

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

Стандартные алгоритмы решения нестандартных химических задач

Учебное пособие для подготовки
к олимпиадам школьников по химии



Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
Высший химический колледж Российской академии наук
Издательство физико-математической литературы (ФИЗМАТЛИТ)

Москва, 2012

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

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. 253с.

ISBN 9875-94052-218-8

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 таких задач, а также закономерности алгоритмов их решений.

Рекомендовано ученым советом Высшего химического колледжа РАН и ученым советом кафедры фундаментальных проблем химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова для подготовки к олимпиадам школьников по химии, а также для поступающих в вузы химического профиля.

ISBN 978-5-94052-218-8



ISBN 9875-94052-218-8

© Составление: И.В.Свитанько, В.В.Кисин, С.С.Чуранов, 2012.

© Оформление и верстка: И.В.Свитанько, 2012.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Раздел I. Алгоритмы решения расчетных задач

1. Расчеты без химических реакций.....	6
1.1. Аддитивные смеси	6
1.2. Определение формулы химического соединения по явно заданным количественным параметрам	9
2. Расчеты с использованием уравнений химических реакций	19
2.1. Определение формулы вещества по количественным данным о его превращениях	19
2.2. Расчет по одному уравнению реакции	44
2.2.1. Простая пропорция с явно заданными количественными параметрами	44
2.2.2. Избыток (недостаток) одного из реагентов	50
2.2.3. Неявно заданные количественные параметры	53
2.2.4. Расчеты с использованием разности масс реагентов и продуктов реакции	61
2.2.5. Сравнение количественных данных нескольких процессов	64
2.3. Расчеты по нескольким уравнениям химических реакций ...	70
2.3.1. Последовательные реакции (составление «стехиометрических схем»)	70
2.3.2. Расчеты по уравнениям одновременно протекающих реакций («задачи на смеси»)	79

Раздел II. Алгоритмы решения качественных задач

II.1. Задачи-головоломки

1. Рассуждения о ключиках, или почему задачи называются «качественными»	105
2. Виды ключей	107
2.1. Органолептические свойства, идентификация по цвету и запаху, аналитические качественные определения	110
2.2. Агрегатное состояние	117
2.3. Ключевое химическое свойство	123
2.4. Расчет как ключевой фактор в решении качественных задач	142
2.5. Уникальные физические свойства. Структурные, спектральные особенности соединений как ключевой фактор логики решения задачи	170
2.6. Задачи, требующие эрудиции и/или сообразительности	178

II.2 Задачи-эссе (научные проблемы в задачах химических олимпиад)

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

Игорь Свитанько, Вадим Кисин

Предисловие

Никого не собираемся убеждать в правильности издания книг для избранных – либо есть понимание, что будущее страны - в руках у нынешних вундеркиндов (если не уедут), либо нет.

Ни при каких экономических обстоятельствах не переведется тип энтузиаста-учителя, отдающего остаток сил (после школьной каждодневной суеты) той малой части учеников, чьи имена могут войти в историю отечественной науки.

Для того, чтобы помочь такому учителю не так часто изобретать велосипед, а его ученику дать возможность что-то делать самостоятельно, не разыскивая старые копии задач минувших олимпиад, а используя приведенные достаточно очевидные алгоритмы и примеры задач, и задуман этот задачник.

Практически все задачи взяты из химических олимпиад разных лет, и большая часть из них - авторские. Остальные сочинялись таким большим количеством наших коллег, что нет никакой возможности изъясниться в уважении всем. Несколько имен, принадлежащих эпохе 60-70-х, откуда в основном взяты задачи, тем не менее, назовем – это В.С.Днепровский, В.В.Загорский, В.И.Дайнеко, В.Г.Розанцев, В.В.Стецик, Т.А.Адамович, Г.Б.Вольеров.

Практика показывает, что задачи олимпиад, не требующие нетрадиционного мышления, быстро оказываются в перечне задач приемных экзаменов какого-либо известного ВУЗа. Это лестно, но реально полезен для развития химической логики другой класс задач - задачи “с изюминкой”, требующие, помимо знания предмета, нестандартного логического подхода. Иногда это “замаскированные” под задачи реальные научные проблемы, а иногда за условием на полстраницы кроется решение на полстроки.

У того читателя (“решателя”), который считает, что никакие химические проблемы ему не страшны, имеется возможность убедиться в этом, прорешав предложенные задачи. Для начала предлагаем поделить квадрат на пять равных по площади частей.

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 сначала идут простые задачи, затем более сложные. Решения задач, казавшихся авторам проблемными или наиболее общими, даны подробно, остальных – схематично (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 смесями назовем смеси, подчиняющиеся общему закону аддитивности:

$$C_1M_1+C_2M_2+\dots+C_nM_n = C_{см}(M_1+ M_2+\dots+ M_n) \quad (1)$$

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; $C_{см}$ – «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.

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

Обозначим за i количество компонентов. Тогда

$$C_{см} = \frac{\sum C_i M_i}{M_{см}}, \text{ а } C_x = \frac{M_{см} C_{см} - \sum M_i C_i}{M_x}$$

где $C_{см}$ – свойство смеси, x – компонент с неизвестным параметром,

а $M_x = M_0 - \sum M_{i-1}$.

Составим алгоритмы более сложных случаев:

1) Смесь из двух компонентов с двумя неизвестными параметрами.

2) Смесь произвольного количества компонентов 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 их двух компонентов с двумя неизвестными.

Для двухкомпонентной смеси соотношение (1) имеет вид

$$C_1m_1 + C_2m_2 = C_0(m_1 + m_2) \quad (2)$$

Преобразовываем в отношение m_1/m_2 :

$$\begin{aligned}
 C_1 m_1 - C_0 m_1 &= C_0 m_2 - C_2 m_2 \\
 m_1(C_1 - C_0) &= m_2(C_0 - C_2); \\
 \frac{m_1}{m_2} &= \frac{C_0 - C_2}{C_1 - C_0}
 \end{aligned} \tag{3}$$

Представив эту пропорцию в виде «креста»:

$$\begin{array}{c}
 C_1 \quad \diagdown \\
 \quad \quad \quad C_0 \\
 C_2 \quad \diagup
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \diagup \\
 \quad \quad \quad C_0 \\
 \quad \quad \quad \diagdown
 \end{array}
 = \frac{C_0 - C_2}{C_1 - C_0} = \frac{m_1}{m_2}$$

получим так называемое «правило креста».

Разберем несколько примеров.

Пример 1. Чему равно содержание (%) 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 каждых 100 атомах природного неона, тогда число атомов ^{22}Ne будет $(100-x)$. Масса x атомов ^{20}Ne равна $20x$, а масса $(100-x)$ атомов равна $^{22}\text{Ne} - 22 \cdot (100-x)$. По закону аддитивности:

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

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 $^{22}\text{Ne} - 10\%$.

Пример 2. Каково содержание изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl в природном хлоре, имеