 1 моль глицерина реагирует с 3 моль HNO_3 :

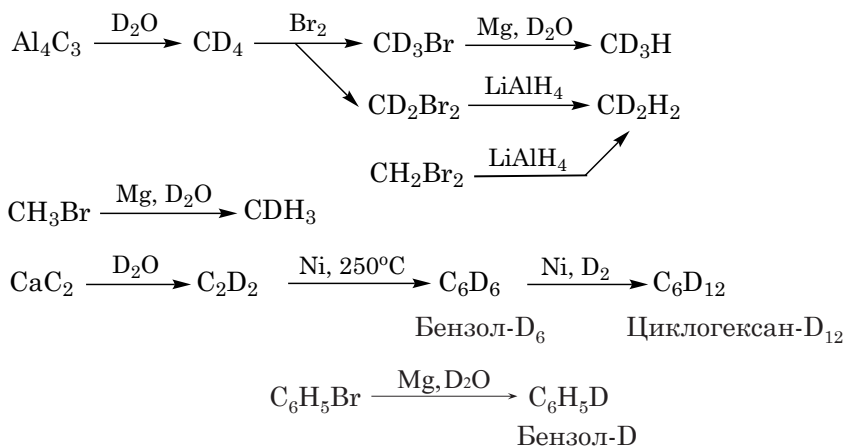


Следовательно, для реакции с 5 моль глицерина понадобится 15 моль HNO_3 ($M = 63$ г/моль), или $63 \cdot 15 = 945$ г HNO_3 , которая содержится в $945/0,6 = 1575$ г 60%-ного раствора этой кислоты.

13. Синтез дейтерированных углеводов проводится по следующим уравнениям:



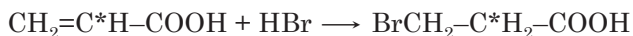
(промышленный синтез, катализатор – никель Ренея)



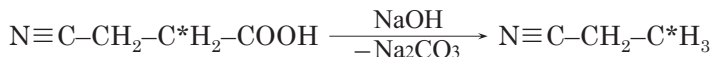
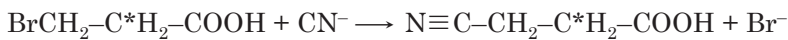
Методы контроля изотопной чистоты: масс-спектрометрия, хроматография, спектроскопия ядерного магнитного резонанса на протонах (ПМР) и на ядрах изотопа углерод-13 (ЯМР- ^{13}C).

14. Глобально стоит задача: изменить положение заместителя, не меняя количество атомов углерода.

Для решения этой задачи необходимо вспомнить, что правило Марковникова – не догма, и в присутствии электроноакцепторных заместителей рядом с двойной связью присоединение HNaI идет совершенно наоборот – к наиболее гидрогенизированному атому присоединяется как раз галоген:



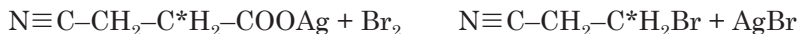
Для чего ввели бром? Стандартный метод переноса COOH-группы состоит во введении CN-группы в нужное место, затем декарбоксилировании «старой» COOH, затем в гидролизе нитрила. Ну, а нитрильная группа легко вводится замещением брома:



Дальше галогенируем в альфа-положение, отщепляем HNaI и гидролизуем нитрил:



Можно и проще – на стадии декарбоксилирования сразу подставить галоген:



после чего отщепить HBr и гидролизом получить искомый продукт.

15. Все то же самое, только метка на другом атоме углерода.

16. $5\text{Cu}^{18}\text{O} + 2\text{P} = \text{P}_2^{18}\text{O}_5 + 5\text{Cu}.$

Реакция протекает при нагревании без доступа кислорода.

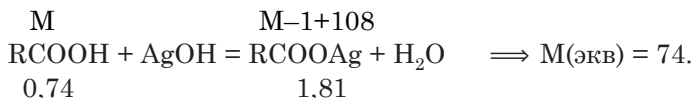
17. Изучив внимательно схему превращений и зная состав веществ А и Д, можно предположить, что исходное вещество А – органическая кислота, а вещество Д – карбонильное соединение, которые разными путями переходят в оксикислоту Х.

Обозначим суммарную формулу соединения А как $(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)_m$ и по известным массовым долям углерода, водорода и кислорода вычислим мольное соотношение С, Н и О в молекуле этой кислоты:

$$\begin{aligned} n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) &= \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{\omega(\text{O})}{M(\text{O})} = \\ &= \frac{48,60}{12} : \frac{8,10}{1} : \frac{43,30}{16} = 4,05:8,1:2,71 \end{aligned}$$

Приводим полученное отношение к простейшим целочисленным значениям, а именно: 3:6:2. Такому соотношению соответствует формула $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

По условию задачи, 0,74 г этой кислоты дает 1,81 г серебряной соли; значит, можно найти ее эквивалентную массу:



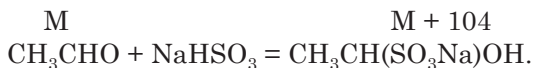
Если кислота одноосновная, то ее молекулярная масса совпадает с эквивалентной и соответствует формуле $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (пропионовая кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$). Кислота не может быть двухосновной, так как в этом случае ее формула была бы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ или $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{COOH})_2$, а это невозможно: в насыщенной структуре C_4H_{10} нет места еще двум одновалентным заместителям COOH . Это справедливо и для других многоосновных кислот. Следовательно, единственная кислота, удовлетворяющая условиям задачи, пропионовая (пропановая).

По элементному составу вещества Д и его способности присоединять гидросульфит натрия NaHSO_3 можно заключить, что вещество Д – карбонильное соединение (альдегид или кетон).

Находим мольное соотношение углерода, водорода и кислорода в молекуле вещества Д (расчет аналогичен приведенному выше):

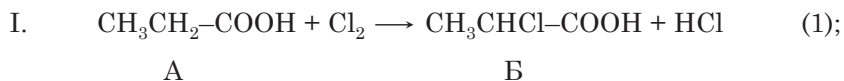
$$\begin{aligned} n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) &= \frac{\omega(\text{C})}{\text{M}(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{\text{M}(\text{H})} : \frac{\omega(\text{O})}{\text{M}(\text{O})} = \\ &= \frac{54,54}{12} : \frac{9,09}{1} : \frac{36,37}{16} = 4,54:9,09:2,28 = 2:4:1 \end{aligned}$$

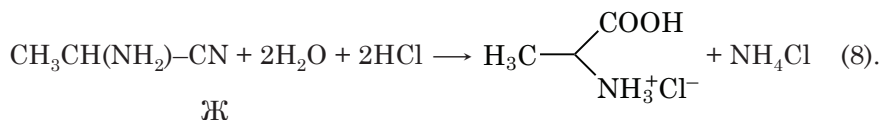
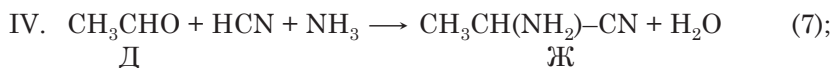
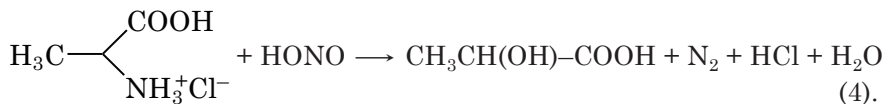
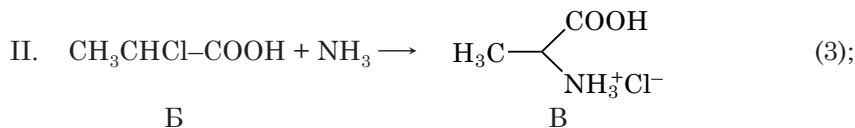
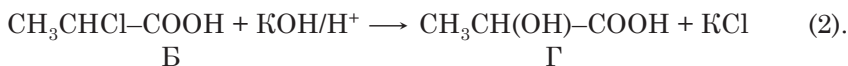
Этим данным удовлетворяет этаналь (ацетальдегид) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, или $\text{CH}_3\text{-CHO}$ ($\text{M} = 44$ г/моль). Для этого альдегида реакция с гидросульфитом натрия протекает согласно уравнению:



По условию задачи, соединение Д содержит 21,6% серы. Отсюда можно найти молекулярную массу бисульфитного производного: $\text{M} + 104 = 148$; значит, молекулярная масса неизвестного карбонильного соединения $\text{M} = 44$. Таким образом, молекулярная формула $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ совпадает с простейшей. Соединение Д — это ацетальдегид CH_3CHO .

В соответствии с приведенной в условии задачи схемой превращений вещество Г можно получить четырьмя способами (I—IV) в результате следующих реакций, протекающих по схемам:





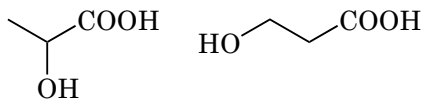
Последняя стадия способа IV – реакция (4).

Эти реакции по характеру и механизму протекания можно классифицировать так:

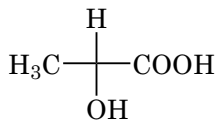
- реакция (1) – радикальное замещение (без катализатора),
- реакция (2) и (3) – нуклеофильное замещение,
- реакция (4) – окислительное расщепление,
- реакция (5) – нуклеофильное присоединение,
- реакции (6) и (8) – кислотный гидролиз,
- реакция (7) – нуклеофильное присоединение.

Синтезируемое органическое соединение Г имеет две функциональные группы (ОН и СООН), и асимметрический атом углерода, 1-оксипропановая (молочная) кислота. Она принадлежит к гомологическому ряду $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}_3$. Есть много изомеров с такой формулой; они относятся к классам оксикислот, сложных эфиров, оксикарбонильных соединений, циклических соединений. В этих соединениях может проявляться изомерия скелета, изомерия функциональных групп, изомерия положения заместителей, а также пространственная изомерия — геометрическая и оптическая. Например, сама молочная кислота существует в виде двух пространственных изомеров.

а) изомерия положения:



б) стереоизомерия:



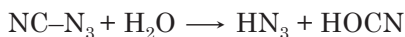
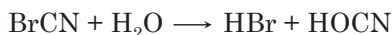
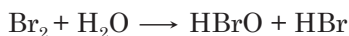
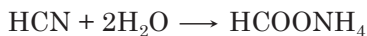
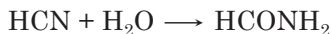
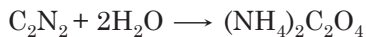
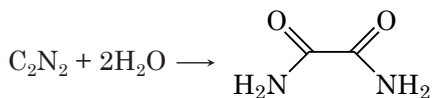
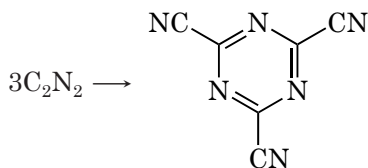
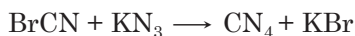
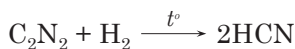
D (+), L (-) – изомеры и рацемат.

18. X=N,

C_2N_2 имеет структурную формулу $N \equiv C - C \equiv N$;



Уравнения реакций:



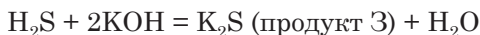
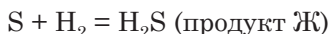
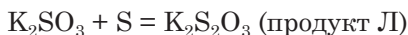
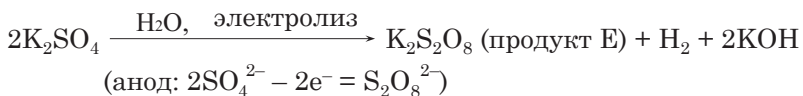
19. Анализ схемы химических превращений вещества А показывает, что это вещество способно окисляться, причем возможно ступенчатое окисление ($A + O_2 \rightarrow B$, $B + O_2 \rightarrow V$), и восстанавливаться ($A + H_2 \rightarrow Ж$). Такие окислительно-восстановительные свойства характерны для простых веществ, образуемых элементами, расположенными в главных подгруппах IV–VI групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Исходя из того, что вещество А – твердое, а образуемые им продукты окисления и восстановления В и Ж – газообразные, приходим к выводу, что веществом А может быть углерод или сера (остальные элементы IV–VI групп не удовлетворяют требованию по агрегатному состоянию веществ).

Тогда вещество Г – угольная либо серная кислота. Какая из этих кислот соответствует веществу А, можно установить, анализируя превращения $B \rightarrow Г$ под действием иода в водном растворе.

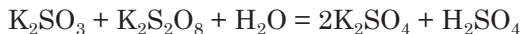
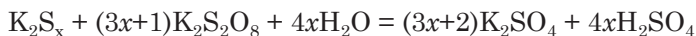
Известно, что иод в водном растворе окисляет SO_2 (возможный оксид В) до серной кислоты, а CO (также возможный оксид В) при этих условиях угольную кислоту не образует.

Таким образом, приходим к выводу, что исходное простое вещество А – сера. С ее участием в качестве исходного вещества протекают следующие процессы:

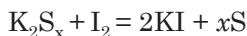
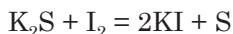
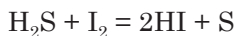
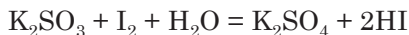
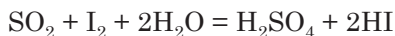
а) по схеме превращений вещества А (серы)



б) при взаимодействии с продуктом Е (пероксодисульфатом калия $K_2S_2O_8$)



в) при взаимодействии с иодом



20. Цепь последовательно протекающих реакций с исходным веществом А и синтезируемые продукты можно расшифровать, установив природу и структуру вещества Е. Исходя из элементного состава этого соединения и из способа его получения путем подкисления вещества Д (т.е. Д – соль вещества Е), можно предположить, что Е является органической кислотой.

По массовой доле углерода, водорода и кислорода вычисляем мольное соотношение атомов, входящих в молекулу кислоты Е:

$$\begin{aligned} n(C):n(H):n(O) &= \frac{\omega(C)}{M(C)} : \frac{\omega(H)}{M(H)} : \frac{\omega(O)}{M(O)} = \\ &= \frac{40,0}{12} : \frac{6,66}{1} : \frac{53,34}{16} = 3,33 : 3,66 : 3,33 = 1 : 2 : 1 \end{aligned}$$

Отсюда следует простейшая формула CH_2O ; истинная формула вещества Е будет $(CH_2O)_n$.

Далее можно предположить, что исходное вещество А, подвергаемое щелочному гидролизу, представляет собой сложный эфир, поскольку реакция гидролиза характерна для этого класса органических соединений. Один из продуктов гидролиза — вещество Б в результате цепи последовательных превращений (окисление, бромирование, гидролиз) переходит в другой продукт – вещество Д.

Следовательно, реакции при начальном участии вещества Б идут без сокращения или наращивания углеродной цепи.

С другой стороны, типичная реакция вещества З с азотистой кислотой указывает на то, что аминогруппа в З подвергается окислительному гидролизу по схеме $\text{RNH}_2 \rightarrow \text{RON}$. Согласно условию задачи, при количественном протекании этой реакции соотношение масс аминокислотного (вещество З) и гидроксипроизводного (вещество Е) составляет:

$$m(\text{З}) : m(\text{Е}) = 4,45:4,5 = 89 : 90$$

Как установлено выше, состав вещества Е отвечает формуле $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Полученному соотношению масс удовлетворяет только $n = 3$. Тогда

$$M(\text{З}) : M(\text{Е}) = M(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2) : M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 89 : 90$$

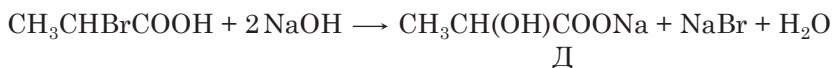
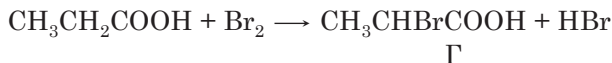
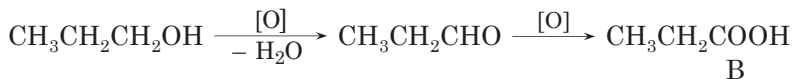
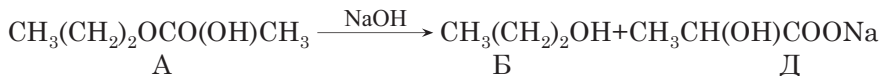
Составу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ может соответствовать одноосновная кислота (насыщенная), имеющая кроме карбоксильной группы еще одну функциональную группу, содержащую кислород. В схеме реакции образования вещества З выше было показано, что это гидроксильная группа.

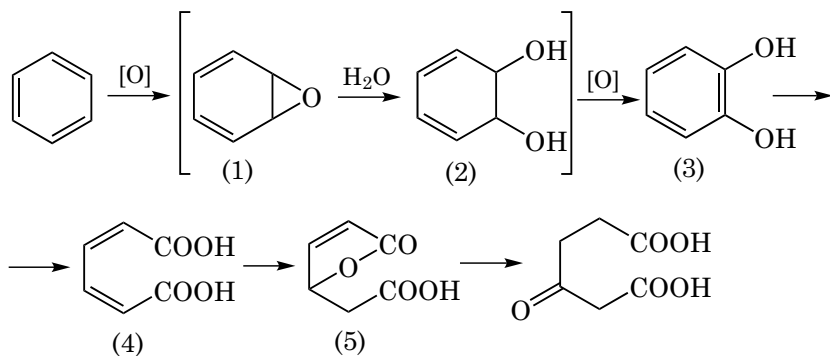
Отсюда следует, что вещество З должно иметь структуру $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (суммарная формула $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$), и, следовательно, вещество Е – это гидроксикислота $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$.

Положение группы OH в кислоте Е определяется по реакции бромирования вещества Г, а именно, бромирование идет преимущественно в α -положение.

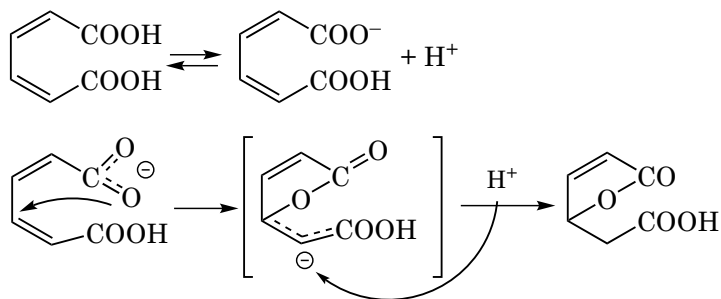
Таким образом, кислота Е – α -гидроксипропионовая, или молочная, кислота, В – пропановая (пропионовая) кислота, получаемая окислением пропанола (вещества Б), а исходное вещество А – сложный эфир пропанола и молочной кислоты.

Схемы протекающих реакций записываются так:

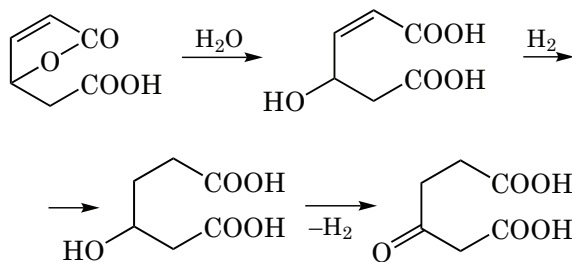




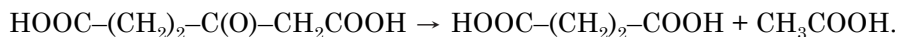
2. Превращение (4) в (5):



3. Превращение (5) в (6), вероятно, включает гидролиз внутреннего сложного эфира и последующие стадии восстановления и окисления (дегидрирования):



4. Отщепление двухуглеродного фрагмента от С-конца (β -окисление насыщенных кислот):



22. Явных сведений, из которых следует структура какого-либо из соединений, указанных буквенными символами в условии задачи, нет. Логический анализ представленной схемы дает следующие данные.

Превращение $A \rightarrow B$, протекающее с участием магния в среде диэтилового эфира, – это реакция получения реактива Гриньяра, следовательно, исходное вещество A представляет собой арил- или алкилгалогенид. Известно, что взаимодействие реактива Гриньяра с этиленоксидом (реакция $B \rightarrow C$) приводит к образованию первичного спирта (продукт C), при этом углеродная цепь продукта удлиняется на два атома углерода.

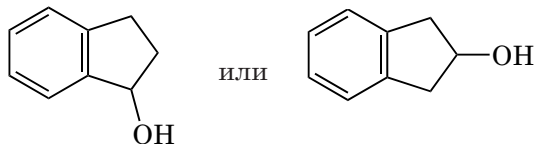
Реакция $C \rightarrow D$ при участии трибромид фосфора – один из способов получения из спирта арилалкил- и алкилгалогенидов, значит вещество D – алкил- или арилалкилбромид, B в результате следующей реакции $D \rightarrow E$ при участии цианида натрия бром в D замещается на CN -группу и образуется нитрил (соединение E), который при кислотном гидролизе $E \rightarrow F$ (реакция омыления) дает кислоту – продукт F . В реакции $F \rightarrow G$ с участием тионилхлорида $SOCl_2$ (хлорирующий агент) гидроксил в карбоксильной группе кислоты F замещается на хлор и образуется хлорангидрид – продукт G .

Следующая в схеме реакция $G \rightarrow H$ – характерная для ароматических соединений реакция Фриделя-Крафтса, которая в данном случае протекает как внутримолекулярная циклизация.

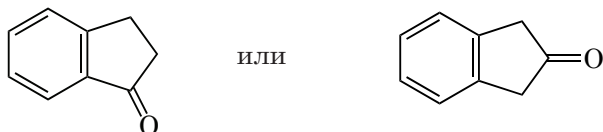
Отсюда можно сделать вывод, что вещество G относится к ароматическому ряду, а продукт реакции H – соединение с двумя конденсированными циклами.

Далее проведем аналогичные рассуждения о типе реакций и структуре продуктов реакций, рассматривая схему с конца.

Конечный продукт – инден – может быть получен дегидратацией вещества I под действием концентрированной серной кислоты при нагревании (конц. H_2SO_4 – дегидратирующий агент). Тогда соединение I должно иметь структуру:



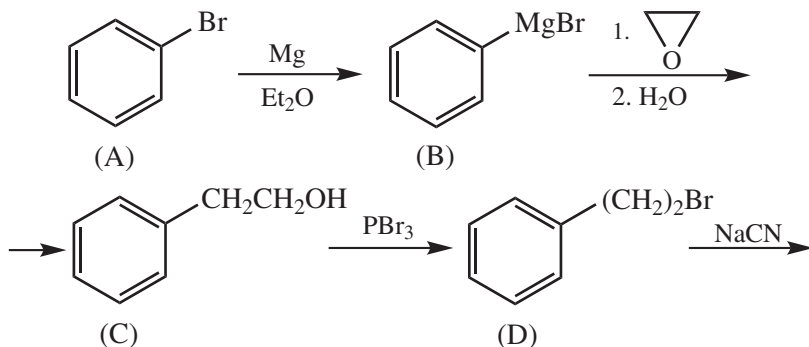
Отсюда следует, что вещество H , гидрированием которого получается вещество I , является кетоном:

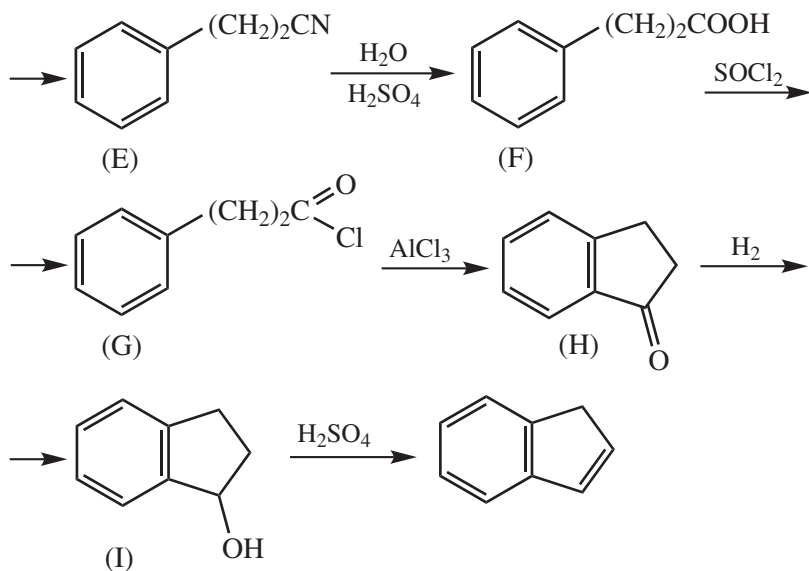


Из обоих изображенных веществ в итоге может образоваться последнее вещество в рассматриваемой цепи превращений. Чтобы уточнить структуру этого вещества, следует проанализировать реакцию его образования.

Согласно схеме вещество Н получается по внутримолекулярной реакции Фриделя-Крафтса, т. е. путем внутримолекулярного замещения водорода в орто-положении к заместителю. В результате таких реакций С-атом концевой группы заместителя оказывается присоединенным в орто-положение ароматического ядра. При этом концевая группа, например COCl , содержит реакционноспособный галоген; эта группа образуется в реакции соответствующей кислоты с тионилхлоридом. Из приведенных рассуждений следует, что соединение G – хлорангидрид кислоты, дающий при циклизации первую из изображенных структур вещества Н.

Далее, рассматривая последовательно остальные продукты реакций (с конца схемы) с учетом результатов первого анализа схемы, находим, что исходное соединение А – это галогенопроизводное бензола. С исходным, например, бромбензолом, согласно схеме протекают следующие реакции:





В-общем, эта схема не представляет собой чего-то существенно выходящее за пределы школьной программы. Цепочка превращений стандартная вплоть до внутримолекулярной циклизации. Требования описать неизвестные процессы нет – все нарисовано, нужно только сообразить, что хлор вместо гидроксила в карбоновой кислоте берется из источника активного хлора, что этим источником вполне может быть предложенный в схеме SOCl_2 (а если предложить PCl_3 , так вообще все напишут правильно); что в электрофильном замещении RCl (в присутствии AlCl_3) – не обязательно вторая молекула, а может быть вполне та же самая, просто другой ее конец (внутримолекулярная реакция)...

23. Из суммарной формулы $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ веществ А и В можно предположить, что в задаче рассматриваются ароматические соединения.

Из всех представленных в схеме продуктов реакции известна относительная молекулярная масса вещества Н, поэтому идентификацию веществ удобно начать с этого соединения. Можно предположить, что превращение $\text{H} \rightarrow \text{M}$ с участием азотистой кислоты HNO_2 есть реакция диазотирования ароматического амина (в отличие от предыдущей задачи, где такая реакция с участием алифатического соединения приводит к полному замещению аминогруппы).

Поскольку молекула вещества Н содержит ароматическое ядро, следовательно, Н может быть анилином $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, что подтверждается соответствием указанного значения $\text{M} = 93$ со значением, рассчитанным по составу:

$$M(C_6H_5NH_2) = 6 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 14 + 2 \cdot 1 = 93$$

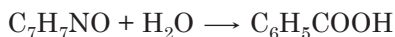
Тогда превращение $M \rightarrow Л$ – это реакция разложения диазосоединения, т. е. взаимодействие диазосоединения $C_6H_5N_2Cl$ (продукт M) с водой с образованием фенола C_6H_5OH (продукт $Л$).

Согласно схеме фенол получается также декарбоксилированием вещества $К$ (превращение $К \rightarrow Л$), значит, соединение $Л$ — гидроксibenзойная кислота $HOС_6H_5COOH$.

В свою очередь, гидроксibenзойная кислота $К$ может быть получена по схеме двумя способами. Один из них – это последовательность превращений $З \rightarrow И \rightarrow К$, включающая диазотирование вещества $З$ и взаимодействие полученного диазосоединения $И$ с водой (гидролиз). Из этого можно сделать заключение, что вещество $З$ – аминокbenзойная кислота, которая получается каталитическим восстановлением продукта $Ж$, т. е. нитробензойной кислоты.

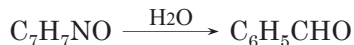
Нитробензойная кислота $Ж$ получается нитрованием вещества $Г$ (превращение $Г \rightarrow Ж$), следовательно, $Г$ – бензойная кислота C_6H_5COOH . Как известно, при нитровании производных C_6H_5COOH нитрогруппа входит в *м*-положение бензольного ядра. Это указывает на то, что все рассмотренные вещества (продукты $Е – К, Р, С$) являются *м*-дизамещенными бензола.

Анализируя превращение $Б \rightarrow Г$ (где $Г$ – бензойная кислота), легко определить структуру вещества $Б$, состав которого известен:



Очевидно, что $Б$ – это амид бензойной кислоты (бензамид) $C_6H_5CONH_2$. По условию задачи, вещества $А$ и $Б$ – изомеры.

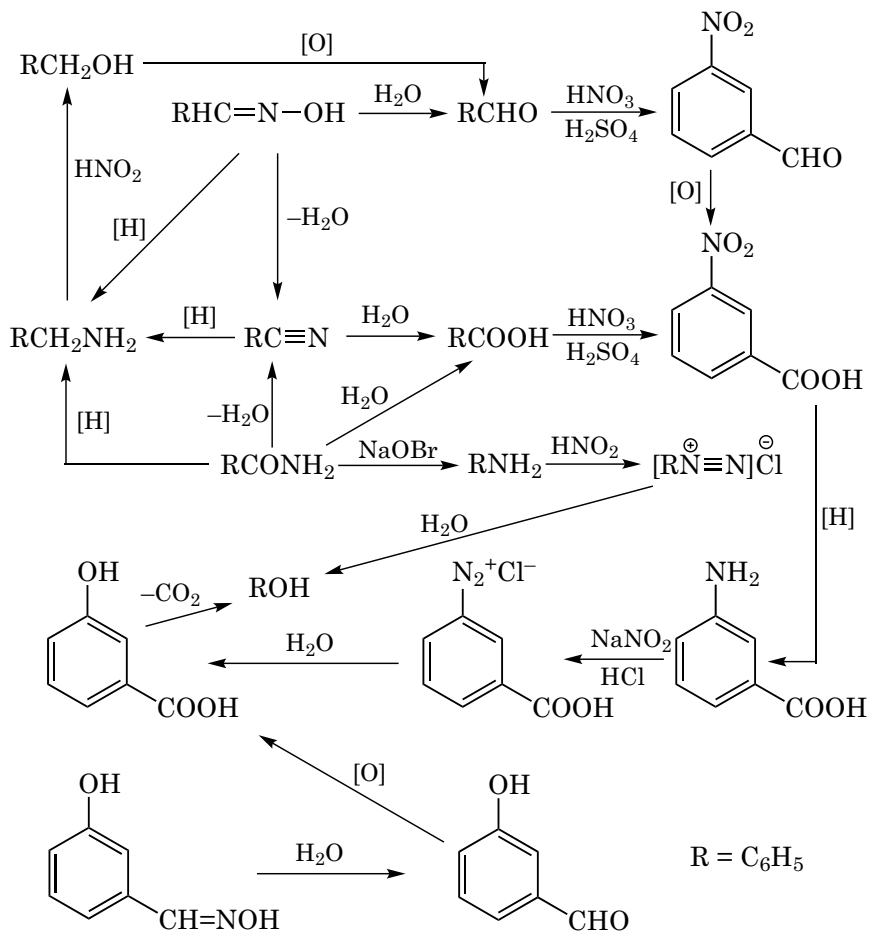
При гидролизе $А$ образуется бензальдегид:



Следовательно, $А$ содержит легкорасщепляемую связь $C=N$ и является оксимом бензальдегида $C_6H_5CH=N-OH$.

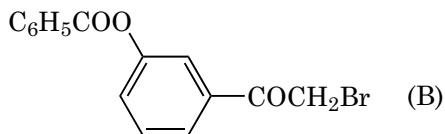
По структуре вещества $Г$ можно идентифицировать также соединения $Д$ и, соответственно, $Е$. Бензойная кислота получается окислением вещества $Д$, следовательно, $Д$ — бензальдегид C_6H_5CHO , который при нитровании дает нитробензальдегид (продукт $Е$).

Остальные вещества легко идентифицируются при составлении уравнений реакций согласно приведенной схеме:

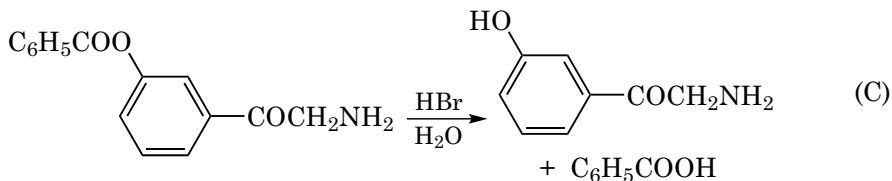


24. Для установления структуры веществ В, С и D следует использовать принцип «от противного», ставя вопрос «какие соединения не могут образоваться на соответствующих стадиях?».

При бромировании последнего из соединений, формула которого изображена, бром не может замещать водород в ароматическом ядре, и, следовательно, бромится СН₃-группа. Таким образом, вещество В должно иметь такую структуру:

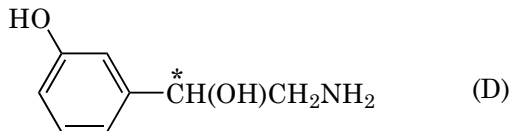


Гексаметилентетрамин — аминирующий агент, значит, при его действии из вещества В должно получиться соединение, в котором бром замещен на NH_2 -группу. Реагент HBr в водном растворе не может выступать как бромлирующий агент по отношению к ароматическому кольцу или CH_2 -группе. Вероятно, его воздействие приводит к гидролизу сложного эфира — продукта аминирования вещества В:



Образование продукта С изображенной структуры подтверждается его суммарной формулой $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$, приведенной в условии задачи.

Поскольку соединение D отличается от соединения С только двумя атомами водорода, значит, гидрирование бензольного кольца в соединении С не произошло (при гидрировании бензольного ядра присоединяются три молекулы H_2) и водород присоединился по карбонильной группе. Таким образом, вещество D имеет структуру:



Суммарная формула, соответствующая этой структуре — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (такая же формула указана в условии задачи).

На стадиях синтеза *a* — *d* должны быть использованы следующие реагенты:

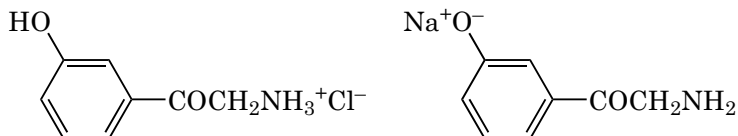
a — нитрующая смесь $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$,

b — восстановитель — железо(порошок) и вода,

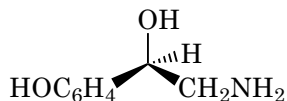
c — диазотирующий агент $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$,

d — алкилирующий агент — бензилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$.

Соединение С содержит фенольную гидроксильную группу, проявляющую кислотные свойства, и амино-группу в боковой цепи, обладающую основными свойствами, поэтому это соединение может образовывать соли как с кислотой HCl , так и с основанием NaOH :

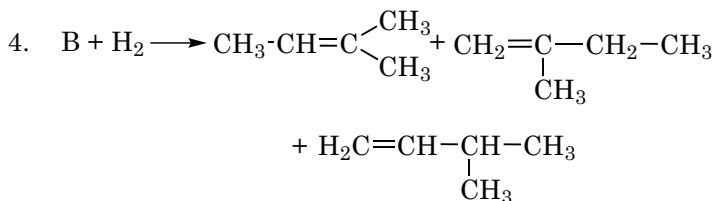
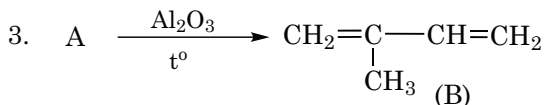
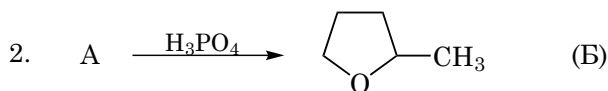
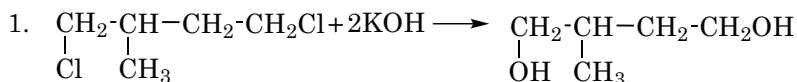


В молекуле соединения D имеется асимметрический атом углерода, поэтому соединение D имеет оптические изомеры. Приведем в качестве примера его *R*-форму:

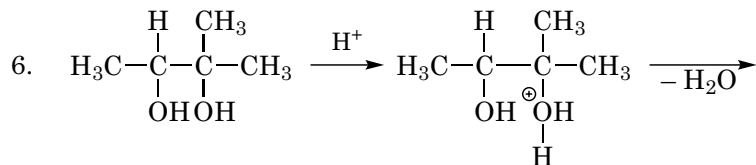
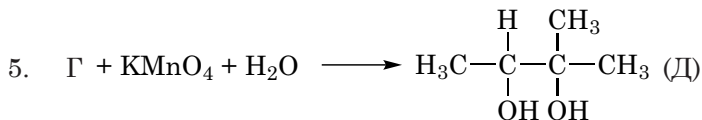


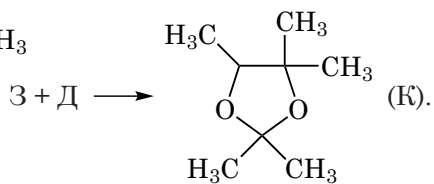
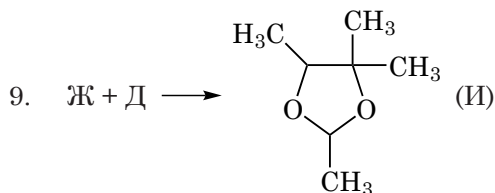
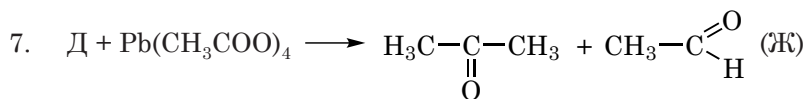
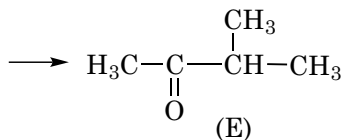
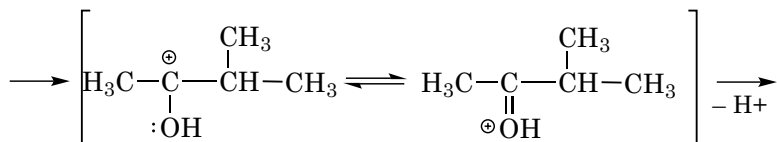
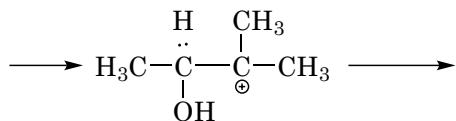
Соединение D – физиологически активное вещество.

Отвечаем на вопросы последовательно:



Наиболее устойчив самый замещенный при двойной связи изомер.

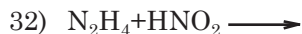
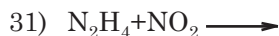
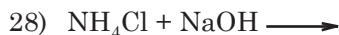




2.3. Динамические задачи.

1. Смесь простых и не очень тренировочных уравнений. Допишите правую часть уравнений реакций и расставьте все коэффициенты (электронно-ионным балансом, если знаете, что это такое):

- 1) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ конц. \longrightarrow
- 2) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ разб. \longrightarrow
- 3) $\text{Fe} + \text{HNO}_3$ разб. \longrightarrow
- 4) $\text{Zn} + \text{HNO}_3$ оч. разб. \longrightarrow
- 5) $\text{P} + \text{HNO}_3$ конц. (+ H_2O ?) \longrightarrow
- 6) $\text{S} + \text{HNO}_3$ конц. (+ H_2O ?) \longrightarrow
- 7) $\text{P}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3$ конц. (+ H_2O ?) \longrightarrow
- 8) $\text{P}_2\text{S}_5 + \text{HNO}_3$ конц. (+ H_2O ?) \longrightarrow
- 9) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3$ конц. (+ H_2O ?) \longrightarrow
- 10) $\text{HNO}_3 \xrightarrow{t^\circ}$
- 11) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t^\circ}$ (слабый нагрев и сильный)
- 12) $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 \longrightarrow$
- 13) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3$ конц., изб. \longrightarrow
- 14) $\text{NH}_4\text{HS} + \text{HNO}_3$ конц., изб. \longrightarrow
- 15) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 \longrightarrow$
- 16) $\text{Ag}_2\text{S} + \text{HNO}_3$ конц. \longrightarrow
- 17) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- 18) $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- 19) $\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow$
- 20) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (изб.) \longrightarrow
- 21) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow$
- 22) $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ (без кат.) \longrightarrow
- 23) $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ (кат.) \longrightarrow
- 24) $\text{NH}_3 + \text{NaOCl} \longrightarrow$
- 25) $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ конц. \longrightarrow

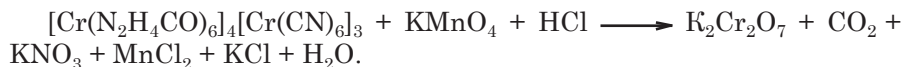


В последнем случае не забывайте, что в результате реакции не может образоваться смесь кислоты и щелочи, кислой соли и щелочи, основной соли и кислоты.

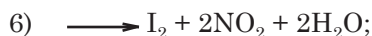
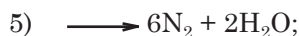
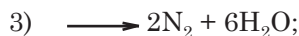
Убедились, что электронно-ионным способом уравнивать не просто проще, но и результат получается и правильный, и быстрее, чем просто электронным балансом?

Очень редко встречаются реакции, которые проще уравнивать чисто электронным балансом – это окисление-восстановление органических и некоторых сложных неорганических соединений (расчет степени окисления в которых – отдельная головная боль, поэтому химики предпочитают аккуратно поставить стрелочку вместо «равно» в таких уравнениях и обойтись вообще без коэффициентов).

34) Вот, например, уравнивать реакцию:



2. А здесь необходимо дописать левую часть уравнений реакций. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны *все* продукты реакции, с коэффициентами и без):



- 8) $\longrightarrow 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$;
9) $\longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$;
10) $\longrightarrow 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$.
11) $\longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$;
12) $\longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$;
13) $\longrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_2]\text{CO}_3 + \text{KCl} + \text{CO}_2$;
14) \longrightarrow бутантриол-1,2,4 + NaCl ?

Напишите полные уравнения реакций.

3. Как, имея в своем распоряжении только серу, нитрат серебра и воду, можно получить серную кислоту? Приведите необходимые уравнения реакций и укажите условия, в которых они происходят.

4. В результате взаимодействия водных растворов двух солей, в состав которых входит один и тот же металл, выпал осадок. Какие пары солей могли прореагировать?

5. В раствор средней соли X при постоянном перемешивании и охлаждении медленно по каплям добавляли раствор другой средней соли Y. Через некоторое время в реакционной смеси обнаружили присутствие одновременно кислой соли A, основной соли B и средней соли C. Обсудите, какие вещества могли быть использованы для проведения такого опыта. Изменится ли результат, если изменить порядок смешения растворов? Можно ли провести опыт так, чтобы в реакционной смеси одновременно присутствовали только основная соль и средняя соль; либо кислая соль и средняя соль? Дайте мотивированный ответ.

6. Какие вещества можно получить, располагая сухим нитратом натрия, концентрированной серной кислотой и водным раствором аммиака? Приведите уравнения химических реакций.

7. Какие новые вещества можно получить, используя хлор, серу, нитрат серебра, воду и продукты их превращений? Приведите уравнения химических реакций.

8. Три навески тонкоизмельченной смеси металла с его оксидом, содержащие разные количества металла, внесли в соляную кислоту. В первом случае происходило выделение газа A, во втором случае выделение другого газа B, в третьем случае выделения газа не наблюдалось. Смесь каких веществ могла быть использована для проведения опытов? Дайте мотивированный ответ и обсудите возможные варианты решений.

9. В две пробирки положили по одинаковому кусочку цинка, а затем прилили некоторое количество 30%-ной азотной кислоты и такое же количество воды. В первую пробирку сначала налили воду, а затем медленно приливали кислоту, во вторую – сначала налили кислоту, а затем медленно приливали воду. Какие вещества образовались? Как доказать различие содержимого пробирок после окончания реакций?

10. Установлено, что газообразный аммиак реагирует с металлическим калием лишь при нагревании до 150–200°C, тогда как жидкий аммиак реагирует с тем же калием уже при –33°C, образуя амид калия. Известно также, что металлическое железо реагирует с кислородом воздуха только при нагревании до 500–600°C, в то время как с растворенным в воде воздухом оно достаточно быстро реагирует уже при комнатной температуре. (Растворимость воздуха составляет около 2–3 объемов на 100 объемов воды).

Не противоречат ли указанные факты представлениям о зависимости скоростей химических реакций от температуры и концентрации? Дайте мотивированный ответ с уравнениями происходящих реакций.

11. Две одинаковые пластинки подвергли хромированию. Первую хромировали электролитически, используя ее в качестве катода при электролизе раствора хлорида хрома (III). Вторую длительно нагревали в парах этой соли при разрежении. Условия хромирования выбрали такими, чтобы масса хрома после окончания процесса на обеих пластинках была одинаковой.

а) Какова химическая структура хромовых покрытий на пластинках в обоих случаях?

б) Какие химические реакции протекают при хромировании?

в) Будут ли одинаковыми твердость и другие механические свойства пластинок? Почему?

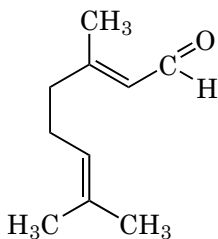
г) С поверхности пластинок полностью сошлифовали слой, содержащий хром. Масса пластинок после шлифовки оказалась различной. Какая из пластинок имеет меньшую массу и почему?

12. При осторожном внесении 10 г сплава натрия со свинцом в 25 г 5%-ного раствора медного купороса выпал окрашенный осадок, который частично растворим в разбавленной соляной кислоте. При последующем действии концентрированной соляной кислоты растворяется еще часть осадка. Остающаяся часть осадка частично растворяется в разбавленной азотной кислоте при комнатной температуре, но полностью осадок растворяется только при кипячении с концентрированной азотной кислотой. На каждом этапе обработки окраска осадка изменяется. Напишите формулы возможных компонентов выпавшего осадка и уравнения реакций, приводящих к их образованию и растворению.

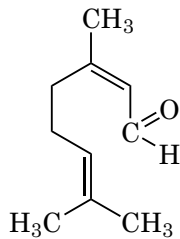
13. Обработкой красного гидроксонитрата церия(IV) конц. азотной кислотой и нитратом аммония получают жёлтый гексанитратоцереат(IV) аммония, используемый в органическом анализе как реактив на спиртовую группу. В присутствии первичных или вторичных спиртов жёлтая окраска раствора переходит в красную, а затем исчезает.

С чем может быть связан тот факт, что третичные спирты дают с реактивом неисчезающее красное окрашивание? Объясните, почему водные растворы формальдегида и ацетальдегида также дают положительную реакцию с этим реактивом.

14. Цитраль представляет собой смесь двух стереоизомерных терпеновых альдегидов – гераниаля и нералья. Оба они обладают запахом, напоминающим запах лимона

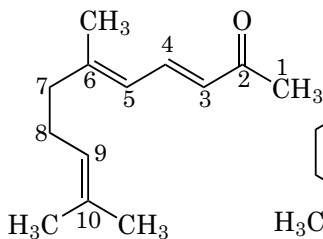


Гераниаль

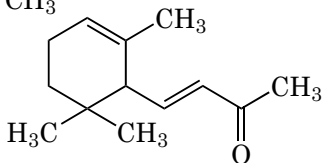
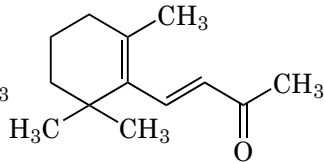


Нераль

При реакции гераниаля с ацетоном в щелочной среде образуется псевдоионон, который при обработке кислотами циклизуется с образованием смеси α - и β -иононов, вводимых в состав ряда душистых композиций с запахом фиалки, β -ионон при этом является преобладающим компонентом.



Псевдоионон

 α -Ионон β -Ионон

1) Объясните, какой тип стереоизмерии представлен в паре гераниол–нераль? Назовите эти изомеры по систематической номенклатуре. В какой из вышеприведенных структур появляются энантиомеры?

2) Напишите уравнение реакции образования псевдоиона из гетероцикла и назовите тип этой реакции. Какой из реагентов подвергается активации катализатором?

3) Объясните этапы реакций, катализируемые кислотой (образование С–С-связей при замыкании кольца и преимущественное депротонирование в β -ион) при превращениях псевдоиона в ионы. Изобразите оба пространственно реакционноспособных катиона (их структуры).

15. Химик, исследуя свойства карбонила железа А, полученного нагреванием железа в атмосфере СО, обнаружил, что на свету из него выделяются желтые кристаллы. При действии на некоторое количество этих кристаллов разбавленной серной кислоты выделяется 0,123 л газа В, а из раствора при осторожном выпаривании можно получить 0,278 г зеленых кристаллов В.

О каких веществах идет речь?

16. Вещества Б и В – структурные изомеры. Они могут быть получены при взаимодействии углеводорода А с хлором. Углеводород А – важный продукт промышленного органического синтеза. Он взаимодействует с озоном с образованием озонида. Изомер Б может быть использован для промышленного производства веществ Г и Д, которые являются исходными в производстве полиамидного волокна нейлона $6,6\text{-}[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n\text{-OH}$. Вещество Г растворимо в основаниях, Д – в кислотах. Реакция между изомером В и спиртовым раствором щелочи приводит к мономеру Е, который используют для получения хлоропрена $[-\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2-]_n$. Этот метод применяют в промышленности.

1) Изобразите структуры А, Б, В, Г, Д и Е и приведите их названия по номенклатуре IUPAC.

2) Напишите механизм реакции между углеводородом А и хлором. К какому типу относится эта реакция по своему механизму? Какой из двух изомеров образуется в большем количестве в обычных условиях?

3) Приведите уравнения:

– получения Г и Д из изомера Б;

– получения мономера Е из изомера В;

– озонирования углеводорода А и гидролиза озонида.

4) Напишите схему уравнений для промышленного производства углеводорода А из углеводорода, являющегося основным компонентом природного газа.

5) Напишите формулы возможных структур элементарного звена молекулы хлоропренового каучука.

17. Известно, что 2-бромциклогексанон под действием оснований, например, метилата натрия, образует производные циклопентанкарбонной кислоты (перегруппировка Фаворского).

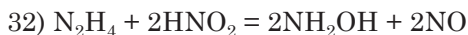
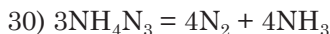
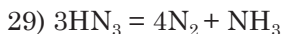
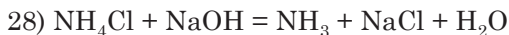
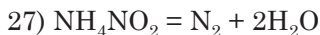
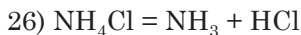
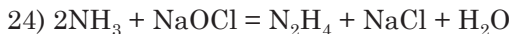
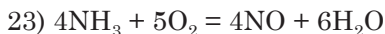
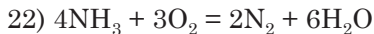
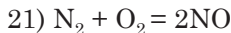
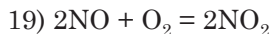
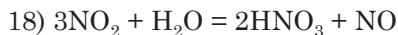
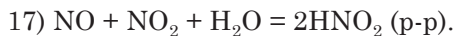
а) Где окажется изотопная метка при перегруппировке 2-¹³C-бромциклогексанона? Предложите механизм реакции.

б) Какие продукты образуются под действием электрического тока на раствор метилбензилкетона в метаноле в присутствии каталитических количеств бромида натрия? Предложите механизм реакции.

18. 0,271 г галогенида некоторого элемента, летучие соединения которого окрашивают пламя горелки в зеленый цвет, обработали избытком воды, полученный кислый раствор оттитровали 0,106 М раствором NaOH по индикатору метиловому оранжевому, причем затрачено 28,3 мл этого раствора (выделения осадка при титровании не происходило). К оттитрованному раствору добавили избыток глицерина, после чего раствор снова стал кислым, и на его дотитровку по тому же индикатору было затрачено 9,44 мл того же раствора щелочи. Какое соединение обработали водой? Объясните результаты титрований. Какое соединение образуется при обработке раствора глицерином? Ответы обосновать.

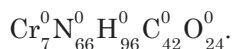
Решения

1.
 - 1) $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \text{ конц.} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 2) $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \text{ разб.} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
 - 3) $\text{Fe} + 4\text{HNO}_3 \text{ разб.} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 4) $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 \text{ оч.разб.} = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - 5) $3\text{P} + 5\text{HNO}_3 \text{ конц.} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$
 - 6) $\text{S} + 2\text{HNO}_3 \text{ конц.} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$
 - 7) $3\text{P}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 \text{ конц.} + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{NO}$
 - 8) $3\text{P}_2\text{S}_5 + 40\text{HNO}_3 \text{ конц.} + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 15\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{NO}$
 - 9) $\text{FeS}_2 + 8\text{HNO}_3 \text{ конц.} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{NO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 10) $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 11) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
 - 12) $\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 - 13) $3\text{H}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3 \text{ конц.} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
 - 14) $\text{NH}_4\text{HS} + \text{HNO}_3 \text{ конц.} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
 - 15) $\text{FeSO}_4 + 4\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - 16) $3\text{Ag}_2\text{S} + 14\text{HNO}_3 = 6\text{AgNO}_3 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$



33) Подсказка в условии есть, сами думайте.

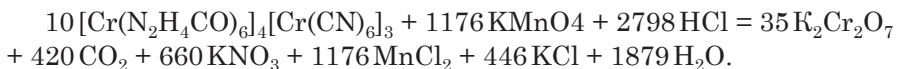
34) В комплексном соединении $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_6]_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_3$ достаточно утомительно определять окислительное число каждого атома. Но это неважно, так как нам нужно, чтобы молекула была в целом электронейтральной. Забудем о химии и применим чисто математический прием. Пусть молекула представляет собой набор нульвалентных атомов:



С такими «степенями окисления», не имеющими ничего общего с реальностью, легко расставить коэффициенты с помощью метода электронного баланса:

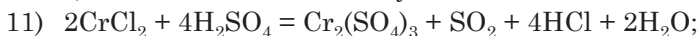
588 e⁻5e⁻

Значит, основные коэффициенты 5 и 588. Но так как в правой части уравнения число атомов хрома четное, а в левой нечетное, то основные коэффициенты удваиваются (10 и 1176):



Здесь такая арифметика приемлема, в более простых случаях – лучше все-таки с ионами...

2. Реакции 1 – 10: см. школьный учебник.



12) фосфин окисляется водным раствором дихромата калия:

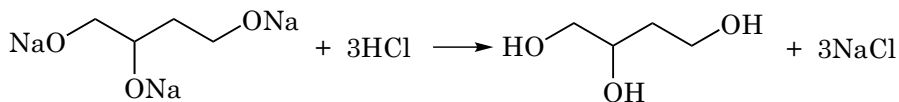
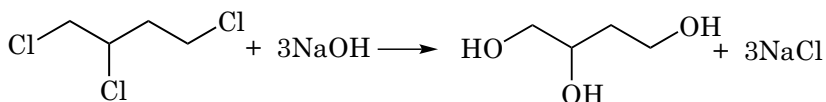


возможно “кислотно-основное” решение (при котором, правда, вода оказывается в правой части уравнения):

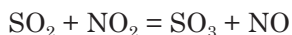


13) $2\text{ZnCl}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 4\text{KCl} + \text{CO}_2$ (реакция происходит в водном растворе);

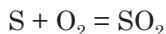
14)



3. Хороший способ напомнить тему «производство серной кислоты» из учебника. Понятно, что нужно получить диоксид серы и окислить его до триоксида. Катализатора по условию нет, значит, вспоминаем другой способ – «нитрозный»:



SO_2 получаем из серы и кислорода, образовавшегося при разложении нитрата серебра:



Дальше – по учебнику: триоксид серы вовсе не растворяем в воде, а поливаем душем из разбавленной серной кислоты (начальная порция – из прямого растворения SO_3 в воде, но с последующими – только

так), получаем олеум, который при необходимости разбавляется водой до серной кислоты нужной концентрации.

4. $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ и ZnCl_2 ; $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и AlCl_3 ; FeCl_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; MnSO_4 и KMnO_4 .

5. Обычно продуктами реакции двух средних солей являются две новые соли, по крайней мере, одна из которых нерастворима в воде; иначе комплект ионов в растворе как ни комбинируй, от перемены мест слагаемых...

Поскольку в продуктах реакции содержатся атомы Н и ОН-группы, не входившие в состав исходных средних солей, реакция протекала с участием воды, т. е. одна из образующихся солей подвергалась гидролизу, и, следовательно, была образована слабой кислотой и слабым основанием. Тогда одна из исходных солей должна была быть образована слабым основанием, а другая – слабой кислотой. Катион соли слабого основания не может иметь заряд +3, т.к. при реакции солей трехвалентных металлов с солями слабых кислот гидролиз протекает с образованием нерастворимых в воде оснований практически необратимо.

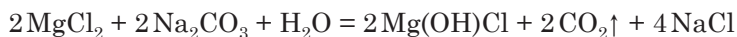
Вероятно, соль была образована ионами двухвалентного металла, например, магния, цинка, меди и др (за исключением солей щелочноземельных металлов, начиная с кальция). Одной из взятых солей может быть, следовательно, хлорид, нитрат или сульфат, например, магния.

Выбор аниона во второй соли, образованной слабой кислотой, ограничен более сильно, т.к. для многих слабых кислот характерно образование малорастворимых солей с ионами металлов, которым соответствуют слабые основания. Однако, в случае угольной или сернистой кислоты при реакциях часто выделяется за счет гидролиза карбонатов (сульфитов) углекислый газ (диоксид серы), который при избытке средней соли может дать кислую соль.

Возможное решение задачи: взаимодействие раствора карбоната натрия с раствором хлорида магния, если прибавлять раствор соли магния к раствору карбоната:



При обратном порядке смешения (прибавление к раствору с кислой реакцией) будет выделяться диоксид углерода и выпадать основная соль:

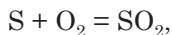
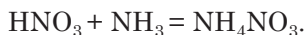
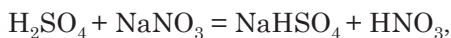
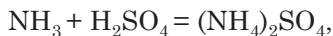
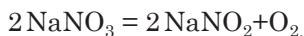


(в первом случае этот газ поглощается щелочным раствором, присутствующим в избытке: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$).

Найти пример реакции, приводящей к образованию в растворе кислой соли и средней соли, труднее, т.к. при этом должно было бы удалиться из сферы реакции основание, а большинство оснований выпадает в виде осадка и остается тем самым в реакционной смеси. Возможный пример: добавление раствора хлорида аммония к теплому раствору сульфида натрия:



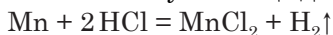
6. Уравнения возможных химических реакций:

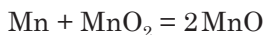


8. Займемся комбинаторикой. У нас в условии упомянуто три элемента, способных образовывать газы – как сами по себе, так и в сочетании друг с другом – кислород, водород и хлор. Газы: H_2 , O_2 , Cl_2 , оксиды хлора.

Рассуждая логически, смесь M и MO_x может давать два разных газа с соляной кислотой, если:

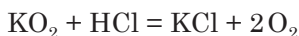
а) металл вытесняет водород, а оксид окисляет Cl^- до хлора (MnO_2 , CrO_3 и т.д.); тогда в разных сочетаниях либо металла больше, и он дает водород, а избыток реагирует с оксидом и восстанавливает его, не давая окислять HCl ; либо оксида больше, и он окисляет как металл, так и HCl , давая только хлор; либо металл и оксид находятся в стехиометрических количествах, окисляя-восстанавливая друг друга, а соляная кислота тут вообще для раствора и как подкислитель:





Конечно, такая идиллия в «разграничении полномочий», когда в растворе идет полностью одна реакция и не идет другая – это из области фантастики; но когда еще школьник поступит на химфак и ему кто-то об этом расскажет...

б) другой любопытный вариант, когда оксид (пероксид) под действием кислоты просто выделяет кислород. Например,



Тогда выделится чистый водород, если металла много (он еще и с водой прореагирует, если металл щелочной-щелочноземельный), чистый кислород, если избыток пероксида, и ничего, если металл с пероксидом взаимодействуют в стехиометрических количествах.

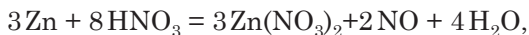
в) еще более интересный вариант, когда оксид – что-нибудь типа Mn_2O_7 . С таким окислителем HCl способен на подвиги с образованием оксидов хлора в диапазоне $\text{Cl}_2\text{O} - \text{ClO}_2$ (а может, и дальше). Что там газообразное и какой из оксидов хлора стабилен – пожалуйста в Туровские таблицы. Получаем либо сочетание $\text{H}_2 - \text{ClO}_x$ – либо ничего, если оксид и металл стехиометрически реагируют друг с другом.

9. В первой пробирке сначала образуется разбавленная азотная кислота, реагирующая с цинком с образованием нитрата аммония:



и по мере добавления кислоты ее концентрация растет, что приводит к протеканию других реакций и образованию других продуктов (например, азота и оксида азота(II)).

Во второй пробирке сначала присутствует довольно концентрированная азотная кислота, реагирующая с цинком с выделением оксида азота (II):



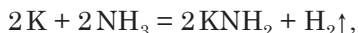
и по мере добавления воды ее концентрация падает, но не настолько, чтобы началось образование ионов аммония.

Таким образом, ионы аммония присутствуют только в первой пробирке и могут быть обнаружены по выделению аммиака при действии щелочи:



10. Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ, температуры, концентрации, а для гетерогенных процессов – от поверхности реагирующих веществ. В приведенных примерах наблюдаются кажущиеся противоречия – скорость реакции калия с аммиаком вроде бы увеличивается с понижением температуры, в случае железа реакция проходит быстрее с понижением концентрации кислорода.

Реакция калия с аммиаком приводит к амиду калия:



При высокой температуре реакция протекает как гетерогенная – газообразный аммиак реагирует с жидким калием. При этом концентрация аммиака (газ) ниже, чем в жидком аммиаке. Кроме того, щелочные металлы растворимы в жидком аммиаке, да и образующийся амид калия сольватируется аммиаком, что существенно снижает энергию процесса. Совместное действие указанных факторов (гомогенность раствора, высокая концентрация аммиака и металла в однородном растворе, сольватация продукта реакции) приводит к увеличению скорости. (Обычно для ускорения реакции добавляют каталитические количества нитрата железа).

Окисление железа кислородом приводит к появлению прочной оксидной пленки (гетерогенная реакция):



В присутствии воды, которая всегда содержит электролиты и растворенный CO_2 , происходит окисление железа. Кислород окисляет не металлическое железо, а гидратированные ионы Fe^{2+} в водном растворе (гомогенная реакция). Значительное влияние на скорость коррозии оказывают микропримеси в металле.

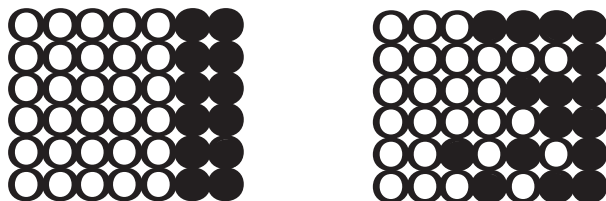
Таким образом, в данном случае речь идет о скоростях совершенно разных реакций (как и в случае, рассмотренном выше).

11. При хромировании в обоих случаях происходит реакция



однако структура покрытия в этих двух случаях существенно отличается. При электролизе хром покрывает железо плотным тонким однородным слоем, а при термохромировании атомы хрома внедряются в структуру железа, причем образуется не покрытие из хрома на поверхности железа, а «сплав» железа с хромом (от почти чистого хрома на поверхности железа до почти чистого железа в более глубоких слоях. Следовательно (см. рисунок), свойства покрытий будут различны-

ми, что и следует ожидать от покрытий из разных материалов (например, прочность покрытия в первом случае будет меньше). Очевидно, что при шлифовке второй пластинки неизбежно будет удалена часть железа, поэтому ее масса после шлифовки окажется меньше.

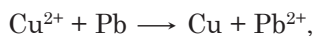
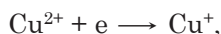


а)

б)

а) электро-, б) термохромирование (светлые кружки – атомы Fe, темные – атомы Cr).

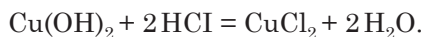
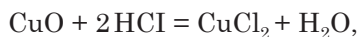
12. В растворе преобладает вода. Натрий, входящий в состав сплава, является сильнейшим восстановителем и реагирует как с водой, так и со всеми ионами, имеющимися в растворе:



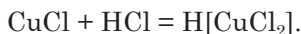
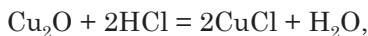
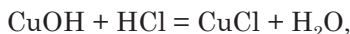
Появляющиеся в растворе ионы OH^- , S^{2-} , Cu^+ , Pb^{2+} будут реагировать, вызывая образование осадков $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO (за счет теплоты реакции натрия с водой), $\text{Cu}(\text{OH})$ и Cu_2O , CuS и PbS . Образованием $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и PbSO_4 можно пренебречь, т.к. раствор обладает сильнощелочной реакцией и амфотерные соединения свинца перейдут в гидроксокомплексы.

Таким образом, в состав выпадающего осадка могут входить Cu , Pb , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , CuOH , Cu_2O , S , CuS , PbS .

При действии разбавленной HCl из осадка удалятся CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



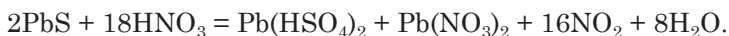
Соединения Cu(I) при действии разбавленной HCl превратятся в нерастворимый CuCl, который растворится в концентрированной HCl:



Cu и Pb растворяются в разбавленной HNO₃:

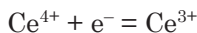


Сера и сульфиды меди и свинца растворяются при кипячении с HNO₃:

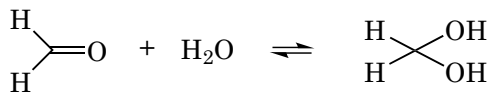


13. Комплексное соединение, получаемое из гидроксонитрата церия(IV) – (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ Очевидно, при реакции со спиртами идет замещение нитрат-иона на алкокси-группу, и появление окраски связано с образованием комплексного аниона: Ce(OR)_x(NO₃)_{6-x}²⁻ (аналогия с CeOH(NO₃)₃).

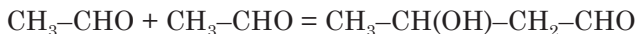
Отличие третичных спиртов от первичных и вторичных связано с повышенной стойкостью первых к окислению. Значит, исчезновение красной окраски связано с окислительно-восстановительной реакцией:



В водных растворах альдегидов присутствует гидратная форма:



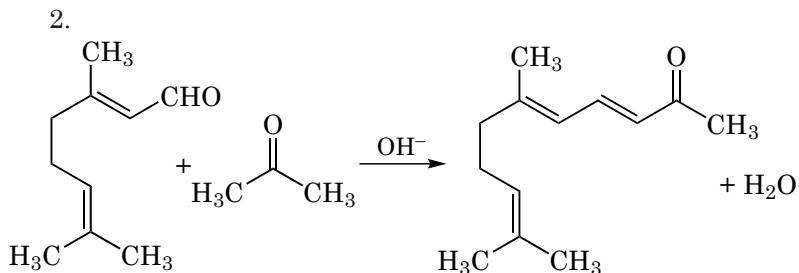
В водном растворе ацетальдегида, кроме того, имеет место реакция альдольной конденсации:



Образующиеся спирты могут давать окраску с гексанитроцератом аммония.

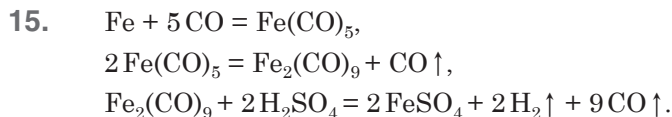
14. 1. Z/E-изомерия (цис-транс изомерия);

Гераниаль является E-изомером (транс), нераль – Z-изомером (цис). У α-иона появляются энантиомеры, т.к. атом углерода C–S циклогексенового кольца хирален.



Происходит альдольно-кетоновая конденсация, которая включает стадии присоединения и отщепления. Ацетон при этом выступает в роли метиленового компонента (образование енолята).

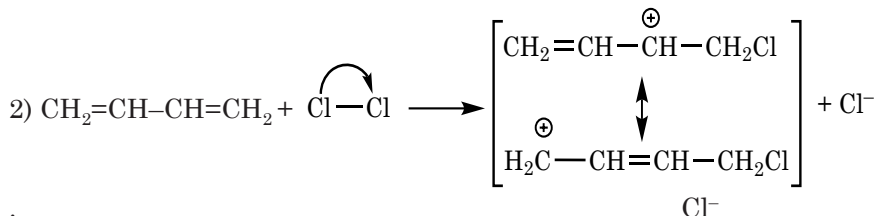
3. При активации π -связи между атомами С-9 и С-10 псевдоиона при атоме С-10 образуется третичный карбокатион, который внутримолекулярно электрофильно атакует π -связь между атомами С-5 и С-6, в результате чего завязывается новая С-О-связь. Образующийся в результате этого циклический карбокатион депротонируется преимущественно в β -ион, который имеет сопряженную систему двойных связей.

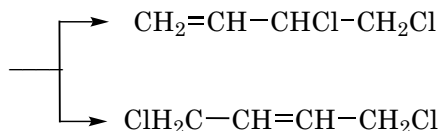
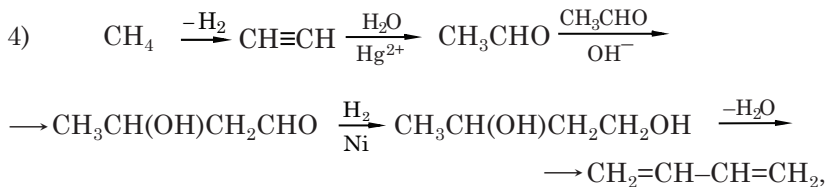
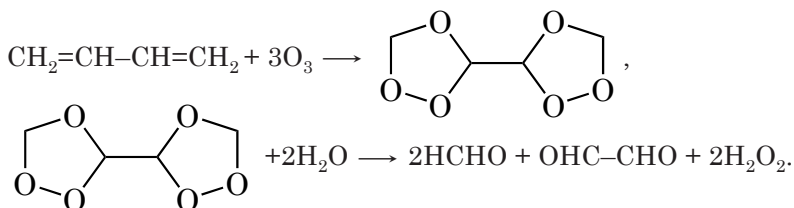
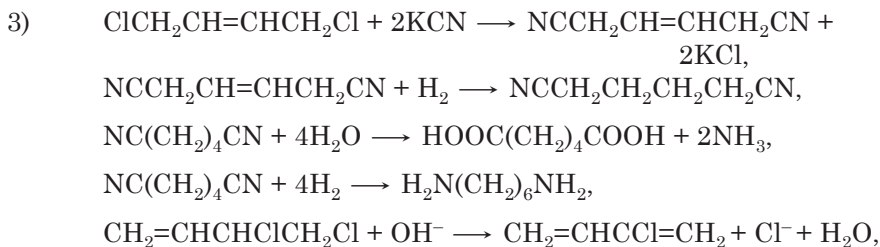


При разложении $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ серной кислотой на каждые 0,278 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выделяется 0,123 л H_2 и CO .

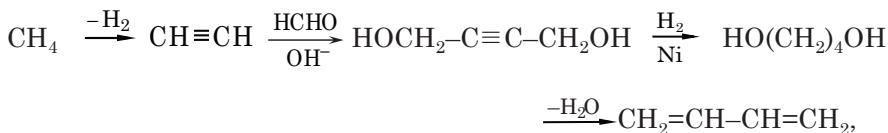
16.

- | | |
|---|-----------------------|
| А: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | бутадиен-1,3, |
| Б: $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | 1,4-дихлорбутен-2, |
| В: $\text{ClCH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 3,4-дихлорбутен-1, |
| Г: $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ | гександиовая кислота, |
| Д: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ | 1,6-гександиамин, |
| Е: $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 2-хлорбутадиен-1,3. |

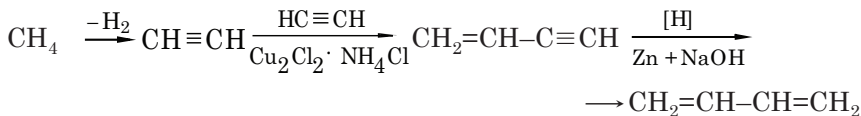


(электрофильное присоединение) A_E 

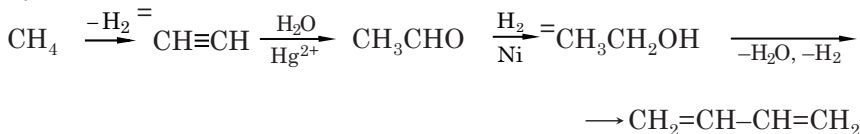
или:



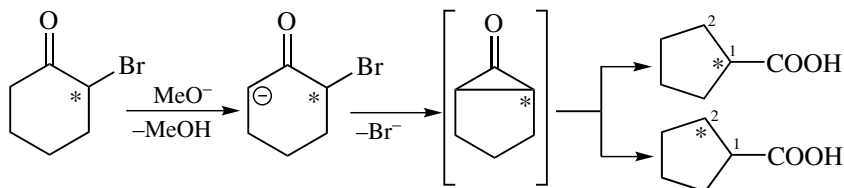
или



или

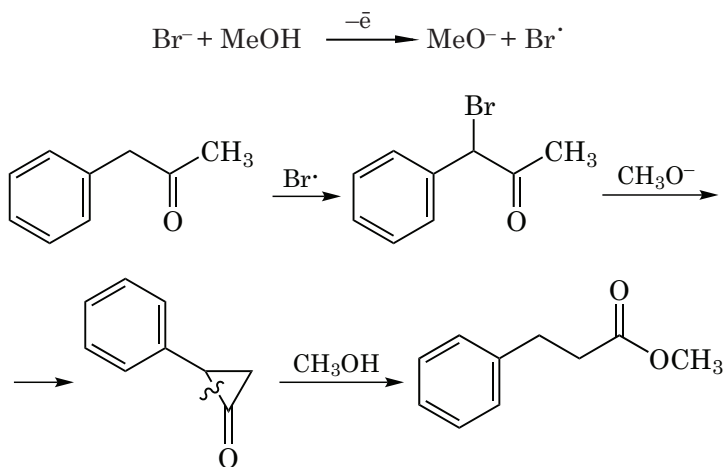


17. а) Механизм перегруппировки Фаворского для меченого соединения:



Очевидно, метка распределяется поровну между положениями 1 и 2 в молекуле продукта.

б) Происходит аналогичная реакция: на аноде окисляется бромид-ион, образующийся атом брома способен галогенировать α - CH_2 -группу кетона, далее, как в предыдущем случае, происходит перегруппировка Фаворского.



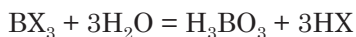
18. В учебнике по качественному анализу написано, что в зеленый цвет пламя горелки окрашивают соединения бора, меди, бария и таллия. Далее следуют рассуждения на базе школьной программы, приправленной таблицей растворимости:

галогениды бария водой не гидролизуются;

при взаимодействии солей меди(II) и таллия(III) со щелочью образуются осадки;

галогениды меди(I) и таллия(I) нерастворимы в воде.

Следовательно, неизвестное вещество – галогенид бора.



Борная кислота, как очень слабая, щелочью по метилоранжу не титруется (хорошо бы знать еще и интервал титрования данного индикатора...).

Определим, какое количество щелочи затрачено на первое титрование гидролизата:

$$0,0283 \text{ л} \cdot 0,106 \text{ М/л} = 0,003 \text{ М едкого натра.}$$

Следовательно, в продуктах гидролиза содержится 0,001 моль борной кислоты, 0,003 моль галогеноводородной кислоты, и по уравнению реакции гидролизовалось 0,001 моль галогенида бора, отсюда:

$$0,271 \text{ г галогенида} \text{ — } 0,001 \text{ моль}$$

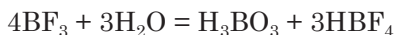
$$x \text{ г галогенида} \text{ — } 1 \text{ моль}$$

$$x = 271 \text{ г.}$$

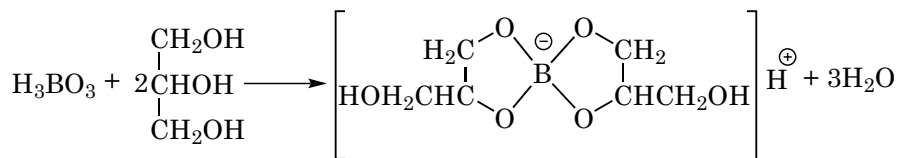
Молекулярные массы галогенидов бора равны 67,8; 117; 251 и 392 соответственно, следовательно, найденное значение молекулярной массы неверно.

Однако, оно в точности равно учетверенной молекулярной массе фторида бора.

Дальше снова требуются знания из серии «Реми наизусть»: зная, что фторид бора обладает способностью образовывать весьма устойчивые тетрафторборатные комплексы, которые не разрушаются щелочью, перепишем уравнение реакции:



Таким образом, неизвестное вещество – фторид бора. На второе титрование затрачено в 28,3 мл / 9,44 мл = в 3 раза меньше щелочи. Следовательно, слабая борная кислота подверглась изменению, превратившись в сильную одноосновную кислоту. Это – результат комплексообразования с глицерином. Устойчивый комплекс должен иметь связь В–О, и тогда, чтобы получилась одноосновная кислота, бор должен координироваться с четырьмя атомами кислорода молекул глицерина:



Раздел III

Задачи-эссе.

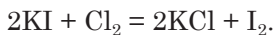
Научные проблемы в виде задач химических олимпиад

1. Даже в сугубо научных формулировках можно найти ключ к решению задачи.

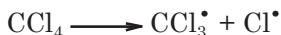
Предположим, исследователь-химик решил в рамках «общественной нагрузки» переложить мозговой штурм проблемы, над которой он безуспешно работает, на плечи школьника – а вдруг чего получится путное? Реально, конечно, такое случается редко, но стремление подключить незамутненный взгляд присутствует всегда – проверить, дополнить со стороны свое понимание вопроса, и пр. пр.

Занимается, например, ученый влиянием ультразвука на течение химической реакции. Вышло у него нечто, выходящее за пределы его понимания: смешал тетрахлорид углерода CCl_4 , немного водного раствора иодида калия и крахмал. Понятно, ничего не произойдет, сколько ни нагревай. Опустил в оную гетерогенную смесь колечко металлокерамического пьезоизлучателя с стандартной резонансной частотой колебаний 400 кГц и подключил его к усилителю сигнала. Мгновенно водный раствор посинел. Очевидно, что синее окрашивание означает появление свободного иода в результате химической реакции. Так же очевидно, что невозможно заставить иодид калия выделить иод без окислителя.

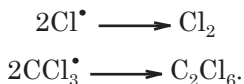
Дальнейшие рассуждения: значит, CCl_4 распался на $\text{CCl}_3\cdot$ и $\text{Cl}\cdot$ радикалы, хлор вытеснил иод, иод окрасил крахмал:



Хлор может взяться из CCl_4 только таким образом:



(т. е. фактически реагирует не Cl_2 , а $\text{Cl}\cdot$: $\text{KI} + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{KCl} + \text{I}\cdot$).



При этом частота колебаний пьезоколючка (400 кГц) никак не резонирует с частотой колебаний химической связи С–Cl, т. е. эта связь не может разорваться при действии ультразвука. Загадка, однако...

Тут-то подворачивается олимпиада школьников, и 300 человек занимаются «мозговым штурмом» этой проблемы. Двое-трое из них формулируют явление ультразвуковой кавитации (сверхвысокое давление и температура в малом объеме (пузырек в сотни микрон размером) под влиянием ультразвука); хитрый ученый получает Нобелевскую премию.

Как происходит взаимодействие вещества с ультразвуком, можно прочитать в книге Маргулиса М.А. «Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях». Библиографическая редкость, но найти можно; а уж по количеству парадоксов (необъяснимых обычными методами) воздействие ультразвука, излучения различной частоты (особенно СВЧ), магнитного поля на направление химической реакции превышают любые ожидания.

Но, раз уж снова заговорили о ключиках, то автору для превращения научной проблемы в олимпиадную задачу необходимо намекнуть на путь решения даже в таком формате.

Пример. Попытки синтеза частицы Q предпринимались на протяжении почти полутора столетий. Эту частицу впервые получили в 1968 г. в результате многостадийного синтеза с использованием ядерно-химических методов. В качестве исходного было использовано простое вещество химического элемента, названного в 1817 г. М. Берцелиусом в связи с тем, что он является «спутником» элемента, который, в свою очередь, был назван в честь нашей планеты.

Природный изотопный состав элемента, используемого для получения Q, следующий:

% изотопа:	74	76	77	78	80	82
Мольная доля изотопа (%):	0,87	9,02	7,58	23,52	49,82	9,19

Препарат, обогащенный изотопом с атомной массой 82, облучили нейтронами и растворили в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавили избыток гидроксида рубидия, после чего через раствор пропустили озонированный кислород. После этого образовалась частица Q (в результате бета-распада полученного изотопа). Дополнительно известно, что суммарный заряд

всех ядер, входящих состав частицы Q равен $1,07 \cdot 10^{-17}$ Кл, а суммарный заряд электронов – $1,09 \cdot 10^{-17}$ Кл.

Изотоп какого химического элемента использовался для получения частицы Q?

Какая связь между составом ядер и распространенностью того или иного изотопа элемента в природе?

Какой состав и заряд частицы Q?

Запишите уравнения реакций, проведенных при получении Q, включая и ядерную).

Какие вещества образуются при взаимодействии частиц Q в кислой среде с ионами Cr^{3+} , Br^- , I^- ?

Решение:

Ключик – в греческих именах: спутником Земли является Луна; по аналогии, спутником теллура является селен (Selenium по-гречески – Луна). Этот вывод согласуется с изотопным составом элемента. Относительная атомная масса наиболее распространенного изотопа – 80, а следующего по распространенности – 78. Мольная доля остальных изотопов существенно меньше, чем у упомянутых. Из этого можно сделать вывод, что относительная атомная масса смеси природных изотопов будет примерно равна 79.

Имеется закономерность, в соответствии с которой изотопов с четным числом нейтронов значительно больше, чем с нечетным.

Очевидно, Q представляет собой анион. Суммарный заряд электронов больше суммарного заряда протонов. Если вспомнить, что заряд электрона приблизительно равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, то, проведя несложные расчеты, можно сделать вывод, что в Q разница между числом электронов и протонов составляет $68 - 67 = 1$. Значит Q – однозарядный анион.

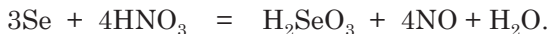
К этому же выводу можно прийти, если проанализировать цепь химических превращений и суть ядерной реакции, описанных в условии задачи:

“Изотопный состав элемента следующий...”: позволяет установить элемент по его атомной массе, которую приближенно можно рассчитать по формуле $A = \sum \gamma_i A_i$

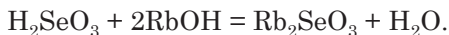
Где γ_i – молярные доли изотопов с массовыми числами A_i , отсюда $A = 79$ (точное значение – 78,96).

Для опытов использовался препарат, обогащенный ^{82}X – при облучении нейтронами образовался селен-83.

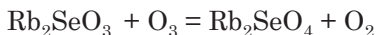
При растворении селена в азотной кислоте получается селенистая кислота (в отличие от серы). Да и зачем тогда нужно было проводить озонирование раствора?



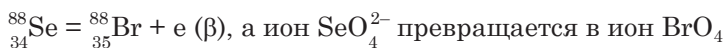
После реакции с гидроксидом рубидия образовался селенит рубидия:



Продуктом реакции с озоном является селенат рубидия:



Таким образом, бета-распаду подвергается изотоп селена, входящий в состав иона SeO_4^{2-} :



Бромат-ион обладает сильными окислительными свойствами.

$2\text{BrO}_4^- + 2\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (при больших концентрациях окислителя окисление идет до надхромовых кислот, содержащих в своей структуре пероксидные цепочки);

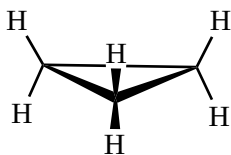


Задачи

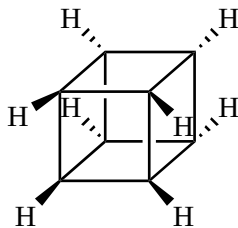
1. Из экспериментальных данных известно, что уравнение скорости реакции разложения озона $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ описывается выражением $V = k[\text{O}_3]^2/[\text{O}_2]$. Предложите возможный механизм данной реакции.

2. В результате некоторой реакции образовались два вещества с молекулярными массами 4 и 25. Напишите уравнение проведенной реакции. Рассмотрите возможность различных вариантов ответа.

3. Известно, что в ряду этан–этилен–ацетилен кислотность С–Н-связи увеличивается. Экстраполируйте этот факт на другие соединения: какой из двух нижеприведенных углеводов является более сильной С–Н-кислотой, циклопропан или кубан?



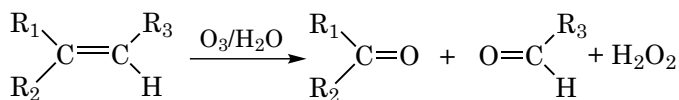
циклопропан C_3H_6



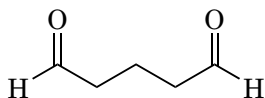
кубан C_8H_8

4. При электролизе водного раствора хлорида натрия с добавкой иода в электролизере с угольными электродами и разделенным катодным и анодным пространством наблюдается обесцвечивание раствора как у катода, так и у анода. Если раствор предварительно подкислить, то в течение длительного времени не наблюдается обесцвечивания у катода, а если же в раствор хлорида натрия добавить иод, растворенный в растворе иодида калия, то окраска иода длительное время сохраняется у анода, а потом исчезает. Объясните описанные явления.

5. Структуры натурального каучука и гуттаперчи (эти полимерные молекулы являются геометрическими изомерами) были установлены методом озонлиза, протекающего по схеме:



Если в молекуле содержится несколько кратных связей, каждая из них реагирует подобным образом. Какое соединение взято для озонлиза, если основным продуктом явилось дикарбонильное соединение структуры



6. В раствор 1,3,3-трифенилпропена-1 в дейтероэтаноле (C_2H_5OD) добавили небольшое количество этилата натрия. По прошествии некоторого времени углеводород выделили и подвергли мягкому окислению. Оказалось, что три из четырех полученных при этом карбонильных соединений содержат дейтерий. Объясните этот факт.

Какие вещества и в каком соотношении будут присутствовать в содержащем этилат натрия спиртовом растворе 5-метилциклопентади-

ена-1,3? Какие факторы влияют на это соотношение? Приведите Ваши рассуждения.

7. В 6-м издании «Основ химии» Д.И. Менделеев сообщает читателям о только что открытом газе с необычными свойствами:

«К числу давно и хорошо известных основных начал воздуха ныне, благодаря замечательному исследованию, сделанному летом 1894 г. ..., должно причислить содержание в воздухе недейтельного – как азот – газа, который открыт благодаря наблюдениям ... за плотностью азота. Газ этот донныне определялся вместе с азотом, потому что ни с водородом в эвдиометрах, ни с медью в весовом способе определения состава воздуха – он не соединяется, а потому остается вместе с азотом. Отделен он от азота на основании того, что магний при накаливании поглощает азот, а этот газ остается непоглощенным и, оказываясь, имеющим плотность почти в полтора раза большую, чем азот (не полимер ли это N_3 ?)... Что это за газ, какой его состав и свойства, в какие он вступает соединения и как его назвать – еще ничего не известно, потому что самое открытие его только что произведено».

Назовите газ, о котором идет речь. Кем и как было доказано, что он содержит новый элемент? Назовите аналоги этого газа и приведите уравнения реакций, характеризующие их свойства.

8. Д.И. Менделеев в «Основах химии» пишет: «... уран считался трехатомным, $U = 120$, но в этом виде не отвечал периодическому закону. Я предложил удвоить его вес атома $U = 240$ ». (Примечание: «трехатомный» значит «трехвалентный»). В чем заключались затруднения химиков в определении атомной массы урана и почему Менделеев предложил ее удвоить? Как и почему менялось положение урана в периодической системе?

9. В «Основах химии» Д.И. Менделеева описан следующий эксперимент: «Если взрывать смесь 2 объемов гремучего газа в 1 объема воздуха, то 1/10 часть воздуха превращается в азотную кислоту... Если же воздуха взять много, например, на 2 объема гремучего газа 4 объема воздуха, то... весь воздух после взрыва остается в первоначальном объеме и азотная кислота не образуется». Рассмотрите следующие вопросы:

а) Какова химическая сущность описанного процесса? Приведите суммарное уравнение реакций.

б) Почему при увеличении количества воздуха азотная кислота не образуется?

в) Какова массовая доля (%) азотной кислоты в получившемся растворе, если считать, что жидкие продукты реакций полностью конденсировались?

г) Как изменится давление газов после окончания процесса и приведения температуры к исходной, если опыт проводить в закрытом сосуде?

10. В 1900 году немецкий ученый Гомберг реакцией трифенилметилхлорида с цинком получил бесцветное вещество, при исследовании которого Шмидлином был обнаружен интересный эффект. Желтая окраска раствора этого вещества в бензоле исчезала при энергичном встряхивании на воздухе, однако после окончания встряхивания через некоторое время появлялась вновь. Такие изменения можно было наблюдать несколько раз подряд. Как, по-вашему, можно объяснить это явление?

11. Первая информация об использовании дихлормоноксида для хлорирования органических соединений появилась в 1982 г. Авторы сообщения осуществили следующие превращения:

Два изомера А и Б состава $C_8H_{10}O_3S$, устойчивые к действию холодного раствора перманганата калия и бромной воды, и способные прореагировать с одним эквивалентом щелочи, ввели в реакцию с избытком раствора дихлормоноксида в тетрахлорметане. При этом оказалось, что вещество А реагирует с ним одинаково быстро как в темноте, так и на свету, образуя единственный продукт В состава $C_8H_7O_3Cl_3S$. Единственный продукт такого же состава Г образуется из Б, причем реакция ускоряется под действием света и тормозится при добавлении иода.

Объясните результаты экспериментов. Определите строение А, Б, В, Г. Известно, что Г способно прореагировать с 5 эквивалентами едкого натра, в отличие от В, которое связывает лишь один моль щелочи.

12. Изучают состав так называемой соли Шевреля. Осадок этой соли выпадает при взаимодействии водных растворов: сульфата меди (II) и большого избытка сульфита натрия.

Длительное выдерживание 3,867 г этого вещества X в эксикаторе над оксидом фосфора (V) приводит к уменьшению массы X на 9,3%.

Если 3,867 г вещества X растворить в 25%-ном водном аммиаке и пропустить через полученный темно-синий раствор избыток ацетиленна, то образуется 1,51 г кирпично-красного осадка, содержащего 84,15% меди и раствор, который после подкисления соляной кислотой не дает осадка с раствором хлорида бария. При нагревании 3,867 г

соли X с избытком концентрированной серной кислоты происходит полное растворение соли X и выделяется 0,672 л (н.у.) индивидуального газа, обесцвечивающего раствор перманганата калия. Из раствора, полученного после обработки соли X серной кислотой, можно выделить 7,5 г медного купороса. Нагревание 3,867 г соли X в токе водорода приводит к образованию 0,72 г воды.

Установите формулу соли Шевреля (X), назовите её и напишите уравнения проведенных реакций.

13. Метилловый эфир кислоты, образованной элементом X, в электрической дуге при низких температурах образует углерод и твердое вещество A состава X_4C , применяемое для поглощения нейтронов в ядерных реакторах.

Эта реакция, опубликованная учеными Института органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН в конце 2013 г., представляет собой альтернативный способ получения A; обычно же A получают нагреванием оксида элемента X с углеродом при 2000°C.

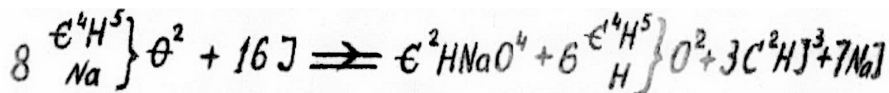
Кристаллы A имеют состав $X_{12}[C_3]$, жаростойки, плавятся при 2450°C, имеют высокую твердость, химически весьма инертны.

Исходный метилловый эфир кислоты образуется нагреванием этой кислоты с 3 моль метанола в присутствии серной кислоты, это – качественная реакция на элемент X, поскольку при поджигании эфир горит характерным ярко-зеленым пламенем. Устойчив к окислителям.

Определите, какие вещества упомянуты в условии задачи.

14. Как понять, что имел в виду А.М.Бутлеров, публикуя свои опыты по органическому синтезу, если к тому моменту представления об атомных массах и химической связи были на зачаточном уровне? Правильно: переформулировать его публикацию в вид олимпиадной задачи (олимпиада, естественно, проходила в Казани) и дать для расшифровки школьникам, а лучшее объяснение принять как основу:

В одной из своих работ, опубликованных в 1858 г., А.М.Бутлеров приводит следующее химическое уравнение (приводится запись 1858 года с обозначениями, применявшимися в то время):



О какой реакции идет речь в статье А.М.Бутлерова? Напишите уравнение этой реакции, используя современный способ изображения химических формул, если известно, что:

1) одно из полученных в реакции веществ дает реакцию серебряного зеркала;

2) одно из полученных веществ при действии избытка раствора едкого натра превращается в другое, также имеющееся в уравнении реакции;

3) два из образовавшихся веществ при действии концентрированной серной кислоты выделяют разные горючие газы с одинаковой плотностью.

Как, по вашему мнению, проходит описанная реакция и какое практическое применение она находит в лаборатории?

15. При выдерживании раствора 2,4,6-тринитроанизола $C_6H_2(NO_2)_3OCH_3$ в этаноле и 2,4,6-тринитрофенетола $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_5$ в метаноле в присутствии каталитических количеств соответствующих алкоголятов образуются смеси одинакового качественного, но разного количественного состава. При изучении механизма этих процессов было экспериментально показано, что в обоих случаях образуется одно и то же промежуточное соединение. Предложите возможный вариант структуры этого соединения и механизма реакций. Каковы отличия в количестве веществ в исходных растворах?

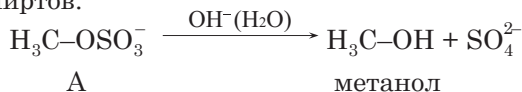
16. При сжигании 1 л бутана (н.у.) в избытке кислорода выделяется 128,5 кДж, а при сгорании 1 г циклогексана в тех же условиях выделяется 47,1 кДж.

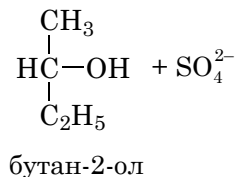
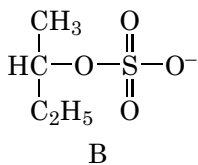
1. Вычислите средние энергии связей C–C и C–H, если теплоты образования H_2O и CO_2 равны, соответственно, 286 кДж/моль и 394 кДж/моль, а энергии атомизации графита и водорода составляют 715 кДж/моль и 436 кДж/моль, соответственно (тепловые эффекты приведены для стандартной температуры 25°C, первоначальный объем бутана измерен при нормальных условиях)

2. Объясните, почему по этим данным можно вычислить только примерные средние значения энергии разрыва и образования связей.

3. Применимы ли полученные Вами значения для циклопропана и циклобутана? Ответ мотивируйте.

17. Выяснение механизма химической реакции до сих пор остается достаточно трудной задачей. Как пример, А и В реагируют с разбавленным раствором гидроксида натрия с образованием соответствующих спиртов:





Математическое выражение для скорости реакции имеет вид:

для А:
$$v = k \cdot C_A \cdot C_{\text{OH}^-}$$

а для реакции В скорость подчиняется уравнению:

$$v = k \cdot C_B$$

1) Предложите механизм для реакции А, который бы согласовывался с приведенным кинетическим уравнением.

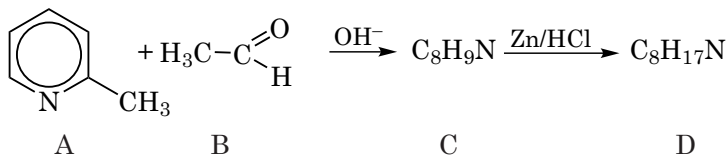
2) Предложите механизм для реакции В, который также согласовывался бы с приведенным выражением для скорости реакции.

3) При реакции В наблюдается обращение конфигурации (исходного оптически активного вещества).

Попытайтесь привести в соответствие видимое противоречие приведенного уравнения реакции, выражения для скорости реакции и стереоспецифичности превращения на некоторой механистической (упрощенной) модели.

4) Сравните реакционную способность А и В.

18. В 1886 году Ладенбургу удалось осуществить по следующей схеме встречный синтез алкалоида кониина как доказательство его строения:



1. Приведите систематические и тривиальные названия веществ А и В.

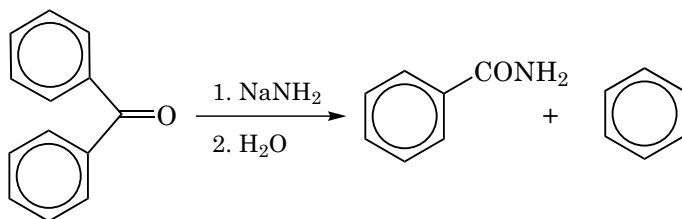
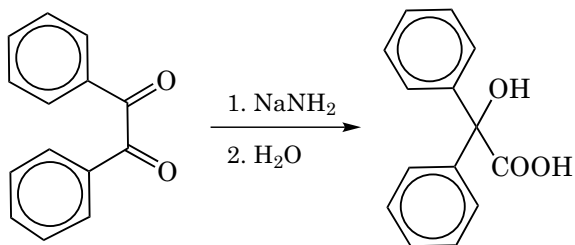
2. Изобразите структурную формулу вещества С.

3. На основании структурной формулы С и молекулярной формулы D выведите структурную формулу D.

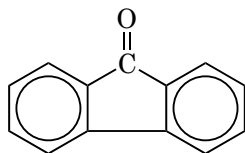
4. Сколько может существовать стереоизомеров у вещества D?

19. Известно, что карбонильные соединения I и II при кипячении в ароматических растворителях с амидом натрия с последующей обра-

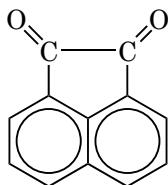
боткой избытком воды образуют продукты исключительно в соответствии со схемами:



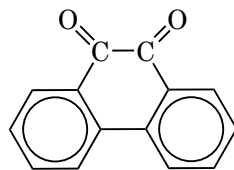
Предположите, какие продукты образуются в тех же условиях из флуоренона III, аценафтадиона IV, и фенантренхинона V:



III



IV



V

Подтвердите свои предположения рассуждениями.

20. Водно-спиртовой раствор трихлорида родия RhCl_3 , имеющий малиновую окраску, нагревали с избытком ацетата натрия. После охлаждения образовавшегося раствора выпали темно-зеленые кристаллы соединения X, устойчивого на воздухе. Анализ X показал наличие родия: 43,07%, углерода: 20,10%, водорода: 3,37% и кислорода. Соединение диамагнитно, водный раствор не проводит электрического тока. При действии аммиака на X образуется соединение розового цвета, которое содержит 5,88% азота. Нагревание кристаллов X с избытком хлоруксусной кислоты приводит к образованию соединения, содержащего 11,51% хлора.

Вещество X было впервые получено описанным способом в лаборатории И.И. Черняева в 1960 г. и явилось родоначальником целого класса соединений.

Обсудите возможные структуры X. Выберите из них ту, которая, на ваш взгляд, в наибольшей степени согласуется с приведенными фактами. Обоснуйте каждый этап ваших рассуждений.

21. Спектроскопия протонного магнитного резонанса (^1H -ЯМР, или ПМР) – одно из наиболее мощных средств исследования строения органических соединений. В спектре ПМР каждому виду структурно эквивалентных атомов водорода в молекуле изучаемого соединения соответствует свой пик (сигнал). Интенсивность пика в спектре пропорциональна числу атомов водорода данного вида в молекуле. Например, в спектре ПМР этанола имеется три сигнала с соотношением интенсивности 3 : 2 : 1. В спектре N,N-диметилформамида, снятом при 80°C , наблюдаются сигналы от двух видов атомов водорода, а при -70°C – от трех видов атомов. Объясните это различие. Каково соотношение интенсивностей пиков в спектрах N,N-диметилформамида, снятых при -70°C и при 80°C ? Как объяснить, что в спектре N-метилформамида наблюдаются сигналы шести видов атомов водорода?

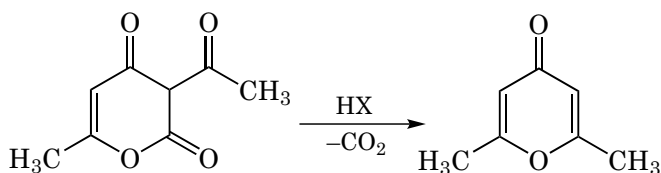
22. Свежеприготовленный водно-спиртовой раствор одного из изомеров 2-хлор-2-метилбутановой кислоты с массовой долей 10% вращает плоскость поляризованного света на $+5^\circ$. Через некоторое время угол вращения составил $+3^\circ$, а на осаждение хлорид-ионов из 5 мл раствора потребовалось 2,07 мл раствора нитрата серебра с массовой долей 10%. Известно, что раствор продукта реакции (2-гидрокси-2-метилбутановая кислота) той же конфигурации, что и исходное вещество, с массовой долей 10% имеет угол вращения $+2,5^\circ$. (Плотности всех растворов принять за единицу.) Объясните изменение угла вращения плоскости поляризованного света в ходе реакции. Рассчитайте степень протекания реакции. Что можно сказать о механизме данной реакции? Рассчитайте угол вращения плоскости поляризованного света по окончании реакции, используя принцип аддитивности.

23. Образование 2,2-диметилпентана происходит при пропускании пропена через смесь изобутана с концентрированной серной кислотой при низкой температуре. Тот же изомер образуется также и при введении бромоводорода, разбавленного сухим воздухом, в смесь тех же углеводородов, если реакционную смесь облучают интенсивным источником ультрафиолетового излучения.

Предложите механизм реакций, объясняющий образование 2,2-диметилпентана в указанных условиях.

Почему во втором случае выход названного изомера гептана оказывается ниже, чем в первом?

24. Дегидрацетовая кислота, соединение с ярко выраженными фунгицидными свойствами, под действием концентрированных галоидоводородных кислот превращается в диметилпирон, также являющийся биологически активным веществом:



Как протекает эта реакция? Почему исходное вещество называется кислотой? Почему диметилпирон вступает в реакцию с кислотами с образованием устойчивых солей, и не способен образовывать гидразоны под действием замещенных гидразинов (например, 2,4-динитрофенилгидразина)?

25. В производстве интегральных микросхем используется следующий способ получения пленок сверхчистого германия: подложку и образец германия располагают в противоположных концах запаянной стеклянной трубки, туда же помещают несколько кристаллов иода. Трубку вакуумируют, затем нагревают так, чтобы температура изменялась по ее длине от 300 °С (в той части, где находится германий) до 250 °С (в конце с подложкой). После определенного времени термостатирования всю трубку нагревают до 600 °С и откачивают пары иода. В результате операции на подложке получается пленка германия заданной толщины, часть германия остается на стенках трубки. На каких химических реакциях и равновесиях основан описанный способ? Каковы будут максимально возможные потери германия, если пары из трубки откачать: а) при 300 °С; б) при 250 °С? Исходная масса германия – 1,450 г; иода – 0,063 г.

26. На планете Θ средняя температура составляет –60 °С, самая распространенная жидкость на ней – аммиак. На ее спутнике Ω средняя температура –100 °С, там наиболее распространенным жидким веществом является хлороводород.

Напишите схемы самоионизации жидкого аммиака и жидкого хлороводорода.

Приведите примеры веществ, растворы которых являются кислотами и щелочами а) на планете Θ ; б) на планете Ω .

Напишите пример реакции нейтрализации, которая может протекать: а) на Θ ; б) на Ω . Укажите вещество, которое является солью в каждом случае.

Вода, участвуя в жизненном цикле земных организмов, является и одним из продуктов окисления органических веществ. Что могло бы выступить в качестве окислителя – участника органической реакции а) на Θ ; б) на Ω ?

27. Гидролиз оптически активного 2-хлор-3-фенилбутана в щелочной среде приводит к оптически неактивному, полностью рацемическому продукту. Если учесть, что исходное вещество было единственной структурой, а не смесью стереоизомеров, то эта полная рацемизация является «аномальной».

а) Какое количество стереоизомеров имеет 2-хлор-3-фенилбутан?

б) Напишите уравнение реакции гидролиза.

в) В чем состоит «аномальность» полной рацемизации продукта реакции?

г) Предложите механизм, объясняющий появление этой «аномалии».

Легендарная задача Международных олимпиад, которую полностью решили всего 11 человек. При этом задача не требует ничего сверх школьной программы даже по геометрии, а уж по химии точно.

28. Периодическая система элементов в нашем трехмерном мире базируется на четырех квантовых числах, описывающих пространственное распределение электронов вокруг ядра атома (корни уравнения волновой функции):

$$\begin{array}{ll} n = 1, 2, 3, \dots; & l = 0, 1, \dots, n-1; \\ m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l; & m_s = \pm 1/2. \end{array}$$

Представим себе некоторую страну «Плосколандию» – двумерный мир, где периодическая система элементов основана только на трех квантовых числах:

$$\begin{array}{ll} n = 1, 2, 3, \dots; & m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \pm(n-1); \\ & m_s = \pm 1/2. \end{array}$$

Таким образом, в двумерном мире m объединяет функции l и m_l трехмерного мира, т.е. характеризует s, p, d, \dots орбитали, соответствующие значениям числа m . Основные физические и химические зако-

ны трехмерного мира претерпевают значительные изменения при применении их к миру «Плосколандии».

а) Изобразите по аналогии с обычной формой четыре первых периода «плосколандской» периодической системы элементов. При этом в клетке, которую должен занимать химический элемент, укажите его атомный номер (вместо символа элемента) и электронную конфигурацию его атома.

б) Какие правила в «Плосколандии» соответствуют правилам октета и 18-электронной оболочки в трехмерном мире?

в) Для каждого из элементов «Плосколандии» предложите аналог с $n \leq 3$ и напишите химический символ элемента из нашего трехмерного мира. На основе этой химической и физической аналогии предскажите, какие из простых веществ, образованных из элементов двумерной системы, будут твердыми, жидкими и газообразными (при нормальных условиях).

г) Покажите графически тенденцию изменения первых потенциалов ионизации атомов элементов «плосколандской» периодической системы с $n = 2$. Покажите графически, как возрастает электроотрицательность элементов в «плосколандской» периодической системе.

д) Постройте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей нейтральных гомоядерных двухатомных молекул элементов с $n = 2$. Какие из этих молекул стабильны в «Плосколандии»?

е) Рассмотрите простые бинарные соединения элементов ($n = 2$) с самым легким элементом ($z = 1$); напишите их структуры по Льюису, предскажите их геометрическую форму и предложите для них аналоги из трехмерного мира.

ж) Изобразите гибридные атомные орбитали для элементов с $n = 2$ и укажите тип гибридизации. Какой элемент будет основой для органической химии в «Плосколандии» (укажите атомный номер)? Найдите «плосколандские» аналоги для этана, этилена и циклогексана. Какие типы циклических ароматических соединений возможны в «Плосколандии»?

29. Кетон (I) $C_6H_{12}O$ при действии различных восстановителей превращается в спирт (II) $C_6H_{14}O$. Спирт (II) при нагревании с водным раствором серной кислоты дает углеводород (III) C_6H_{12} , причем в молекуле (III) все атомы водорода эквивалентны. При пропускании паров (II) с небольшой примесью аммиака над нагретым оксидом алюминия получается единственный углеводород (IV) C_6H_{12} . Вещество (III) на холоду присоединяет одну молекулу брома с образованием вещества (V) $C_6H_{10}Br_2$. Вещество (V) при нагревании до $100^\circ C$ с ацетатом калия в уксусной кислоте дает углеводород (VI) C_6H_{10} . Вещество

(VI) присоединяет одну молекулу брома на холоду с образованием трех изомеров вещества (VII) $C_6H_{10}Br_2$, не учитывая оптических.

Вещество (IV) также присоединяет на холоду одну молекулу брома с образованием дибромиды (VIII) $C_6H_{12}Br_2$, который при нагревании с твердым KOH в присутствии следов этанола сначала до $150^\circ C$, а затем до $230^\circ C$ дает углеводород (IX) C_6H_{10} . Углеводород (IX) при нагревании с мелкоизмельченным натрием в эфире образует производное C_6H_9Na , а при нагревании с разбавленным водным раствором серной кислоты в присутствии каталитических количеств сульфата ртути (II) превращается в исходный кетон (I).

а) Приведите структурные формулы веществ (I)–(IX) и их названия, отвечающие современным правилам химической номенклатуры.

б) С помощью каких реагентов и в каких условиях обычно проводят превращение вещества (I) в вещество (II)?

в) Может ли вещество (II) иметь оптические изомеры? Какой продукт образуется при осуществлении предложенной Вами схемы превращения (I) в (II)?

г) Предложите механизм превращения (II) под действием серной кислоты в (III). Объясните превращение (II) в (IV) на оксиде алюминия. Зачем в этой реакции необходимо присутствие аммиака?

д) Почему превращение (V) в (VI) протекает в мягких условиях, а превращение (VIII) в (IX) требует жестких условий и отчетливо протекает в две стадии? Зачем в последнем случае необходимо присутствие следов этанола?

е) Объясните причины образования трех изомеров при реакции (VI) с одной молекулой брома.

30. Окисление одного и того же непредельного углеводорода под действием различных окислителей приводит к различным продуктам. Так, при пропускании этилена через нейтральный водный раствор перманганата калия образуется соединение А состава $C_2H_6O_2$.

Те же вещества при взаимодействии в подкисленном серной кислотой растворе при нагревании дают диоксид углерода и воду.

Взаимодействие молекулярного кислорода с этиленом при поджигании смеси также дает диоксид углерода и воду, однако пропускание той же смеси над нагретым серебряным катализатором дает соединение В состава C_2H_4O , не дающее реакции серебряного зеркала, а при действии воды в присутствии кислоты превращающееся в соединение А.

Если ту же самую смесь подвергнуть действию палладиевого катализатора, то образуется соединение С состава C_2H_4O , дающее реакцию серебряного зеркала и не превращающееся при действии воды в А.

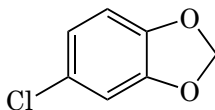
Аллотропное видоизменение кислорода – озон с этиленом образует соединение X состава $C_2H_4O_3$, которое при действии воды превращается в эквимольную смесь муравьиной кислоты и формальдегида, а при реакции с водным раствором сульфита натрия дает формальдегид и сульфат натрия.

Изобразите структурные формулы соединений А, В и С.

Напишите полные молекулярные уравнения описанных в задаче превращений.

Установите строение углеводорода Y, устойчивого к действию как нейтрального, так и подкисленного растворов перманганата калия, если известно, что в качестве единственного органического продукта при последовательной обработке Y озоном и водным раствором сульфита натрия является вещество состава $C_2H_2O_2$.

31. 4-Хлорбензодиоксол



способен вступать в реакцию с сухим метилмагниййодидом. Обработка продуктов этой реакции водой приводит к образованию смеси двух изомерных веществ, содержащих хлор. Нагревая эту смесь с избытком концентрированной иодоводородной кислоты, удается выделить только 1,2-диокси-4-хлорбензол и жидкость, содержащую 15,38% углерода, 3,21% водорода и иод.

- Каков состав реакционной массы до обработки водой?
- Установите строение изомерных веществ, полученных из 4-хлорбензодиоксиола после обработки водой;
- Напишите уравнения упомянутых химических реакций.

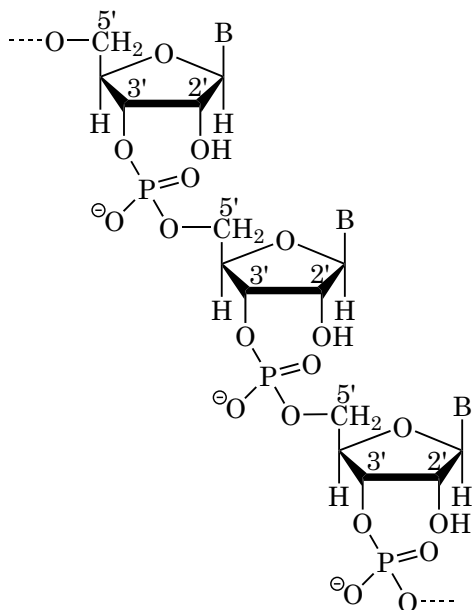
32. При исследовании белков часто применяют реагенты, селективно присоединяющиеся к одной или нескольким аминокислотам, входящим в состав белковой цепи. Одним из таких реагентов-модификаторов является ацетилацетон (пентадион-2,4). Он присоединяется к основным аминокислотам аргинину ($C_6H_{14}N_4O_2$) и лизину ($C_6H_{14}N_2O_2$). Если по окончании этой реакции в раствор добавляют избыток гидроксилamina, удается обнаружить продукт присоединения реагента только к одной из этих аминокислот.

- Напишите структурные формулы аргинина и лизина.
- Как присоединяется реагент к аргинину и лизину?
- Который из продуктов присоединения реагента устойчив к действию гидроксилamina и почему?

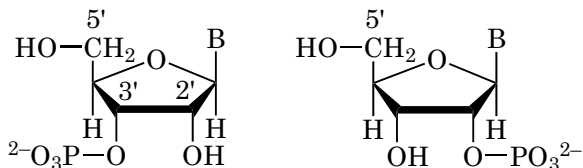
г) Как реагирует с гидроксиламином второй продукт присоединения реагента?

д) С какой целью при исследовании белков применяют реагенты-модификаторы?

33. Такова структура цепи биополимера – рибонуклеиновой кислоты (РНК):



Биополимер дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) отличается от РНК только отсутствием OH -групп в 2'-положениях во всех звеньях цепи. Как видно из рисунка, эти вещества представляют собой полимерные диэфиры фосфорной кислоты. Расщепление цепи РНК в щелочной среде (щелочной гидролиз) протекает легко и приводит к образованию смеси равных количеств следующих веществ:



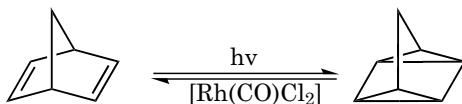
ДНК в щелочной среде не гидролизуется.

а) Предложите механизм щелочного гидролиза РНК, объясняющий образование смеси продуктов.

б) Объясните причину значительно большей устойчивости ДНК к щелочному гидролизу.

в) Какое строение имеют заместители, обозначенные на рисунках символом «В»?

34. Непредельный углеводород норборнадиен при освещении изомеризуется в предельный углеводород квадрициклан, а при действии катализатора протекает обратная реакция:



Эта реакция может быть использована в фотохимических аккумуляторах солнечной энергии.

При полном сгорании 1,00 г норборнадиена и квадрициклана выделяется соответственно 39,8 и 41,9 кДж теплоты.

1) Напишите уравнения реакций сгорания.

2) Определите мольные теплоты образования данных углеводородов, если теплоты образования углекислого газа и воды равны 393,5 и 285,8 кДж/моль соответственно.

3) Какова минимальная длина волны света, который может вызвать превращение норборнадиена в квадрициклан?

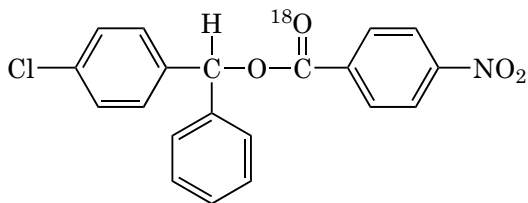
Постоянная Планка $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, скорость света $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

35. Теоретические представления о механизмах нуклеофильного замещения были разработаны в 20-х годах прошлого столетия англичанином Ингольдом. Однако уже в середине столетия более тщательные исследования показали, что классические механизмы S_N1 и S_N2 являются скорее исключениями, чем правилами. Вот некоторые из полученных тогда результатов:

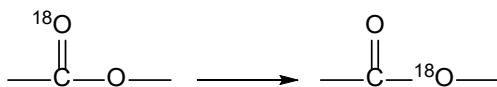


Такое равновесие устанавливается, например, в ацетоне. Причем обмен хлора на меченый изотоп не наблюдается, если добавить к раствору LiCl^* .

II. Для соединения

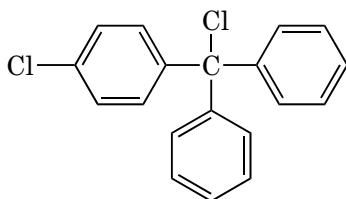


в растворителе ацетон-вода (9 : 1) были измерены скорости рацемизации (V_{rac}), гидролиза (V_{solv}) и эквilibрирования (переходов) метки (V_{eq}):



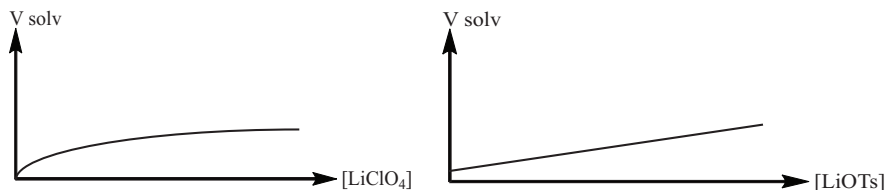
а также их зависимость от концентрации добавляемого азида натрия (нуклеофильный агент). При этом оказалось, что $V_{\text{eq}} > V_{\text{rac}} > V_{\text{solv}}$ и V_{eq} не зависит от концентрации N_3^- , а V_{rac} и V_{solv} уменьшаются при возрастании $[\text{N}_3^-]$.

III. Для раствора



в уксусной кислоте скорость рацемизации больше скорости сольволиза в 30 раз.

IV. Для скоростей сольволиза некоторых эфиров, например, *para*- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OTs}$ ($\text{Ts} = \textit{para}\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-}$), наблюдались следующие зависимости от концентрации добавленных солей лития:



Для описания этих фактов пришлось предположить, что RX (соединения, способные диссоциировать на ионы в растворе) находятся в равновесии не только со свободными сольватированными ионами R^+ и X^- , но также и с некоторыми другими частицами.

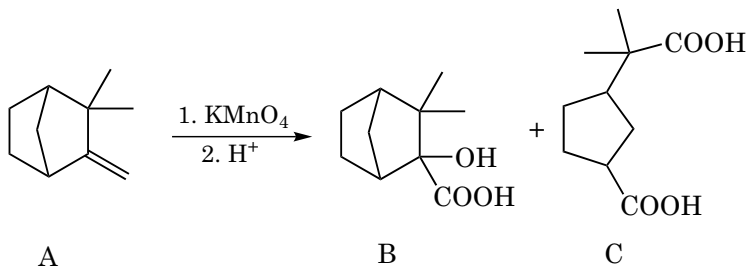
Вопросы:

- Что это могут быть за частицы?
- Опираясь на выдвинутое Вами предположение, объясните все приведенные выше экспериментальные факты.

36. Реакция опубликована в 2012 году:

При реакции диэтилового эфира малоновой (пропандиовой) кислоты с дибромэтаном в присутствии этилата натрия с последующим гидролизом и обработкой пероксидом водорода получается окислитель, превращающий соединения с двойной связью в диолы. Атомы водорода в этом окислителе химически эквивалентны (т. е. неразличимы в химических реакциях). О каком соединении идет речь?

38. При окислении углеводорода А водным раствором перманганата калия после разложения реакционной смеси выделены две кислоты В и С:



Проведение этой же реакции в присутствии сульфата магния приводит только к кислоте В.

Вопросы:

- Предложите механизм образования кислоты С.
- Объясните влияние сульфата магния на результат окисления.

37. Исследуется строение углеводорода Х. Масс-спектр его содержит молекулярный пик 130; в спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) при $100^\circ C$ обнаруживается только один сигнал протона ($\delta = 4,2$ м.д.), что означает равноценность всех водородных атомов, а при охлаждении структура спектра усложняется – появляются четыре раз-

личных группы сигналов: аллильные протоны, два винильных и циклопропановые. Вещество X термически устойчиво и легко возгоняется.

X получен кипячением циклооктатетраена с последующим УФ-облучением (вторым продуктом в этом синтезе является бензол, и больше никаких органических продуктов не образуется). При 350 °C из X образуется вещество Y, также имеющее в масс-спектре молекулярный пик 130, но ПМР которого содержит две группы пиков – около 6 м.д. и 2,5 м.д. При нагревании в присутствии платинового катализатора из Y получается Z, с молекулярным пиком 128 в масс-спектре, и только одной группой протонов около 7,5 м.д.

Опишите упомянутые выше вещества. Подумайте, почему X без охлаждения имеет эквивалентные атомы водорода?

38. В органической химии широкое применение находят вещества, меченные как стабильными, так и радиоактивными изотопами различных химических элементов, в особенности, водорода и углерода.

а) Введение изотопной метки в структуру насыщенного углеводорода может привести к возникновению асимметрического атома углерода и появлению оптической активности. Укажите структуры первых членов гомологического ряда алканов, приобретающих оптическую активность при мечении одним из доступных в практике изотопов (^2H , ^3H , ^{13}C , ^{14}C).

б) Укажите также структуры для мечения каждым сочетанием доступных изотопов,

в) Предложите способы синтеза монодейтеробензола, 1-дейтеро-4-трибензола и гексадейтеробензола в минимальное число стадий из подходящих исходных веществ.

39. При радикальной сополимеризации мономеров А и Б образуется статистический сополимер, состав которого зависит от соотношения количеств мономеров в смеси и их реакционной способности. В 1933 году Г. Штаудингер показал, что существуют мономерные пары, которые образуют сополимеры с правильным чередованием мономерных звеньев при любых составах смесей мономеров. Один из пары мономеров является сильным электроноакцептором (оксид серы (IV), малеиновый ангидрид), другой – электронодонором (олефины, диены и др.). Исследования, выполненные автором задачи В.Б. Голубевым методом ЭПР, показали, что в ходе процесса полимеризации такой пары наблюдается радикал только одного мономера. Явление чередующейся сополимеризации исчерпывающего объяснения до сих пор не имеет.

а) Предложите механизм, который мог бы объяснить образование чередующегося сополимера.

б) Напишите кинетическое уравнение, отвечающее предложенному механизму.

в) При каком составе смеси мономеров скорость сополимеризации максимальна? Ответ подтвердите расчетом.

г) Известны случаи, когда, в отличие от обычной радикальной полимеризации, скорость чередующейся сополимеризации с повышением температуры падает. Как это можно объяснить на основании вашей гипотезы?

40. Известно, что для некоторых комплексных соединений возможно существование нескольких стереоизомеров.

а) В каких случаях октаэдрические комплексы металла с шестью одноатомными монодентатными лигандами будут хиральными? Обсудите все возможные случаи, а для простейшего изобразите пространственное строение всех изомеров.

б) Как изменится ваш ответ на вопрос а), если лиганды могут быть многоатомными и бидентатными?

в) Могут ли быть хиральными квадратные комплексы с одноатомными монодентатными лигандами?

г) Как изменится ваш ответ на вопрос в), если лиганды могут быть многоатомными?

д) Изобразите пространственное строение всех возможных изомеров октаэдрического комплекса ML_3 , где М – ион металла, а L – бидентатный симметричный лиганд. В каком отношении эти изомеры относятся друг к другу?

е) Известно только два изомера соединения $Cr(en)_3^{3+}$ где en – этилендиамин. Обсудите, совпадает ли этот факт с вашими выводами?

ж) Предложите метод получения упомянутых в вопросе е) изомеров в чистом виде. Дайте объяснение предложенному способу.

з) Для октаэдрических комплексов $Zn(en)_3^{2+}$ и $Ni(en)_3^{2+}$ известен только один изомер. Как это согласуется с вашими выводами?

41. В результате изучения обмена веществ в организме получены следующие результаты:

а) Сахароза и крахмал расщепляются в организме человека до моносахаридов, однако ни тот, ни другой не усваиваются в толстом кишечнике. С чем это может быть связано?

б) Салициловая кислота (2-гидроксибензойная кислота) является активным лекарственным средством, эффективно действующим при желудочно-кишечных заболеваниях. Ее эфир с уксусной кислотой ис-

пользуется в медицинской практике под названием аспирин, а фениловый эфир – под названием салол. При болях в толстом кишечнике салол гораздо эффективнее аспирина. Почему?

Предложите механизм превращений в организме этих двух производных салициловой кислоты и выскажите предположения о том, в какой части желудочно-кишечного тракта они происходят, учитывая их эффективность при болях в толстом кишечнике.

в) Лекарственный препарат “Фосфагель-6” представляет собой тонкодисперсную взвесь фосфата алюминия и используется в качестве обволакивающего вещества при болях в толстом кишечнике. Предложите схему превращений в организме действующего начала препарата “Фосфагель-6”.

42. При исследовании некоторого гептапептида получены следующие результаты:

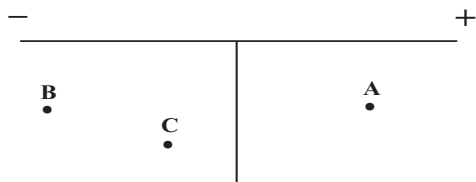
1) После полного его гидролиза обнаружены аминокислоты: валин, тирозин, лизин и глутаминовая кислота.

2) При pH 6,5 общий заряд гептапептида равен +2.

3) После отщепления N-концевой аминокислоты образовался гексапептид с общим зарядом +3 при pH 6,5.

4) Химотрипсин (фермент, расщепляющий пептидную связь после ароматической аминокислоты) расщепляет гептапептид на три фрагмента: трипептид А и два дипептида В и С.

5) При электрофорезе продуктов расщепления химотрипсином при pH 6,5 получена электрофореграмма вида:



Вопросы:

а) Сколько остатков глутаминовой кислоты и лизина входит в состав гептапептида?

б) Каков N-концевой остаток?

в) Сколько остатков тирозина и валина входит в состав гептапептида?

г) Каков общий заряд фрагментов А, В и С?

д) Каков аминокислотный состав каждого фрагмента?

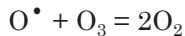
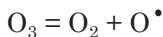
е) Какова первичная структура гептапептида?

ж) Может ли гептапептид образовать α -спираль при pH 6,5 и при pH 12?

Все ответы поясните.

Решения

1. Для определения механизма запишем возможные реакции протекающие при разложении O_3 :



Очевидно, что третья реакция не может иметь существенного влияния на процесс разложения, так как концентрация атомарного кислорода в смеси мала. Также логично предположить, что первая реакция равновесна, а вторая необратима. Запишем выражение для константы равновесия первой реакции:

$$K = [O_2] \cdot [O^\bullet] / [O_3].$$

Выразим отсюда концентрацию атомарного кислорода и подставим его в выражение для скорости второй реакции:

$$[O^\bullet] = K \cdot [O_3] / [O_2]$$

$$V_2 = k \cdot [O^\bullet][O_3]$$

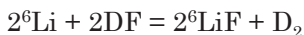
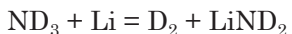
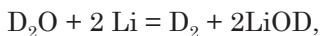
$$V_2 = k \cdot K \cdot [O_3]^2 / [O_2]$$

Полученное выражение аналогично данному в условии ($k' = k \cdot K$), поэтому вышеизложенный механизм следует считать правдоподобным.

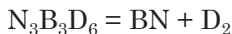
2. Какой-то не слишком большой выбор веществ с молекулярной массой 4 предоставляет таблица Менделеева: гелий, дейтерий, HT, где T – тритий; и все, собственно.

Попробуем смоделировать реакции, продуктом которых является – гелий и что-то с молекулярной массой 25: не очень получается; даже с таблицами Туровой ничего кроме десорбции гелия из нитрида бора не придумывается, но это, строго говоря, не является химической реакцией.

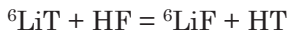
– с дейтерием получше; если принять, что с молекулярной массой 4 – дейтерий, то комбинаторикой вычисленные 25 могут быть LiOD, LiND₂ и LiF, но последний с изотопом лития-6:



И, по идее, должна существовать реакция дегидрирования боразола ($N_3B_3D_6$):



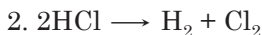
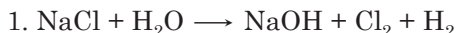
– НТ получают стандартно:



3. Очевидно, что в ряду этан–этилен–ацетилен поляризация связи С–Н возрастает при увеличении вклада s-орбитали атома углерода. Связь С–Н в этане образована из sp^3 -гибридной орбитали углерода, и она практически лишена кислотных свойств; в этилене – из sp^2 , в ацетилене – из sp -орбитали, и она уже явно кислая (т.к. электронная плотность смещается в сторону атома углерода).

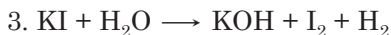
Как в кубане, так и в циклопропане все связи С–С из-за геометрических причин образованы чистыми p-орбиталями углерода. Связи С–Н в циклопропане образованы sp -гибридными орбиталями, а связи С–Н в кубане – чистыми s-орбиталями! Следовательно, кубан – более сильная кислота, чем циклопропан.

4. Электролиз:



а) см. выше

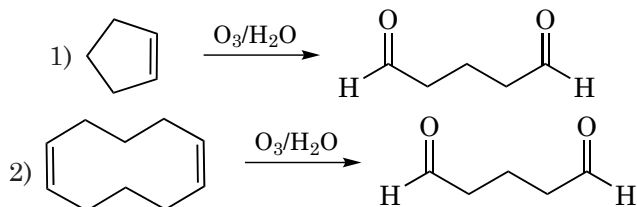
к) реакция не идет

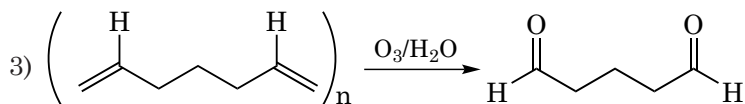


а) сохранение окраски;

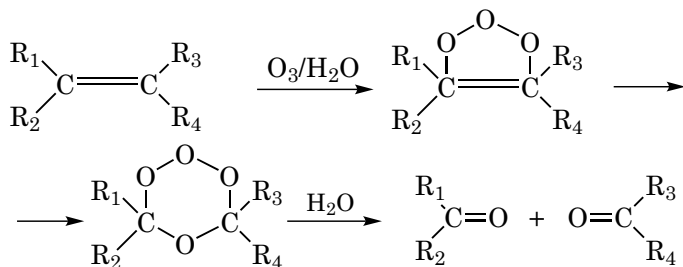
к) см. случай 1).

5. Возможны различные варианты:

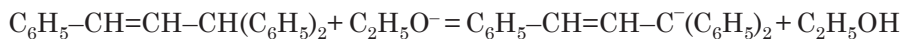




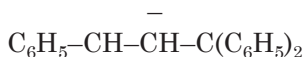
Механизм озонолиза:



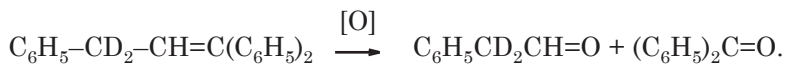
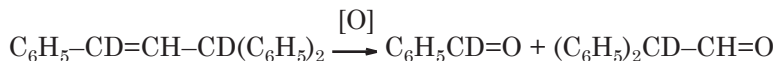
6. Трифенилпропен является слабой кислотой, в растворе устанавливается равновесие, приводящее к обмену протонов на дейтроны:



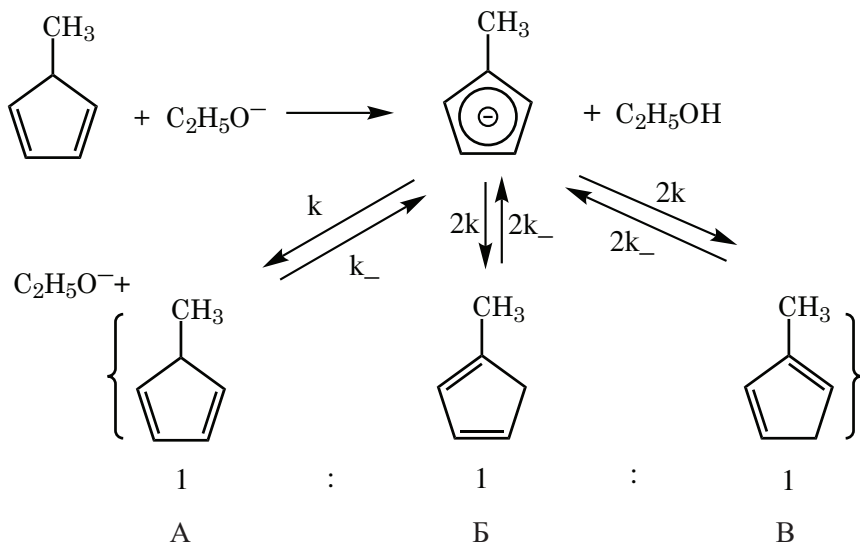
Вследствие делокализации отрицательного заряда в анионе:



при его протонировании возможно образование двух веществ: исходного 1,3,3- и изомерного ему 1,1,3-трифенилпропенов, дейтерированных в положение 1 и 3. Этим и объясняется образование четырех карбонильных соединений. В составе одного из них, бензофенона, дейтерия не будет.



Считая вероятным протонирование всех пяти углеродных атомов, участвующих в делокализации заряда в анионе 5-метилциклопентадиена, можно предсказать образование трех продуктов: 5-метил-, 1-метил- и 2-метилциклопентадиенов-1,3:



На их соотношение влияют два фактора:

1) равновероятность протонирования пяти атомов в анионе, т.е. одинаковая кислотность С–Н-связей трех изомеров метилциклопентадиена-1,3;

2) статический фактор.

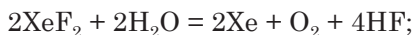
Принимая, что (1) выполняется, получим соотношение А : В : В = 1 : 1 : 1. Действительно, хотя вероятность образования Б или В из аниона вдвое больше, чем А (число эквивалентных атомов углерода, протонирование которых ведет к Б и В, вдвое выше, чем для А), но и вероятность диссоциации Б и В также вдвое выше, чем для А, поскольку они содержат по два эквивалентных кислых протона против одного в А.

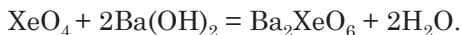
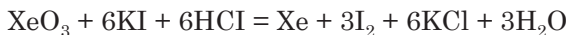
В реальной ситуации из-за несколько различающейся кислотности трех изомеров это соотношение будет слегка отличаться.

7. Д.И. Менделеев пишет от аргоне. Все инертные газы – гелий, неон, аргон, криптон, ксенон – идентифицированы не с помощью химических реакций, а методом спектрального анализа Дж. Рэлеем и У. Рамзаем.

Устойчивые соединения этих элементов получены в начале 60-х годов XX века для ксенона. Это фториды XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , оксиды XeO_3 , XeO_4 и их производные, например, оксофторид XeOF_4 .

Примеры реакций:

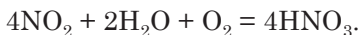
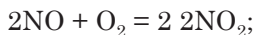
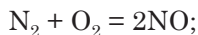
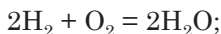




8. Трудность заключалась в том, что не были известны летучие соединения урана, с помощью которых по упругости паров можно было бы определить атомную массу, исходя из молекулярной массы соединения. Первоначально уран был помещен Менделеевым в третью группу (на основании неверно определенной атомной массы и валентности, принятой равной трем). Но физические (плотность металла) и химические (отсутствие амфотерности оксидов и гидроксидов) свойства не согласовывались с этим положением. Кроме того, при этом не было места для индия, свойства которого как раз полностью соответствовали его положению в третьей группе.

Удвоение атомной массы позволило перенести уран в шестую группу, причем первоначально это было сделано без дополнительных экспериментальных данных. В современном варианте таблицы уран помещен в семейство актиноидов, в соответствии с данными о заполнении электронных уровней, и, таким образом, формально он вновь вернулся в третью группу.

9. а) Энергия, выделяемая при сгорании гремучего газа, расходуется на поддержание эндотермической реакции и синтеза монооксида азота, который далее превращается в азотную кислоту:



Общая формула исходной смеси газов:

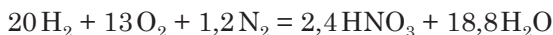


(Учитывая точность, с которой описан опыт, можно считать, что 1/5 часть воздуха – кислород, а 4/5 части – азот).

Так как в азотную кислоту превращается 1/10 часть азота, то состав реагирующей смеси газов:



а суммарное уравнение реакции:



Мы считали при этом, что слова о расходовании 1/10 части воздуха относятся только к азоту. Если считать, что кислорода воздуха, как и азота, расходуется 1/10 часть, возникает противоречие: азота в этом случае будет расходоваться не 1/10 часть, а ровно в 10 раз меньше.

б) Введение избытка балластного газа приводит к снижению температуры смеси до такого уровня, что оксид азота не образуется.

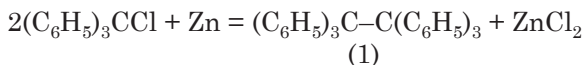
в) Определение массовой дата кислоты в растворе:

$$\frac{2,4 \cdot 6,3}{2,4 \cdot 63 + 18,8 \cdot 18} \cdot 100\% = 31\%$$

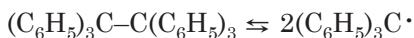
г) Определение давления в сосуде:

Начальной объем газовой смеси $20\text{H}_2 + 13\text{O}_2 + 12\text{N}_2$ примем за 45 частей. После реакции осталось $12 - 1,2 = 10,8$ частей азота. Давление в сосуде уменьшится в $45:10,8 = 4,2$ раза, без учета объема жидких продуктов и давления их паров.

10. Реакцией трифенилметилхлорида с цинком Гомберг пытался получить гексафенилэтан (1):



Описание свойств полученного соединения дало основание предположить, что в растворе оно диссоциирует с образованием трифенилметильных радикалов:



Впоследствии было экспериментально доказано, что эти радикалы действительно образуются, и что именно они придают раствору желтую окраску. Их повышенная устойчивость (а значит, и повышенная легкость образования) вызвана эффективной делокализацией неспаренного электрона за счет сопряжения р-орбитали центрального атома углерода с π-системами трех бензольных колец. Будучи весьма реакционноспособными, радикалы легко реагируют с кислородом воздуха с образованием бесцветного трифенилметилпероксида:

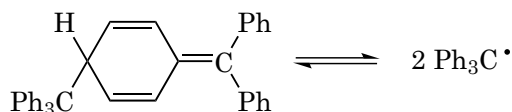


Этим объясняется обесцвечивание раствора при его встряхивании на воздухе. За счет увеличения поверхности раздела раствор-воздух скорость растворения кислорода и, соответственно, скорость реакции окисления возрастает, в результате чего концентрация медленно образующихся радикалов падает, и окраска пропадает.

Факт появления окраски после уменьшения скорости подачи кислорода означает, что диссоциация на радикалы идет медленнее, чем

их окисление при взбалтывании, но быстрее реакции их окисления, когда раствор находится в покое. В последнем случае в нем накапливаются радикалы, и раствор окрашивается. Эффект можно наблюдать несколько раз подряд до полного израсходования вещества (или кислорода).

Относительно недавно было установлено, что димер трифенилметильных радикалов представляет собой не гексафенилэтан, а соединение другого строения:



Найдено, что при 20 °С в бензоле $K_{\text{дисс}} = 2 \cdot 10^{-4}$, т.е. радикалов в равновесной смеси содержится немного. Гексафенилэтан при их димеризации не образуется потому, что в его молекулах пространственное напряжение было бы слишком велико.

11. Судя по отношению А и Б к бромной воде и к раствору KMnO_4 , они являются производными ароматического углеводорода.

Способность к реакции с 1 экв. щелочи означает, скорее всего, наличие кислотной функциональной группы SO_3H или ее производных, либо фенольной функции.

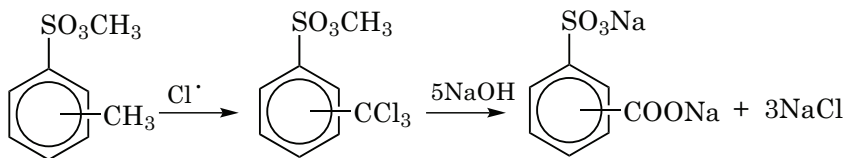
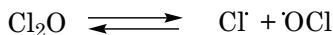
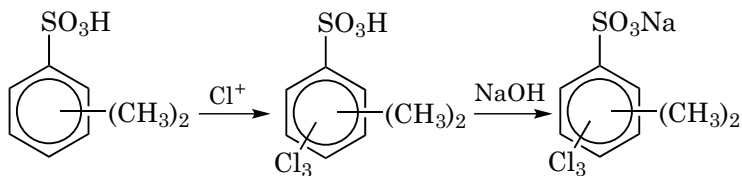
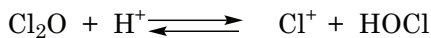
Продукты В и Г, очевидно, хлорпроизводные А и Б.

Чувствительность скорости реакции к свету и иоду – свидетельства радикального характера реакции замещения. Радикальное замещение возможно для алкилпроизводных ароматических углеводородов. Тот факт, что замещаются лишь 3 атома водорода, свидетельствует о том, что с ароматическим кольцом связана лишь одна метильная группа. Вторая может входить в состав SO_3CH_3 .

Другая возможность замещения атомов водорода – электрофильное замещение. Этот процесс должен идти в отсутствие радикалов, но в присутствии сильных электрофилов. Такие частицы могут получаться при протонировании Cl_2O сильной кислотой, например, группой SO_3H . С этим согласуется и число атомов хлора, входящих в ядро – это возможно, когда группа SO_3H свободна, а в ядре присутствуют еще два заместителя CH_3 .

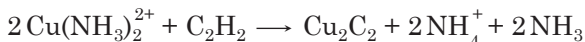
Действительно, если Г – трихлорметильное производное, оно способно реагировать с 5-моль щелочи (гидролиз до карбоксильной группы).

Относительное расположение заместителей в кольце может быть различным:

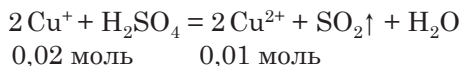


12. Полученный осадок соли Шевреля (X) может содержать медь, серу, кислород, водород и натрий. При выдерживании соли X над оксидом фосфора (V) произошло отщепление воды от X. Потеря массы $3,867 \cdot 0,093 = 0,3596 \approx 0,36$ г или $0,36 : 18 = 0,02$ моль (H_2O).

Вещество X (содержит медь в различных степенях окисления, т.к. аммиачный раствор интенсивно окрашен (соединения меди (II)) а при пропускании ацетилену выпадает ацетиленид меди (I):



В 3,867 г соли X содержится $1,51 \cdot 0,8415 = 1,27$ г (0,02 моль) меди (I). Реакция с концентрированной серной кислотой



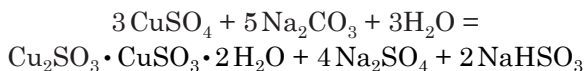
приводит к образованию 0,672 л SO_2 , из них только 0,01 моль (0,224 л) за счет окислительно-восстановительной реакции, следовательно, остальные 0,448 л образовались за счет реакции сульфита с кислотой: в навеске содержится 1,28 г связанного SO_2 .

Вся сера в X находится именно в виде связанного SO_2 (невозможность образования в данных условиях соединений серы в степени окисления ниже +4, отсутствие сульфата: реакция с раствором BaCl_2). Поскольку из раствора после обработки серной кислотой получено 7,5 г (0,03 моль) кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в соли X на 0,02 моль меди (I) приходится 0,01 моль меди (II). При прокаливании соли X в токе водорода получено 0,72 г воды, из них 0,36 г – за счет разложения кристаллогидрата (см. выше), следовательно, за счет восстано-

ления водородом получено 0,36 г воды, что соответствует 0,34 г (0,02 моль) кислорода в исходной навеске. По результатам количественных определений в соли X обнаружено 0,36 г H_2O + (0,02 · 63,54 = 1,27) г меди (I) + (0,01 · 63,54 = 0,6354) г меди (II) + 1,28 г SO_2 + 0,32 г кислорода = 3,8654 г,

что соответствует массе взятых для анализа проб.

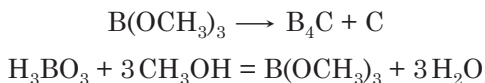
Мольные отношения $Cu(I) : Cu(II) : SO_2 : O : H_2O = 0,02 : 0,01 : 0,02 : 0,02 : 0,02$, или $2 : 1 : 2 : 2 : 2$. Состав соли Шевреля в виде суммы оксидов может быть передан формулой $Cu_2O \cdot CuO \cdot 2SO_2 \cdot 2H_2O$ – дигидрат сульфита меди (I) – меди (II). Соединение образовалось при реакции:



13. Поскольку явного ключа, указывающего на элемент X, нет, рассматриваем имеющиеся данные в комплексе.

Во-первых, карбид А жаростойкий, твердый, химически инертный. Сильно напоминает карборунд, но явно не содержит кремний. И X никак не может быть азотом, серой, галогенами (свойства карбида). Во-вторых, эфир образуется в стандартном эфирном синтезе, что позволяет исключить алюминий и др. амфотерные металлы. В-третьих, эфир устойчив к окислению, что исключает промежуточные степени окисления. И последнее – хоть и неявное, но указание на три водорода в кислоте.

Остается только бор:



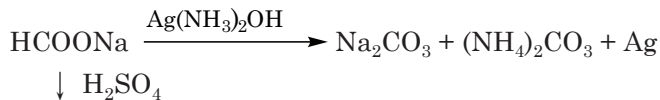
И последнее – на внимательность. В условии идет речь о поглощении нейтронов (кстати, еще один аргумент в пользу того, что X – легкий элемент). Те, кто что-то об этом читал, знают, что поглощает нейтроны карбид бора, обогащенный изотопом ^{10}B .

14. Приведенная А.М. Бутлеровым запись не соответствует современным символам и атомным массам реагирующих веществ. Если валентности и атомные массы для одновалентных элементов сохраняют те же значения (кроме молекулярной формы иода), то для символов углерода и кислорода они не совпадают с принятыми в настоящее время. Так, если соединение C^2HJ_3 может быть принято и в современной форме записи, то формулы веществ $\text{C}^2\text{HNa}\Theta^4$ и $\text{C}^4\text{H}^5\Theta^2\text{H}$ не согласуются с описанием их химических свойств: если предположить, что первое из них является кислым оксалатом натрия, то при действии на него серной кислоты выделится смесь $CO + CO_2$ ($M_{cp.} = 36$), а

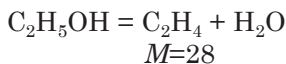
при отнятии воды от второго вещества не получится газ с той же молекулярной массой. Кроме того, ни одно из веществ в приведенной схеме не должно давать реакции серебряного зеркала или выделять водород при нагревании. Из химических данных следует, что в исследуемой реакции иод – окислитель, в результате реакции помимо прочих продуктов образовался иодоводород, который частично превратил второе реагирующее вещество в соответствующее гидроксильное производное (вероятно, спирт, т. к. кислоты иодом не окисляются). Продуктами окисления являются два вещества, напоминающие по свойствам формиат натрия и иодоформ (реакция серебряного зеркала и выделение водорода характерны для формиатов, кроме того, при действии серной кислоты формиат будет давать CO с $M=28$ г/моль, а такую же молярную массу имеет этилен, образующийся из этанола). Таким образом, если принять, что $\Theta^2 = C$, а $\Theta^2 = O$, то А.М. Бутлеровым описана реакция, протекающая при действии иода на этанол или этилат натрия в водном растворе:



Описанные превращения выражаются следующими схемами превращений:



$M=28$



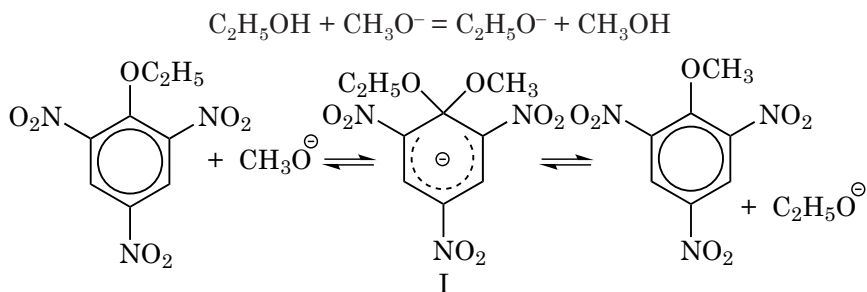
Реакция протекает ступенчато, включая стадии окисления этанола до ацетальдегида, иодирования уксусного альдегида до трииодуксусного и расщепление последнего на формиат и иодоформ.

Практически эта реакция находит применение для получения иодоформа (слабого антисептика), и может служить при структурных исследованиях для обнаружения и установления строения веществ, содержащих группировки $CH_3CH(OH)$ – (этанол, пропанол-2, алканолы-2) или CH_3CO – (ацетальдегид, ацетон, метилкетоны, например, ацетофенон $C_6H_5COCH_3$):



либо для синтеза кислот из метилкетонов.

15. Образование смесей одинакового состава означает, что реакция состоит в обратимом обмене группы $-\text{OC}_2\text{H}_5$ на группу $-\text{OCH}_3$. Катализ алкоголятами и образование одного и того же промежуточного продукта свидетельствуют в пользу промежуточного вещества I. Механизм реакции, очевидно, состоит в нуклеофильной атаке алкоксид-иона на атом углерода ароматического кольца, связанный с кислородом, в результате чего образуется ион I. Этот ион может распадаться либо на 2,4,6-тринитрофенетол и CH_3O^- , либо на 2,4,6-тринитроанизол и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$. Различное соотношение тринитрофенетола и тринитроанизола в двух растворителях обусловлено существованием системы равновесий:

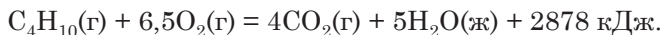


При большом избытке этанола первое равновесие смещено вправо, т. е. в растворе этилат-ионов больше, чем метилат-ионов, вследствие чего второе равновесие оказывается смещенным влево. В результате в этаноле будет выше содержание тринитрофенетола, а в метаноле – тринитроанизола.

16. Вычислим мольную энергию сгорания бутана

$$Q_1 = 128,5 \cdot 22,4 = 2878 \text{ кДж.}$$

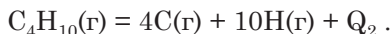
Из полученного значения энергии сгорания можно вычислить теплоту образования бутана. Бутан сгорает по уравнению:



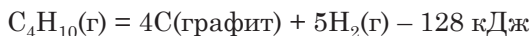
Теплота образования бутана $Q(\text{C}_4\text{H}_{10})$ может быть вычислена как разность между теплотами образования CO_2 и воды и общей теплотой сгорания (с учетом коэффициентов):

$$\begin{aligned} Q(\text{C}_4\text{H}_{10}) &= 4Q(\text{CO}_2) + 5Q(\text{H}_2\text{O}) - 2878 = \\ &= 4394 + 5286 - 2878 = 128 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Для расчета энергии разрыва С–Н и С–С связей в молекуле вещества можно воспользоваться значениями энергии, соответствующей полному распаду вещества на элементарные углерод и водород по уравнению:



Для расчета воспользуемся уравнениями, отражающими затраты энергий на распад моля бутана на графит и молекулярный водород, полное испарение (атомизацию) графита до атомарного углерода и диссоциацию молекул водорода на атомы:



$$\text{C}(\text{графит}) = \text{C}(\text{г}) - 715 \text{ кДж} \quad (1);$$

$$\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{H}(\text{г}) - 436 \text{ кДж} \quad (2).$$

Суммируя эти уравнения, получим:

$$Q_2 = 4 \cdot (-715) + 5 \cdot (-436) - 128 = -5168 \text{ кДж}.$$

Обозначим энергию разрыва связей углерод–углерод $Q(\text{C–C}) = x$ и энергию разрыва связей углерод–водород $Q(\text{C–H}) = y$.

В молекуле бутана происходит разрыв 3 связей С–С и 10 связей С–Н.

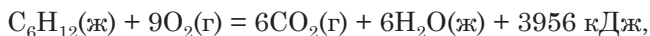
Отсюда получаем уравнение:

$$3x + 10y = -5168 \text{ (кДж)} \quad (\text{A}).$$

Теплота сгорания моля циклогексана ($M=84$):

$$Q_3 = 47,1 \cdot 84 = 3956 \text{ (кДж)}.$$

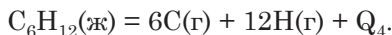
Исходя из уравнения сгорания циклогексана



вычислим теплоту образования циклогексана:

$$\begin{aligned} Q(\text{C}_6\text{H}_{12}) &= 6Q(\text{CO}_2) + 6Q(\text{H}_2\text{O}) - 3926 = \\ &= 6 \cdot 394 + 6 \cdot 286 - 3956 = 124 \text{ (кДж)}. \end{aligned}$$

Как и в случае бутана, вычислим теплоту атомизации циклогексана по уравнению



Комбинируя уравнения разложения циклогексана:

$$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ж}) = 6\text{C}(\text{графит}) + 6\text{H}_2(\text{г}) - 124$$

с уравнениями (1) и (2), получаем:

$$Q_4 = 6 \cdot (-715) + 6 \cdot (-436) - 124 = -7030 \text{ (кДж)}.$$

В молекуле циклогексана происходит разрыв 6 связей С–С и 12 связей С–Н. Отсюда следует второе алгебраическое уравнение:

$$6x + 12y = -7030 \text{ кДж} \quad (\text{В}).$$

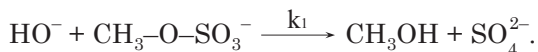
Решая систему алгебраических уравнений А и В, получаем:

$$x = (5Q_4 - 6Q_3)/12 = -345 \text{ кДж/моль} \quad (\text{энергия разрыва связей С–С}),$$

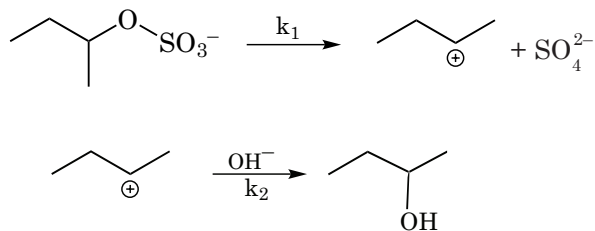
$$y = (2Q_3 - Q_4)/8 = -413 \text{ кДж/моль} \quad (\text{энергия разрыва связей С–Н}).$$

Вычисленные величины весьма приблизительны, так как расчет проведен в предположении, что энергии разрыва и образования любой С–С и С–Н связи в молекуле одинаковы. В то же время известно, что энергии разрыва С–Н связи при первичном, вторичном и третичном атомах углерода отличаются примерно на 10%. Кроме того, последующий отрыв атомов водорода от возникающих радикалов, например, переходы $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{C}$ будут сопровождаться разными энергетическими затратами на каждом из этапов процесса. Полученные средние значения энергий связей С–С и С–Н малоприменимы для циклопропановой и циклобутановой системы, так как в этих системах имеется сильное угловое и торсионное напряжение (заслоненность атомов водорода в плоской молекуле циклопропана), которые вызовут сильное искажение величин энергий связей.

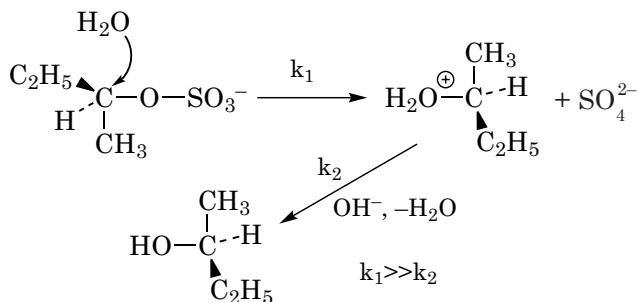
17. 1) Уравнение скорости реакции согласуется с механизмом S_N2 :



2) Уравнение скорости реакции согласуется с механизмом S_N1 :



3) При механизме S_N1 должна была бы наблюдаться рацемизация; но поскольку, тем не менее, наблюдается обращение конфигурации, следует, что реакция протекает по механизму S_N2 с участием в качестве нуклеофила молекул воды:



Поскольку растворитель находится в очень большом избытке, его концентрация остается почти неизменной и тем самым не проявляется в уравнении скорости реакции. Следовательно, речь идет о реакции псевдо-первого порядка:

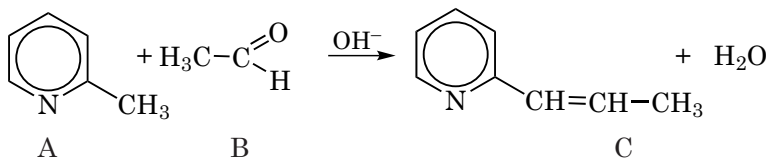
$$r = k \cdot c_{\text{B}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \approx k \cdot c_{\text{B}}$$

4) Поскольку В реагирует уже со столь слабым нуклеофилом, как вода, его реакционная способность выше, чем соединения А.

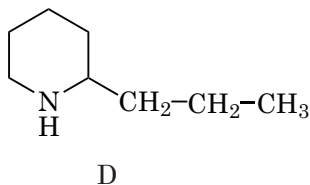
18. 1. А: 2-метилпиридин (α -пиколин)

В: Этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид)

2. Из сравнения суммарных формул А, В и С следует, что при реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ отщепляется 1 моль воды. Поэтому в данном случае речь идет об альдольно-кетоновой конденсации, катализируемой основанием, а для С следует структура:

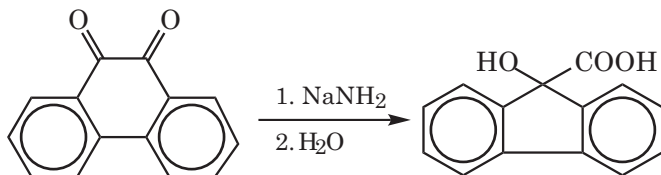
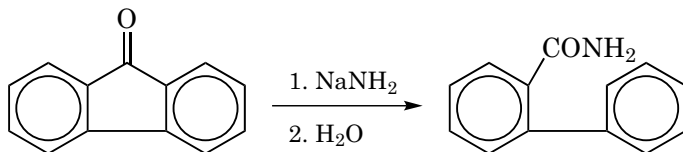


3. При восстановлении цинком с соляной кислотой присоединяется 8 атомов водорода:

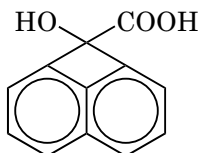


4. В структуре D имеется один асимметрический атом, поэтому вещество должно существовать в виде двух энантиомеров.

19. По условию видно, что амид натрия действует на карбонильное соединение двояко: альфа-дикетоны он подвергает бензильной перегруппировке, являясь катализатором, а другие ароматические кетоны расщепляет с образованием амида кислоты и углеводорода. Соединения III и V представляют собой вещества, способные реагировать с амидом натрия следующими способами:

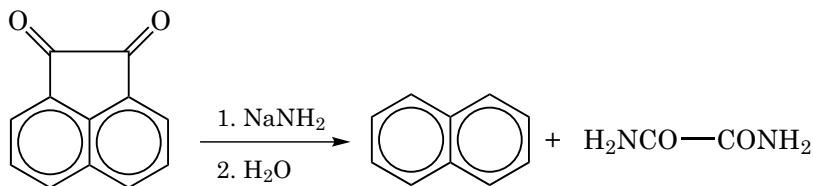


Превращение вещества IV по типу дикетонов не представляется возможным из-за высокой напряженности в гипотетическом продукте перегруппировки:



Наиболее вероятно поэтому протекание реакции по типу кетонов.

Исходя из данных задачи, дикетоны не образуют продуктов разрыва связи $\text{CO}-\text{CO}$. Учитывая эквивалентность обеих карбонильных групп в молекуле IV, записываем:



20. Определим простейшую формулу соединения X.

	Rh	C	H	O
<i>m</i> (г) на 100 г в-ва	43,07	20,10	3,37	33,46
Атомная масса	102,9	12,01	1,008	16,00
<i>n</i> (моль)	0,4186	1,674	3,34	2,091

$$n_{\text{Rh}} : n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 1 : 4 : 8 : 5$$

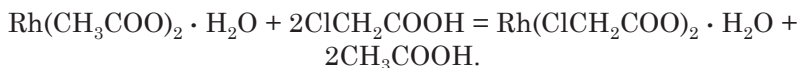
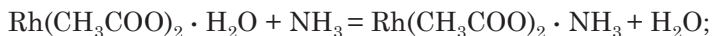
т. е. $\text{RhC}_4\text{H}_8\text{O}_5$ - простейшая формула вещества X.

Соединение X растворимо в воде – значит, оно имеет либо ионное, либо молекулярное строение (ковалентный кристалл типа SiO_2 исключается). Водный раствор X не проводит электрический ток, значит, X состоит из молекул, не диссоциирующих в водном растворе на ионы. Молекулярная формула вещества X – $(\text{RhC}_4\text{H}_8\text{O}_5)_p$, где *p* – натуральное число. Необходимо определить *p*.

Логично предположить, что в результате обменной реакции с ацетатом натрия в состав X вошли ацетатные группы CH_3COO^- .

Тогда X: $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_a \cdot b\text{H}_2\text{O}$. Сравнивая с найденной простейшей формулой, получаем: *a*=2, *b*=1. Значит, помимо обменной реакции, произошло также восстановление родия (III) до родия (II).

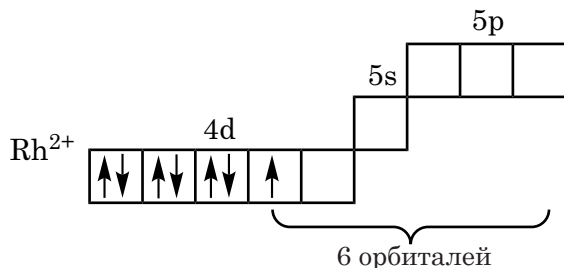
Для объяснения результатов взаимодействия X с аммиаком и хлоруксусной кислотой наиболее простым предположением из возможных является следующее: аммиак вытесняет воду, хлорацетат вытесняет ацетат:



Полученный амминный комплекс содержит 5,88% азота, продукт замещения хлоруксусной кислотой – 11,51% хлора, что согласуется с экспериментальными данными.

Водный раствор X не проводит электрического тока, следовательно, соединение X не содержит ацетатных групп, способных к диссоциации, во внешней координационной сфере. Взаимодействие X с аммиаком приводит к резкому изменению окраски, что свидетельствует о вхождении аммиака во внутреннюю координационную сферу комплекса в отсутствие окислительно-восстановительных процессов. Таким образом, и ацетатные группы, и молекулы воды входят во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Ион Rh^{2+} содержит нечетное число электронов. Диамагнетизм X указывает на то, что молекулы этого соединения содержат четное число атомов родия, причем эти атомы связаны между собой ковалентными связями.



Ион Rh^{2+} имеет шесть вакантных орбиталей. Максимально возможное координационное число – шесть (октаэдрическое окружение), причем одно координационное место расходуется на связь Rh–Rh.

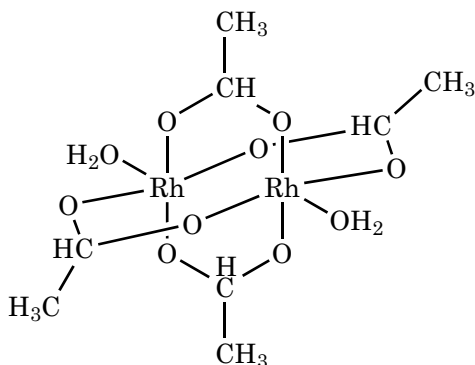
Рассмотрим возможные способы размещения четырех ацетатных групп и двух молекул воды вокруг двух ковалентно связанных между собой атомов родия, то есть случай $p=2$.

Обработка X аммиаком и хлоруксусной кислотой приводит к замещению аналогичных по химической природе групп, следовательно, функции ацетатных групп и молекул воды в формировании структуры молекулы существенно различны.

Если родий имеет координационное число четыре, то по одному координационному месту будет затрачено на образование связи родий-родий, а на оставшиеся шесть координационных мест четыре ацетатные группы и две молекулы воды могут быть размещены, только если ацетатные группы – монодентатные лиганды. В этом случае нет существенного различия в типе координации воды и ацетатных групп. Водный раствор соединения с такой структурой, по-видимому, будет проводить электрический ток вследствие диссоциации.

Если родий имеет координационное число шесть, то по той же схеме на 4 ацетатных группы будет выделено 8 координационных мест, то есть каждый атом кислорода каждой ацетатной группы занимает по одному координационному месту. При этом ацетатная группа может связываться сразу с двумя атомами родия (мостиковый тип координации), или только с одним (бидентатный немостиковый тип координации). В последнем случае можно ожидать, что реакция соединения такой структуры с аммиаком приведет к размыканию напряженных четырехчленных циклов и образованию комплексов с монодентатными ацетатными группами и дополнительным количеством аммиака, который помещается на освободившиеся координационные места.

Совокупности приведенных экспериментальных данных наиболее удовлетворяет структура, содержащая четыре мостиковых ацетатных группы:

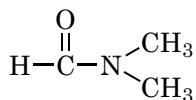


Координация мостиковых ацетатных групп в виде пятичленных колец с двумя атомами родия представляется в этом случае наиболее выгодной. Кроме того, в данной структуре есть возможность реализации высокой степени симметрии.

Рассмотрение структур с $p=4$ не приводит к желаемым результатам, так как получаемые структуры неизбежно содержат, помимо мостиковых, моно- или бидентатные ацетатные группы, или же координационное число родия оказывается не равным шести.

Следует отметить, что приведенные заключения ни в коем случае не могут рассматриваться как окончательные. В реальной химии окончательный ответ на вопрос о молекулярном строении вещества дает рентгеноструктурный анализ.

21. При 80°C в молекуле диметилформаида (ДМФА)



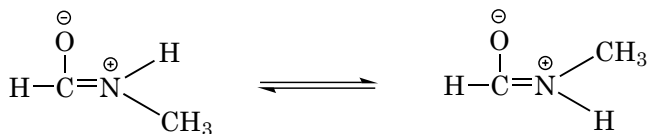
обе метильные группы эквивалентны.

При низких температурах (-70°C) затрудняется вращение вокруг связи C–N, так как увеличивается вклад второй предельной структуры:



и метильные группы становятся неэквивалентными.

Для N-метилформаида CH_3NHCHO при низкой температуре:

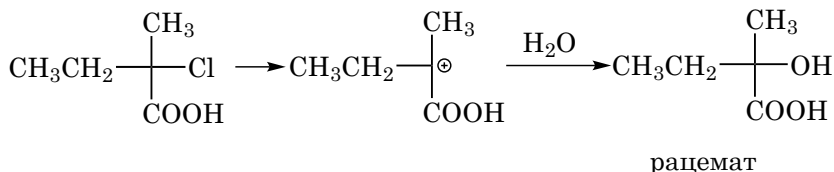


Для каждой из структур характерно по три типа разных протонов, т. е. в сумме шесть типов протонов.

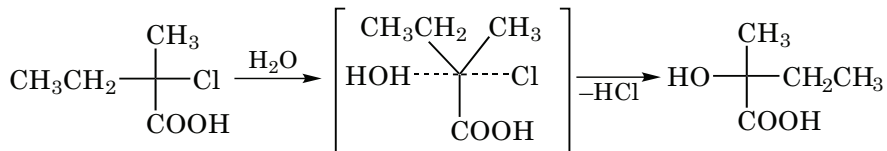
22. Изменение угла вращения в случае расходования оптически активного соединения происходит при образовании: а) рацемата; б) оптически активного соединения другой конфигурации; в) оптически активного соединения той же конфигурации, но с другой абсолютной величиной угла вращения.

Раствор объемом 2,07 мл содержит $0,1 \cdot 2,07/170 = 0,00122$ моль AgNO_3 . Следовательно, в 5 мл реакционной смеси находится 0,00122 моль Cl^- . При полном протекании реакции образуется $0,1 \cdot 5/136,5 = 0,00369$ моль продукта и столько же Cl^- . Реакция проходит на $0,00122/0,00369 = 0,333$, или 33,3%.

Данная реакция – нуклеофильного замещения. Возможные механизмы — $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$. По механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ происходит образование плоского карбокатиона с последующей равновероятной с двух сторон атаки воды, приводящей к рацемической смеси:



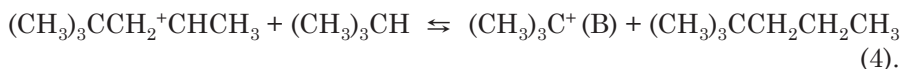
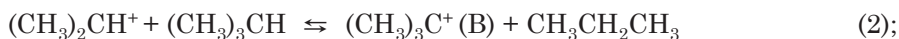
По механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ происходит синхронное замещение с образованием продукта с противоположным знаком вращения (обращение конфигурации):



Возможны три случая: только механизм $\text{S}_{\text{N}}1$ – угол по окончании реакции равен нулю, только механизм $\text{S}_{\text{N}}2$ – угол вращения в конце реакции $-2,5^\circ$, смешанный механизм – промежуточный угол вращения.

Доля исходного вещества в реакционной смеси 0,66, доля продукта 0,333 (см. выше). Обозначим за X долю продукта, получившегося по механизму S_N2 . Тогда доля продукта по механизму S_N1 равна $(0,333 - X)$. Угол вращения для смеси составит $0,667 (+5^\circ) + X(-2,5^\circ) = 3^\circ$, отсюда $X = 0,134$, т. е. доля продукта по S_N2 равна 0,134, а по $S_N1 - 0,200$. В конце реакции (при сохранении соотношения механизмов) доля S_N2 составит $0,134 \cdot 1/0,333 = 0,4$. Тогда угол вращения после окончания реакции $0,4 \cdot (-2,5^\circ) = -1^\circ$.

23. Для образования 2,2-диметилпентана в присутствии серной кислоты можно предложить следующий механизм:

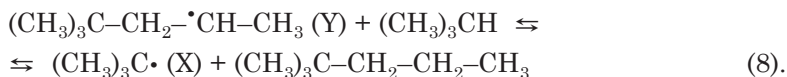
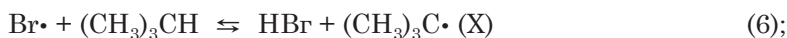


Реакции (1) и (2) можно рассматривать как инициирование цепного ионного процесса (3)–(4)–(3)–(4)–... В этом процессе менее стабильные вторичные карбокатионы (A) и (C) отрывают гидрид-ион от молекул углеводорода с образованием более стабильных третичных карбокатионов (B).

В отсутствие следов влаги (сухой воздух) и в газовой фазе образование карбокатионов (A) – (C) затруднено, и реакция может протекать по свободнорадикальному механизму, т.к. бромоводород может частично окисляться возбужденными молекулами кислорода с образованием атомов брома



Атомы брома вызывают образование радикалов $\text{C}_3\text{H}_5\cdot$, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}\cdot$. Образование того же изомера гептана проходит по схеме:

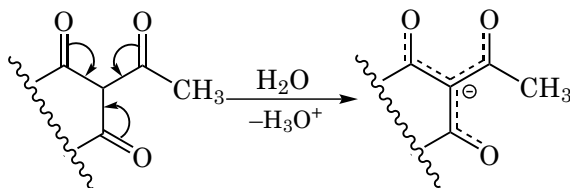


После стадий инициирования (5) и (6) реакция развивается как цепной свободно-радикальный процесс (7)–(8)–(7)–(8)–..., в котором

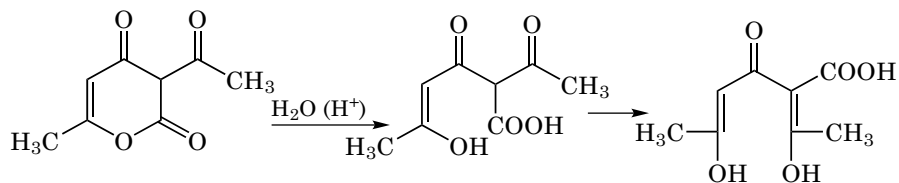
менее стабильные вторичные радикалы (Y) превращаются в более стабильные третичные радикалы (X).

Различие в энергиях образования радикалов меньше, чем для карбокатионов; кроме того, на стадии инициирования (7) возможно образование других радикалов, в частности, более стабильного радикала $C_3H_5\cdot$; в результате меньшей избирательности свободнорадикальных процессов выход 2,2-диметилпентана – одного из возможных продуктов реакций – будет ниже, чем в случае ионных процессов. (Можно учесть также, что в первом процессе в ходе реакции нет избытка пропена как участника процесса).

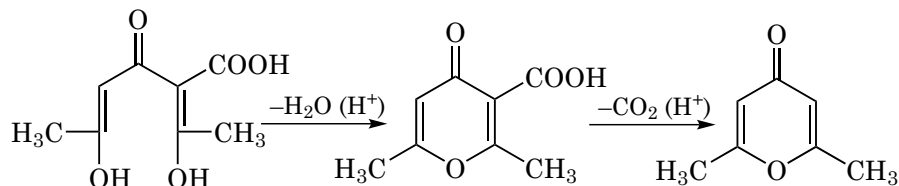
24. Раствор дегидрацетовой кислоты в воде имеет кислую реакцию. Это происходит потому, что водород при атоме углерода в 3 положении соседствует с тремя карбонильными группами, и за счет их электроноакцепторных свойств и устойчивости образующегося карбаниона становится кислым и диссоциирует.



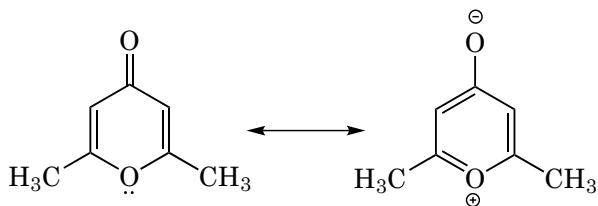
Учитывая, что при превращении этой кислоты в диметилпирон отщепляется только CO_2 , возможна следующая схема:



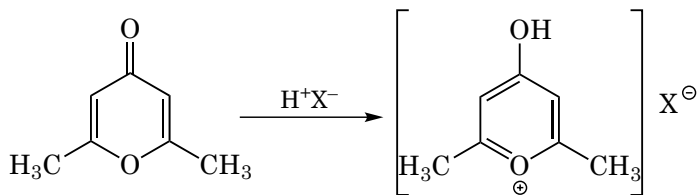
затем:



Диметилпирон описывается следующими предельными структурами:



а, следовательно, имеет частично ароматический характер, причем карбонильная группа участвует в ароматическом сопряжении и теряет способность вступать в реакции с нуклеофилами, что характерно для кетонов и альдегидов. При реакции с кислотами образуются соли диметилпирилия:



с фиксированной ароматической структурой, что объясняет их устойчивость.

25. При 600°C равновесие реакции германия с иодом сильно сдвинуто к исходным веществам – из трубки откачиваются практически только пары иода.

Для осуществления переноса германия, который сам не испаряется при указанных температурах, иод должен давать с ним два летучих соединения, в одном из которых на одно и то же количество иода приходится больше германия, чем в другом. Тогда соединение германия с низкой валентностью может диспропорционировать на соединение с более высокой валентностью и германий:

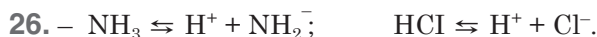


Очевидно, что первая реакция осуществляется при 300°C. Когда пары GeI_2 диффундируют в «холодный» конец трубки (250°C), равновесие (2) смещается вправо. В результате диффузии тетраиодид германия переносится в горячий конец трубки, где реагирует с германием – равновесие (2) сдвинуто при более высокой температуре влево. Таким образом, GeI_4 является переносчиком германия.

В трубке находятся $1,450/72,5 = 0,02$ моль Ge и $0,063/127 = 0,005$ моль I_2 . Если произвести откачку паров из сосуда при 300°C , когда в газовой фазе будет находиться GeI_2 , потери могут составить $73 \cdot 0,005 = 0,36$ (г) Ge.

При 250°C потери германия будут меньше в два раза: $73 \cdot 0,005/2 = 0,18$ (г) Ge.

Реальные потери будут, конечно, гораздо меньше (ведь первая реакция тоже обратима). Повышением температуры перед откачкой равновесие (1) почти полностью сдвигают влево.



– Кислота должна давать при диссоциации тот же катион(протон), что и растворитель; основание (щелочь) должно давать при диссоциации тот же анион, что и растворитель при самоионизации. Таким образом,

а) кислоты – те же, что и в воде: HCl , HNO_3 , H_2O ;

щелочи: KNH_2 , $Ca(NH_2)_2$ и др.;

б) кислоты – те же, что и в воде: HNO_3 , H_2O , HBr ;

«щелочи»: $NaCl$, $BaCl_2$ и др.

– Реакции нейтрализации:

а) $H_2O + KNH_2 = NH_3 + KOH$ (последнее вещество – «соль»);

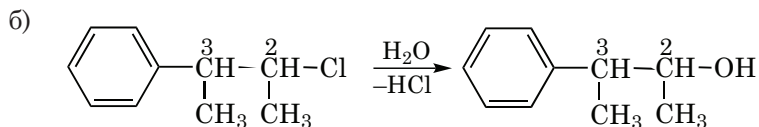
б) $H_2O + NaCl = HCl + NaOH$ (последнее вещество – «соль»).

– «Окислителями» могут быть:

а) N_2 ;

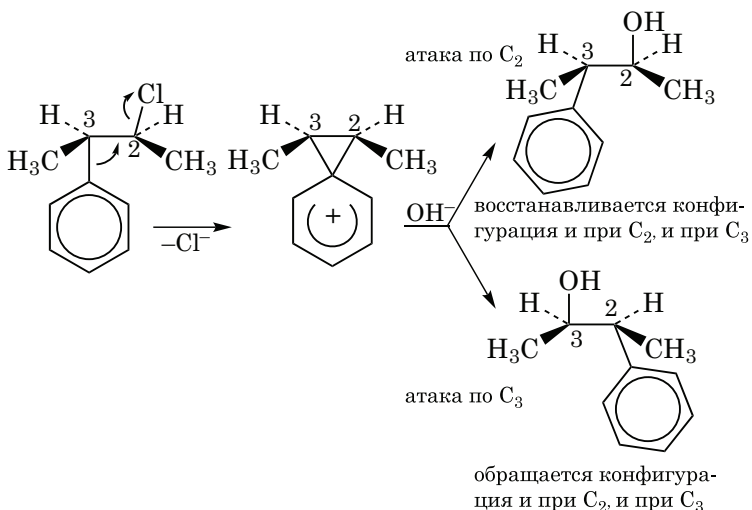
б) Cl_2 .

27. а) В молекуле имеются два неэквивалентных хиральных атома углерода – C_2 и C_3 , поэтому 2-хлор-3-фенилбутан имеет четыре стереоизомера.



в) При механизме S_N1 рацемизируется только C_2 , при этом должна сохраняться оптическая активность за счет C_3 . При механизме S_N2 обращение конфигурации при C_2 тоже не влечет за собой потери оптической активности, так как C_2 и C_3 неэквивалентны и их удельная вращательная способность должна быть различной. Следовательно, полная рацемизация действительно аномальна.

г) Эту аномалию можно объяснить участием фенильной группы:



Как видно, в этой реакции образуются энантимеры, а, так как промежуточный ион симметричен, они образуются в равных количествах, и происходит полная рацемизация.

27. Переход к «плосколандской» периодической системе элементов, т. е. переход от трехмерного мира к двухмерному, связан с изменением правил квантования. Сравнение двух соответствующих наборов квантовых чисел показывает, что во втором наборе нет магнитного квантового числа, которое определяет пространственную ориентацию атомных орбиталей. В результате шароподобные s -орбитали трехмерного мира преобразуются в плоские круговые, из трех «гантелеобразных» p -орбиталей останется только две, расположенные в одной плоскости. (Поскольку в задаче предлагается рассмотреть первые четыре периода элементов, обсуждения геометрии f -орбиталей не требуется.)

Максимальное число электронов с $n = 1$ останется тем же, а с $n = 2$ сократится до 6, и это число – секстет электронов – будет отвечать электронному октету по Льюису. Если сохраняется запрет на существование во внешнем слое электронной оболочки атома большего числа электронов, чем это соответствует льюисовским представлениям, то с учетом преобразования октета в секстет в первом периоде двухмерной системы будет два элемента, во втором и в третьем периодах — по шесть элементов.

Третий электронный слой ($n = 3$) из пяти d -орбиталей трехмерного пространства в двухмерной системе сохранит только две, соответствующие проекциям d -орбиталей трехмерного мира на плоскость. Поэтому четвертый период «плосколандской» системы, в котором заполня-

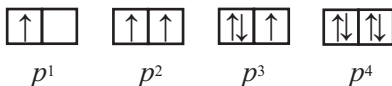
ется (как и в обычной трехмерной системе) третий электронный слой атомов переходных элементов, будет насчитывать $6 + 4 = 10$ элементов. Таким образом, вместо правил октета и 18-электронной оболочки в «Плосколандии» будут действовать правила секстета и 10-электронной оболочки.

Периодическая система в «Плосколандии» (символы элементов заменены атомными номерами) должна иметь следующий вид:

1 $1s^1$								2 $1s^2$	
3 $2s^1$	4 $2s^2$					5 $2s^2 2p^1$	6 $2s^2 2p^2$	7 $2s^2 2p^3$	8 $2s^2 2p^4$
9 $3s^1$	10 $3s^2$					11 $3s^2 3p^1$	12 $3s^2 3p^2$	13 $3s^2 3p^3$	14 $3s^2 3p^4$
15 $4s^1$	16 $4s^2$	17 $4s^2 3d^1$	18 $4s^2 3d^2$	19 $4s^2 3d^3$	20 $4s^2 3d^4$	21 $4s^2 3d^4 4p^1$	22 $4s^2 3d^4 4p^2$	23 $4s^2 3d^4 4p^3$	24 $4s^2 3d^4 4p^4$

Периодическая двумерная система элементов

Если в «Плосколандии» будет выполняться правило, аналогичное правилу Хунда (последовательное заполнение электронами максимально возможного числа равноценных атомных орбиталей), то распределение электронов по p -орбиталям можно изобразить следующим образом:



В этом случае исчезает аналог азота с тремя свободными p -электронами, а элемент с электронной конфигурацией p^2 будет иметь формальное сходство как с углеродом, так и с кислородом, но, в отличие от углерода, не будет иметь свободной орбитали, а, в отличие от кислорода, не будет иметь неподеленной пары электронов.

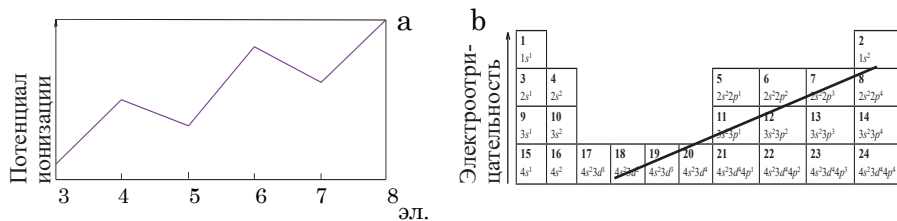
При замене атомных номеров на буквенные символы элементов трехмерного мира «плосколандская» система не будет включать символы элементов V группы Периодической системы, а вместо символов углерода и кислорода и их аналогов, вероятно, потребуется какой-то другой символ, так как полная аналогия в электронном строении элементов IV и VI групп нашей системы и IV группы двумерной системы отсутствует.

Если считать, что элементы с малым числом электронов во внешнем слое оболочки атома относятся к металлам, а элементы, в атомах которых внешний электронный слой почти заполнен в соответствии с правилом секстета, образуют ковалентные молекулы, то можно пред-

положить следующие физические свойства для простых веществ в «Плосколандии»:

Элементы I—III групп должны образовывать металлоподобные твердые простые вещества (III периода – углеродоподобный). Для элементов V группы второго периода характерны газообразные простые вещества X_2 , VI – X (по аналогии с инертными газами); а третьего и четвертого периодов – твердые вещества X_n с атомной связью. Элементы IV группы формально могут образовывать газообразные простые вещества Y_2 либо твердые полимерные вещества Y_n .

Потенциал ионизации и электроотрицательность элементов в двумерной периодической системе должны меняться как и в обычной трехмерной системе. Потенциалы ионизации должны возрастать при переходе от элементов с частично заполненными атомными s - и p -орбиталями к элементам с полностью заполненными орбиталями, т. е. для элемента № 4 «Плосколандии» потенциал ионизации должен быть выше, чем у элементов № 3 и № 5, а потенциал отрыва электрона у элемента № 5 (p -электрон) должен быть выше, чем у элемента № 3 (s -электрон). Максимальный потенциал ионизации должен иметь элемент № 8. Потенциалы ионизации для элементов № 6 и № 7 определяются неоднозначно, но если учесть, что с приближением к полностью заполненному p -подуровню потенциалы ионизации должны возрастать, то вполне правдоподобно следующее изменение потенциала ионизации и электроотрицательности для элементов первого и второго периодов:

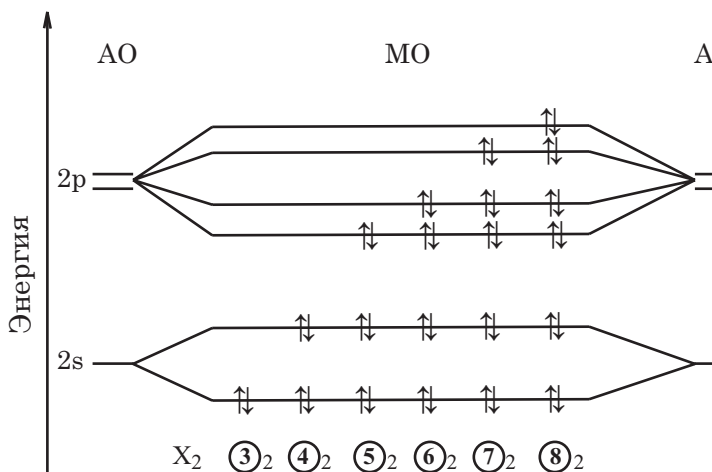


Изменение потенциала ионизации и электроотрицательности элементов двумерной системы.

Изрезанность графика потенциалов ионизации связана с тем, что неспаренные электроны работают против повышения значения потенциала. А изменение электроотрицательности – такое же, как и в обычном трехмерном мире (поскольку мы не считаем, что в двумерном еще и физические законы другие)...

При построении энергетических диаграмм образования гомоядерных двухатомных молекул можно использовать обычные представления о формировании s - и p -связывающих и разрыхляющих орбита-


лей. Нестабильными должны быть молекулы, образующиеся при полном заполнении всех s- и p-орбиталей (кратность связи равна нулю).



Энергетическая диаграмма образования гомоядерных двухатомных молекул в двухмерной системе: АО — атомные орбитали; МО — молекулярные орбитали

Для предсказания формул и геометрии молекул бинарных «водородных» соединений элемента № 1 с элементами № 3–7 (элемент № 8 подобен благородному газу и не должен образовывать соединений) можно использовать правило секстета и представления об отталкивании электронных облаков (ниже цифра в кружке условно означает символ элемента):

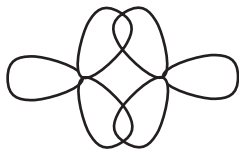
формула	структура по Льюису	геометрия молекулы	аналог в “трехмерной” химии
(3) (1)	(3) : (1) (возможна ионная структура)	(3)—(1)	LiH
(4) (1) ₂	(1) : (3) : (1) (возможна полимерная структура)	(1)—(4)—(1)	BeH ₂
(5) (1) ₃	(1) : (5) : (1) ⋮ (1)	(1) (5) / \ (1) (1)	BH ₃

формула	структура по Льюису	геометрия молекулы	аналог в «трехмерной» химии H_2O
⑥ ① ₂	① : ⑥ : ①		
⑦ ①	⑦ : ①	⑦ — ①	HF

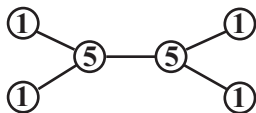
При образовании ковалентных связей в «двумерной» химии возможны два типа гибридизации атомных орбиталей – линейная sp^1 и плоская тригональная sp^2 :

 sp^1  sp^3

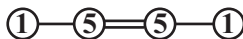
Основой для органической химии в «Плосколандии» мог бы стать элемент № 5, который образует три ковалентные ординарные двухэлектронные связи, их образование невозможно в рамках σ -, π -модели, но отвечает концепции «банановых связей» или τ -связей:



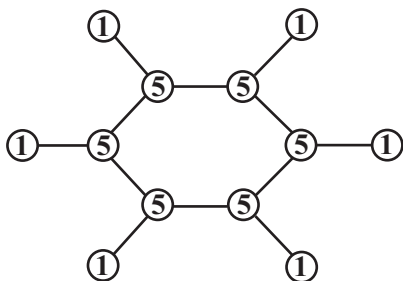
Банановая связь (τ -связь) – это связь, не имеющая максимального перекрытия атомных орбиталей, поскольку они не направлены вдоль межъядерной оси. Такая связь существует, например, между атомами углерода в циклопропане. Аналоги этана C_2H_6 , этилена C_2H_4 и циклогексана C_6H_{12} в «Плосколандии» должны иметь формулы:



плоская молекула

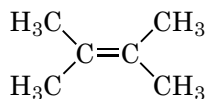
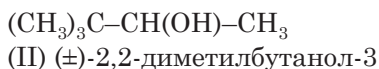
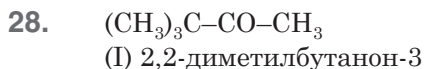


линейная молекула



плоская молекула

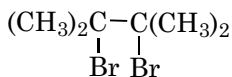
Ароматические структуры типа бензола в «Плосколандии» не существуют, так как невозможно образование общего электронного облака, охватывающего скелетные атомы. Использование τ -модели предсказывает существование линейных молекул с сопряженными связями, в которых образование плоских циклических фрагментов с общим электронным облаком невозможно.



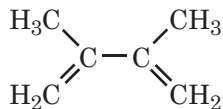
(III) 2,3-диметилбутен-2



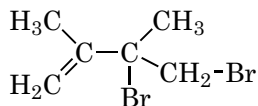
(IV) 3,3-диметилбутен-1



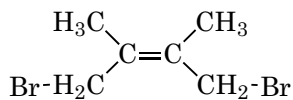
(V) 2,3-дибром-2,3-диметилбутан



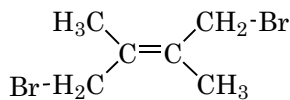
(VI) 2,3-диметилбутадиен-1,3



(VII) (\pm) -1,2-дибром-2,3-диметилбутен-3;



цис-1,4-дибром-2,3-диметилбутен-2;



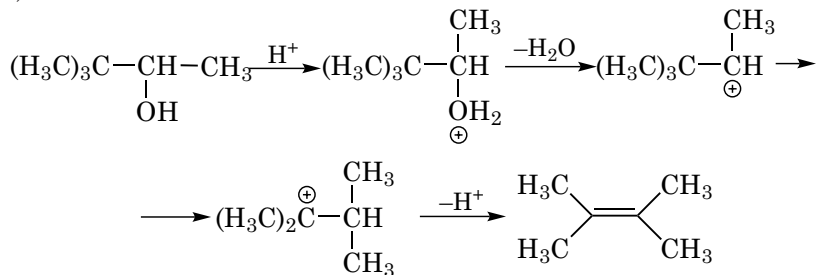
транс-1,4-дибром-2,3-диметилбутен-2;



б) обычно используют алюмогидрид лития в эфире.

в) возможно образование двух оптических изомеров, но под действием алюмогидрида лития образуется рацемическая смесь:

г)

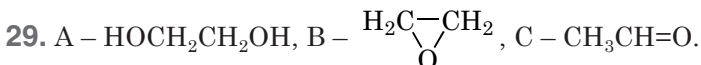


Аммиак нейтрализует кислотные центры на поверхности оксида алюминия. В этих условиях образование катиона, который может претерпевать перегруппировку, не происходит, и меняется направление реакции.

д) От (IV) обе молекулы HBr отщепляются легко, так как образуется сопряженный диен. От (VIII) отщепление первой молекулы HBr происходит достаточно легко, а отщепление второй молекулы затруднено, так как уход иона брома из винильного положения затруднен, а реализации механизма E2 мешает объемистая третьютильная группа.

Этанол необходим для растворения KOH.

е) В этом случае наблюдается конкуренция 1,2 и 1,4-присоединения, а при 1,4-присоединении возможно образование цис- и транс-продуктов.



Образование и превращения этих веществ происходят по уравнениям





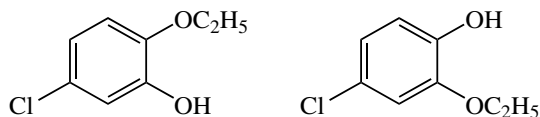
Соединение Y состава $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ может иметь строение только глиоксаля (этандиаль) $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$. Если проанализировать схему превращения этилена в подобной реакции



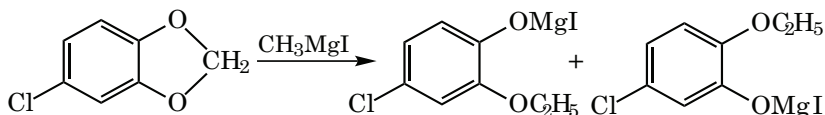
следует сделать вывод, что карбонильные группы образуются по месту разрыва двойной связи. Следовательно, углеводород Y был построен из фрагментов $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$, связанных в цикл, и имел молекулярную формулу C_xH_x , или $(\text{CH})_x$. (В структуре исходного углеводорода не могло быть концевых групп $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $\text{RCH}=\text{}$ или $\text{R}_2\text{C}=\text{}$, которые после разрыва связей дали бы второе соединение $\text{CH}_2=\text{O}$, $\text{RCH}=\text{O}$ или $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$). Устойчивость соединения Y к растворам перманганата калия позволяет предположить, что кратные связи были объединены в устойчивую ароматическую систему, и, вероятно, Y представляет собой бензол C_6H_6 , ароматическая система которого разрушается только в жестких условиях.

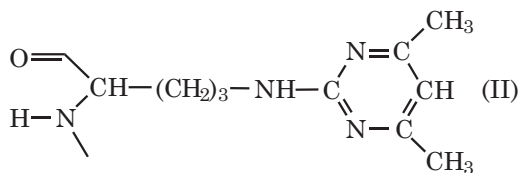
30. а) По расчету, брутто-формула иодсодержащей жидкости $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ – это иодэтан. Такие продукты при действии иодоводородной кислоты могут образоваться только если изомерные вещества – простые эфиры.

Единственный возможный вариант:



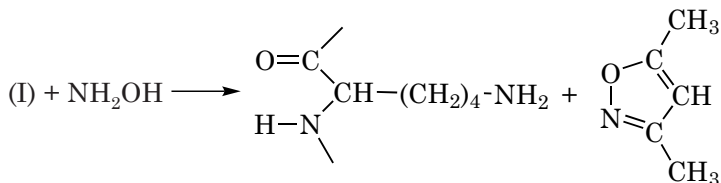
б) Они образуются при обработке водой смеси, полученной из хлорбензодиоксола и избытка реактива Гриньяра:





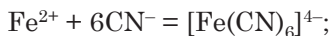
в) При действии гидроксилamina это производное остается неизменным ввиду большой устойчивости ароматического соединения (II).

г) Продукт (I) при действии избытка гидроксилamina образует стабильное циклическое производное ацетилацетона и гидроксилamina. При этом освобождается исходная боковая цепь аминокислоты:

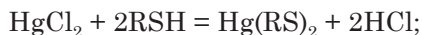


д) Разберем значение реагентов-модификаторов в химии белка на примере данных задачи. Обе модифицируемые аминокислоты в нейтральных растворах несут положительный заряд, в то время как продукты модификации не заряжены. Модификация боковых цепей аминокислот может служить инструментом при установлении структуры белков, при изучении активных центров ферментов и др., за счет изменения заряда или других химических свойств участков белковой молекулы, содержащих модифицируемые аминокислоты.

32. а) комплексообразование с ионами металлов, входящими в состав жизненно важных белков, например, металлоферментов. Противоядие – введение пострадавшему больших количеств соли металла, связывающего цианид-ион в прочный безвредный комплекс.



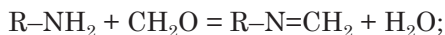
б) образование ковалентных связей с жизненно важными SH-группами некоторых белков. Противоядие – введение пострадавшему большего количества содержащего серу вещества, например, яичного белка.



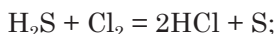
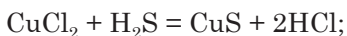
в) образование комплексов с железом, входящим в состав гемоглобина. Вентилировать легкие, пока комплексообразование железа

с кислородом не будет преобладать над комплексообразованием с оксидом углерода.

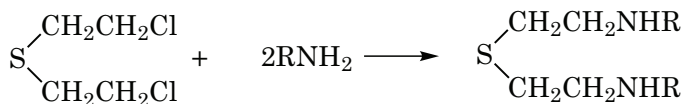
г) образование оснований Шиффа с аминогруппами белковых молекул, нуклеиновых кислот и др. Противоядие – аммиачная вода.



д) связывание ионов металлов (см. а) в виде нерастворимых сульфидов. Противоядие – например, раствор медного купороса или вдыхание окислителей – например, кислорода.



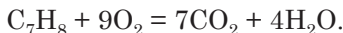
е) алкилирование аминогрупп биомолекул, с учетом бифункциональности молекулы иприта, приведет к образованию сшивок в структуре биомолекул, например, могут образоваться поперечные сшивки в двойной цепи ДНК, что приведет пораженные клетки к гибели.



33. Задача Соросовской олимпиады, где авторы предварили решение следующей фразой: «Обычно, чем длиннее задача, тем легче она решается. Эта задача – не исключение, она носит явно выраженный «утешительный» характер».

Нам это утверждение в первой части кажется довольно спорным, а во второй – для современного среднего олимпиадника это уже отнюдь не утешительная задачка.

1) Обе реакции сгорания описываются одним и тем же молекулярным уравнением:



$$\begin{aligned} 2) \quad Q_{(p-цин)} &= 7 \cdot Q_{обр.}(CO_2) + 4 \cdot Q_{обр.}(H_2O) - Q_{обр.}(C_7H_8) = \\ &= 7 \cdot 393,5 + 4 \cdot 285,8 - x = 3898 - Q_{обр.}(C_7H_8) \\ &(\text{по определению, теплота образования } O_2 \text{ равна } 0). \end{aligned}$$

Для норборнадиена

$$Q_{(p-цин)} = 39,8 \cdot M(C_7H_8) = 3662 \text{ кДж/моль},$$

откуда

$$Q_{обр.}(\text{норб.}) = 3898 - 3662 = 236 \text{ кДж/моль}.$$

Для квадрициклана

$$Q(\text{p-ции}) = 41,9 \cdot M(\text{C}_7\text{H}_8) = 385,5 \text{ кДж/моль},$$

откуда

$$Q_{\text{обp}}(\text{квадриц.}) = 3898 - 3855 = 43 \text{ кДж/моль}.$$

3) Теплота реакции норборнадиен — квадрициклан равна

$$Q = Q_{\text{обp}}(\text{квадриц.}) - Q_{\text{обp}}(\text{норб.}) = 43 - 236 = -193 \text{ кДж/моль}.$$

Эта реакция — эндотермическая. Разница в энергии веществ компенсируется электромагнитным излучением:

$$\frac{-Q}{N_A} = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

откуда

$$\lambda = \frac{hcN_A}{-Q} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{193000} = 6,19 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 619 \text{ нм};$$

что соответствует видимому излучению (зеленый свет).

34. Реакция — «внутримолекулярная»; связь C—Cl должна разорваться прежде, чем образуется новая связь. Следовательно, существуют частицы R^+Cl^- , где ионы связаны тесно и не обмениваются с окружающими частицами (так называемые контактные ионные пары).

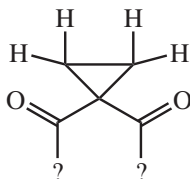
II. При рацемизации и сольволизе образуются частицы $\text{R}^+ \dots \text{X}^-$, где ионы связаны слабо и могут обмениваться (например, с N_3^-). Так как $V_{\text{rac}} > V_{\text{solv}}$ (III), то рацемизация идет уже на более ранних стадиях диссоциации, чем сольволиз. Таким образом, существуют еще как минимум два типа ионных образований: предельный случай свободных ионов и промежуточный (так называемые сольватно-разделенные ионные пары).

IV. Для объяснения этого примера достаточно заметить, что скорость сольволиза складывается из двух скоростей: скорости сольволиза сольватно-разделенных ионных пар и свободных ионов. При добавлении же LiClO_4 концентрация первых, очевидно, возрастет, так как $[\text{R}^+ \dots \text{OTs}^-]$ останется прежней, но появляются еще и частицы $\text{R}^+ \dots \text{ClO}_4^-$.

35. Химическая эквивалентность атомов водорода может означать их структурную эквивалентность, а структурно эквивалентные атомы водорода — это, по крайней мере, центральная симметрия молекулы, отсутствие каких-либо алкильных заместителей, отсутствие гидроксильных (тогда было бы два типа атомов водорода — при углеродах и кислородах), и эквивалентность тех атомов углерода, к которым присоединены атомы водорода. Все это говорит о том, что:

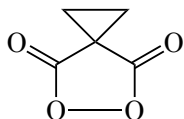
а) дибромэтан присоединился симметрично, так как продукт по определению симметричный. Присоединяться ему есть куда только

на 2-С малонового эфира, и тогда фрагмент углеродной цепи выглядит так:

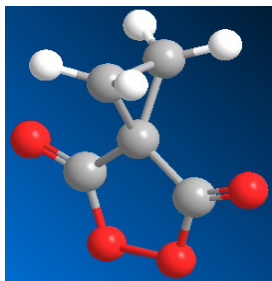


б) этильные фрагменты после гидролиза ушли из молекулы (иначе атомы водорода были бы разных типов).

Окисление двойной связи – значит, в молекуле имеется окисляющий фрагмент. Какой? Очевидно, пероксидный, других вариантов в данном сочетании исходных атомов и реагентов не существует. Получаем полную формулу искомого окислителя:

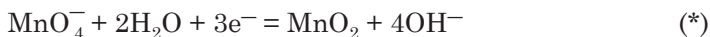


Структурная эквивалентность в плоском рисунке выглядит странно (разное расстояние между водородами и кислородами), однако, легко сообразить, что в реальной 3-мерной структуре циклопропановое кольцо находится в перпендикулярной плоскости:

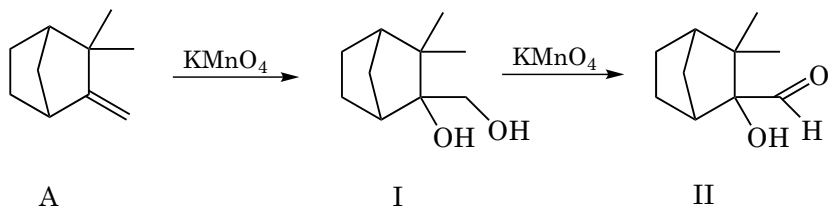


и все атомы водорода отстоят от атомов кислорода более-менее на одинаковом расстоянии.

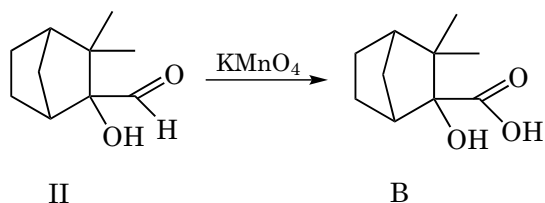
36. Так как окисление проводят перманганатом калия в нейтральной среде, то он восстанавливается до оксида марганца (IV) по такой полуреакции:



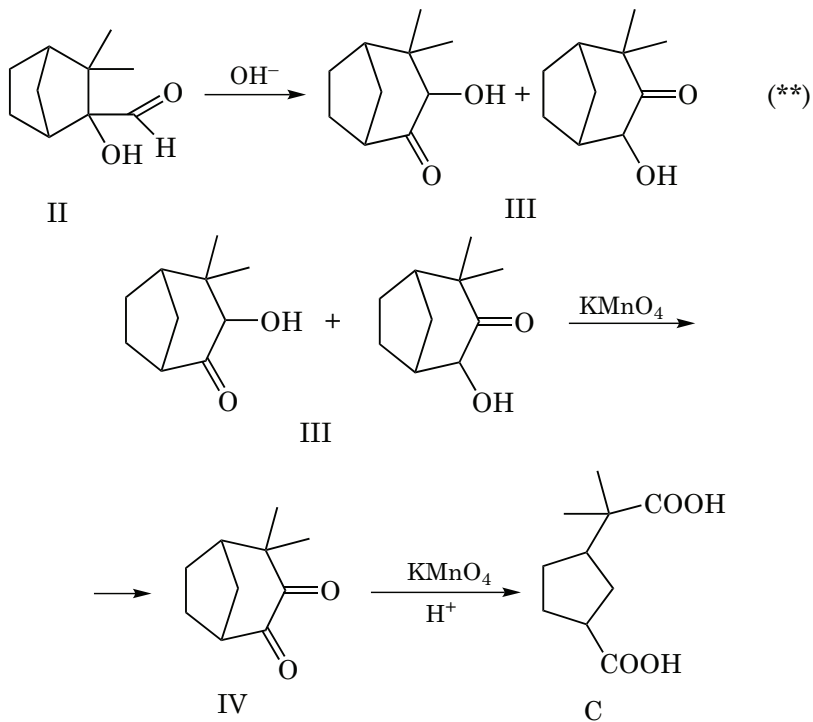
в результате которой среда становится заметно щелочной. В этих условиях на первой стадии образуется гликоль (I), а затем — альдегид (II):



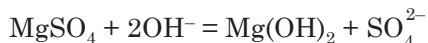
Далее альдегид (II) либо превращается под действием окислителя в кислоту (B):



либо в присутствии основания (OH^-) перегруппировывается в смесь кетолов (III), которые далее также окисляются – с раскрытием цикла:



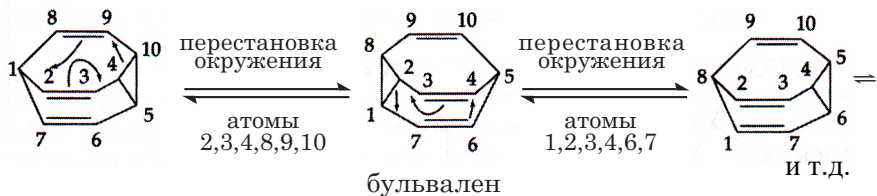
В присутствии MgSO_4 образующаяся в полуреакции (*) щелочь связывается с образованием нерастворимого осадка гидроксида магния;



в результате чего поддерживается нейтральная реакция среды, и перегруппировка (**) не протекает.

37. Основной ключ к решению задачи (если, конечно, кто-то не вспомнит X – самое интересное органическое соединение – сразу) – очевидно, соединение Z, имеющее формулу C_8H_8 и явно ароматический комплект протонов в спектре – это нафталин. Тогда Y – дигидронафталин, по молекулярной массе и спектру (протоны у насыщенного атома углерода – около 2,5 м.д.).

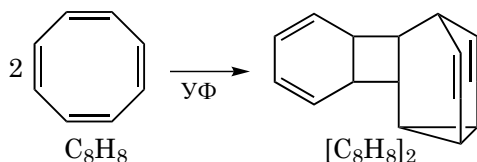
Соединение X с формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ и (при охлаждении) с винильными, аллильными и циклопропановыми протонами строится однозначно:

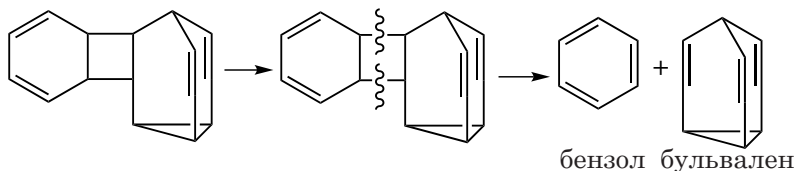


Эта молекула названа так, потому что она, перекачивая циклопропановый фрагмент вперед при непрерывающейся перегруппировке (перегрушировка Коупа), ведет себя как бык (англ. bull). Каждая серия из трех примыкающих атомов углерода может в любое время представлять собой несущую конструкцию циклопропана. Ввиду того, что изомеры быстро переходят друг в друга, все атомы водорода при 100°C эквивалентны в ПМР.

Структура всегда идентична самой себе: постоянно находится между 10!/3, то есть 1 209 600 возможных форм, из которых только три представлены на вышеприведенной схеме.

Описанный синтез X из циклооктатетраена:





Свойства X – перегруппировка при 350 °C в 9,10-дигидронафталин; и его дегидрирование в нафталин.

38. а) Мономеры А и В могут образовывать донорно-акцепторный комплекс:



Следует предположить, что реакционная способность комплекса выше, чем мономеров в отдельности. Рост цепи в этом случае – это полимеризация комплексов мономеров.

б) Кинетическая схема процесса:

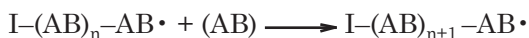
Иницирование (I – инициатор):



Рост цепи:



В общем случае



Обрыв цепи:



Скорость иницирования $V_1 = K_1[I_2]$.

Скорость роста цепи $V_2 = K_2[R\cdot][(AB)]$.

Скорость обрыва $V_3 = K_3[R\cdot]$.

По принципу стационарных концентраций $V_1 = V_3$, тогда

$$[R\cdot] = \sqrt{\frac{K_1}{K_3} [I_2]} \quad ;$$

Скорость полимеризации, равная скорости роста

$$V = K_2 \sqrt{\frac{K_1}{K_3} [I_2] [AB]} \quad ;$$

Трудно ожидать, что комплекс очень прочен, тогда $[A], [B] \gg [AB]$;

При этом

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad , \quad \text{и далее } [AB] = K \cdot [A][B].$$

Окончательное кинетическое уравнение:

$$V = K_2 \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} [I_2] \cdot K \cdot [AB] \quad .$$

в) Если выразить концентрацию в мольных долях, то

$$[A] + [B] = 1,$$

$$V = \text{Const} \cdot [A] \cdot (1 - [A]) = \text{Const} \cdot ([A] - [A]^2).$$

Состав, отвечающий максимальной скорости, определяется равенством нулю производной:

$$\partial v / \partial A = \text{const} \cdot (1 - ([A]/2)) = 0,$$

$$\text{откуда } [A] = 1/2, \text{ т.е. } [A] = [B].$$

Таким образом, скорость максимальна при эквимольном составе смеси.

г) Скорость сополимеризации с повышением температуры может падать из-за уменьшения значения константы образования комплекса, которое может быть более резким, чем одновременный рост эффективной константы.

39. а) При мечении одним изотопом водорода, например D:



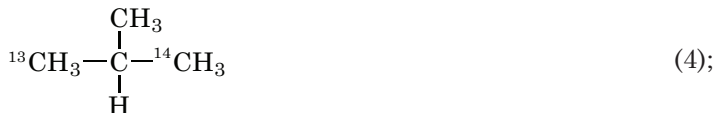
При мечении двумя изотопами водорода:



При мечении одним изотопом углерода, например, ^{13}C :



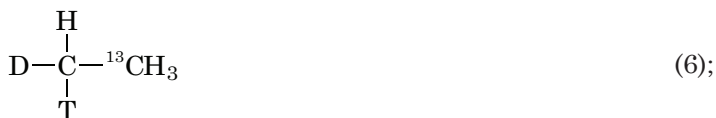
При мечении двумя изотопами углерода:



При мечении одним изотопом углерода и одним изотопом водорода:



При мечении одним изотопом углерода и двумя изотопами водорода:



то есть ничего нового по сравнению с (2).

При мечении двумя изотопами углерода и одним изотопом водорода:



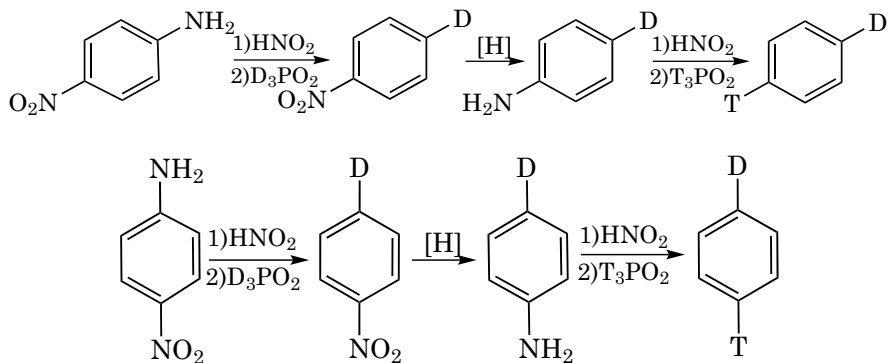
то есть ничего нового по сравнению с (5)

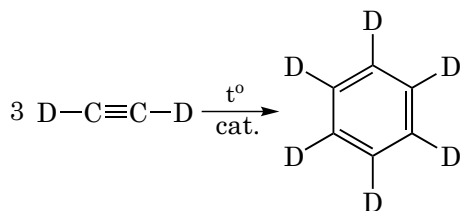
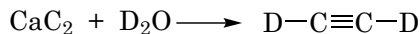
При мечении двумя изотопами углерода и двумя изотопами водорода:



то есть ничего нового по сравнению с (2).

б) Пути синтеза указанных соединений:

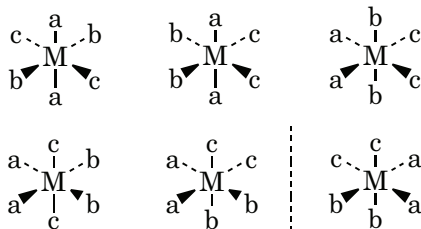




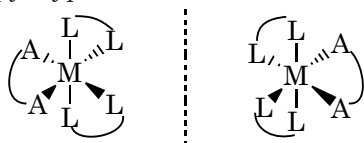
40. а) Рассмотрение вариантов показывает, что в октаэдрических комплексах, содержащих три и более одинаковых лигандов зеркально-поворотные оси присутствуют. Хиральными могут быть только комплексы, содержащие не более двух лигандов одного типа – всего четыре варианта состава:



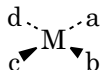
Простейший комплекс, $\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$, имеет 6 изомеров, в том числе одну энантиомерную пару:



б) Для возникновения энантиомерии достаточно двух бидентатных лигандов, так как это уже обеспечивает появление в молекуле спиральной структуры.

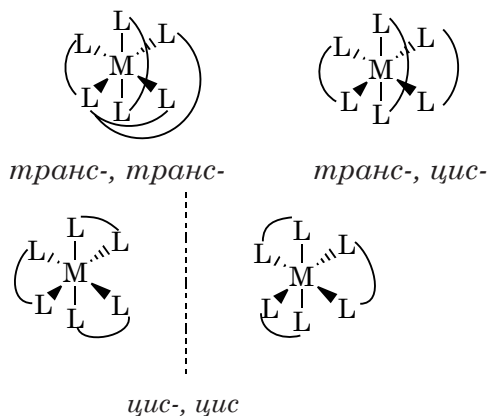


в) Такие комплексы обязательно содержат плоскость симметрии, совпадающую с плоскостью комплекса, следовательно, они всегда ахиральны.



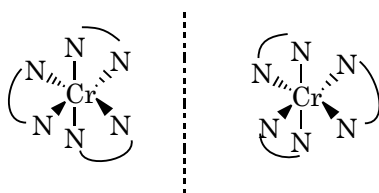
г) В этом случае возможна хиральность комплекса, если лиганды состоят из прохиральных молекул.

д) Возможны четыре изомера

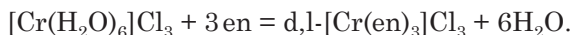


Два *цис-, цис*-изомера образуют энантиомерную пару.

е) В этилендиаминах расстояние между атомами азота недостаточно для образования *транс*-изомеров, поэтому существует только энантиомерная пара *цис-, цис*-изомеров:



ж) Вначале следует получить рацемическую смесь по реакции:

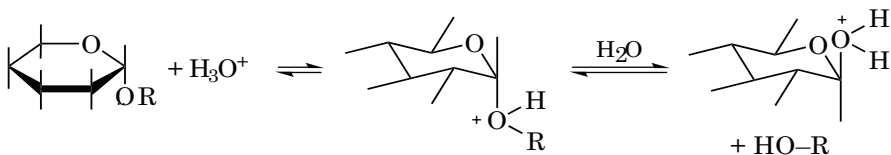


Энантиомеры разделить по их физическим свойствам невозможно, но если получить соединение, содержащее рацемический катион и чистый энантиомерный анион, например, анион *d*-бромкамфорсульфонокислоты, то оно будет представлять пару диастереомеров, разделяемых по физическим свойствам, например, дробной кристаллизацией.

з) Так как структура цинковых и никелевых комплексов не отличается от таковой для комплексов хрома, эти комплексы тоже должны состоять из энантиомерных пар. То, что эти изомеры не выделены, можно объяснить быстрой рацемизацией, так как комплексы цинка и никеля вообще менее устойчивы, чем комплексы хрома и кобальта.

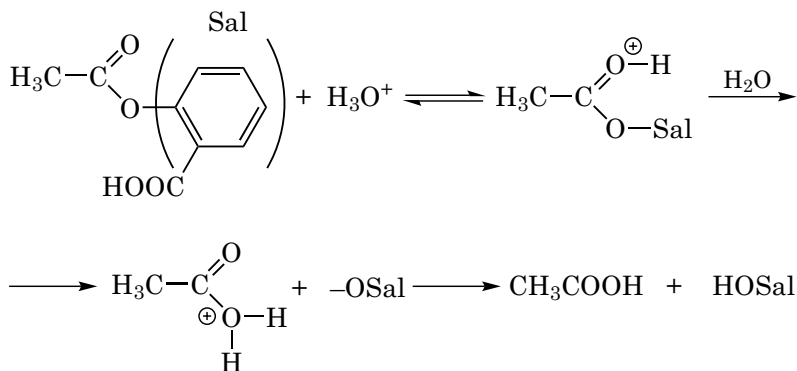
41. а) Крахмал и сахароза являются полисахаридами, представляющими собой ацетали циклических форм моносахаридов. Гидролиз полисахаридов происходит в присутствии кислотных катализаторов

(обычно протонных кислот), атакующих атом кислорода ацетальной группы :



По условию, в толстом кишечнике расщепления ацетальной связи не происходит, следовательно, в отличие от кислотной среды в желудке, в толстом кишечнике среда основная.

б) Салициловый эфир уксусной кислоты (аспирин) гидролизуется в кислой среде (желудок и тонкий кишечник), высвобождая салициловую кислоту. До толстого кишечника этот препарат практически не доходит:



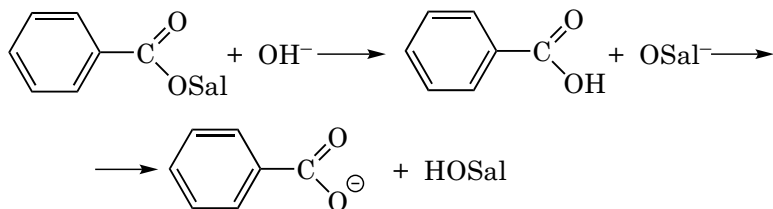
в) Механизм действия фосфагеля можно представить как результат двух последовательных процессов. Сначала фосфат алюминия растворяется в кислом желудочном соке:



В результате ионы алюминия и дигидрофосфат-ионы переносятся в толстый кишечник. Там при уменьшении кислотности среды протекает обратный процесс.

Салол представляет собой более пространственно затрудненный сложный эфир, в котором к тому же карбоксильная группа сопряжена с ароматическим ядром. В кислой среде это соединение гидролизуетсся гораздо медленнее, чем эфир уксусной кислоты, и поэтому достигает толстого кишечника почти без разрушения. В щелочной среде толстого кишечника он подвергается необратимому гидролизу с образо-

ванием салицилата и фенола (или фенолята), причем этот процесс необратим:



Образующийся нерастворимый фосфат алюминия обволакивает тела, вызывающие раздражение стенок толстого кишечника. Фенол, образующийся при гидролизе эфира, также оказывает дополнительное лекарственное воздействие.

42. Общая формула α -аминокислот, входящих в состав белков и пептидов: $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$.

При $\text{pH}=6,5$ как аминогруппа, так и карбоксильная группа ионизированы. Поэтому, если бы боковые группы не были ионизированы, общий заряд равнялся бы нулю. Из четырех аминокислот, входящих в состав исследуемого пептида, при $\text{pH}=6,5$ будут ионизированы боковые группы у лизина ($\text{R} = -(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+$) и глутаминовой кислоты ($\text{R} = -(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$) – $\text{pK}_a=10$ и 4 , соответственно.

а) То, что при $\text{pH}=6,5$ общий заряд равен $+2$, означает, что число остатков лизина превышает число остатков глутаминовой кислоты на 2 , то есть в пептиде содержатся 1 остаток глутаминовой кислоты и 3 остатка лизина (2 и 4 , 3 и 6 не подходят – не остается места для остальных аминокислот).

б) Так как химотрипсин расщепляет гептапептид на три фрагмента, в его составе должны быть два остатка тирозина ($\text{R} = \textit{para}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$). Осталось одно ($7-1-3-2=1$) место для валина.

в) Так как при отщеплении N -концевой аминокислоты общий заряд остающегося пептида увеличился на единицу, в N -конце находится глутаминовая кислота.

г) По данным электрофореза A заряжен отрицательно, поэтому в ее состав входит глутаминовая кислота и две нейтральные аминокислоты (общий заряд -1), причем O -кислота – тирозин, а оставшаяся – очевидно, валин. B и C заряжены положительно, но у B заряд больше. Поэтому в B два лизиновых остатка (общий заряд $+2$), а в C – один (общий заряд $+1$).

Рекомендуемая литература

1. Сорокин В.В., Загорский В.В., Свитанько И.В. Задачи химических олимпиад. М., МГУ, 1989. *В свободном доступе на сайте химфака МГУ, <http://www.chem.msu.ru/rus/school/sorokin/welcome.html>.*
2. Сорокин В.В., Свитанько И.В., Сычев Ю.Н., Чуранов С.С. Современная химия в задачах международных олимпиад. М., «Химия», 1993. *Выходила позже под другой обложкой: Те же авторы, Химия. Сборник задач с решениями и ответами. Школьный задачник, 10–11 классы. М., «Астрель», 2004. Титул «школьный задачник» нужно воспринимать исключительно с юмором, авторы тут ни при чем...*
3. Свитанько И.В. Нестандартные задачи по химии. МИРОС, 1993.
4. Лисицын А.З., Зейфман А.А. Очень нестандартные задачи по химии. М., МЦНМО, 2015. *Авторы весьма сложного задачника – великий учитель, много лет выпускавший победителей олимпиад всех уровней; и его ученик, единственный в СССР и России дважды абсолютный победитель международных химических олимпиад.*
5. Свитанько И.В., Кисин В.В., Чуранов С.С. Стандартные алгоритмы решения нестандартных химических задач. М., Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова; М., Высший химический колледж РАН; М., Издательство физико-математической литературы (ФИЗМАТЛИТ). 2012. *Пробное издание части данного текста, нам тогда казалось, отредактированное. Но реально оно содержит немаленькое количество опечаток и химических ошибок, десятилетиями повторявшихся на олимпиадах и в различных сборниках.*
6. Лунин В.В., Кузьменко Н.Е., Рыжова О.Н., Ненайденко В.Г. Химия 21 века. Международные Менделеевские олимпиады школьников по химии / Chemistry of 21st: International Mendeleev Chemistry Olympiad. М., 2007.
7. Лунин В.В. (ред.). Задачи Всероссийских олимпиад по химии. М., «Экзамен», 2004.

Дальше – научная литература (только та, на которую ссылаемся в тексте, прочитать полезно всё – вместо телевизора, плодотворного нахождения вконтакте и пр.):

8. Джуга М., История химии. М.: «Мир», 1975. *Из предисловия: «Автор отобрал из огромного фактического материала все наиболее значительное и изложил его в краткой и логически стройной форме».*

9. Реми Г. Курс неорганической химии. Том 1, М.: ИИЛ, 1963. Том 2, М.: Мир, 1966. *Наизусть учить категорически не рекомендуется...*

10. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. Высший химический колледж РАН, М., 1997. *Выложено на многих сайтах, в частности, на сайте кафедры фундаментальных основ химии химфака МГУ: www.funchem.org.*

11. Турова Н.Я. Таблицы–схемы по неорганической химии. М., МЦНМО, 2009. *Упрощенный (для школьника) вариант Туровских таблиц. Зато в цвете, легче ориентироваться.*

12. Маргулис М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Высшая школа, 1984. *Весьма увлекательно – обычные реакции идут совсем не так, как им положено...*

13. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов в 4-х книгах. М., Мир, 1987. *Классика. И не надо пугаться сложности курса – все разложено по полочкам, читать можно с любого места, пропуская непонятное – потом разберется.*

14. Смит В. А., Дильман А. Д. Основы современного органического синтеза. М. : БИНОМ, 2012. *Учебник написан сотрудниками Института органической химии РАН, т.е. химиками «от станка», так что можно быть уверенным в актуальности и качестве материала.*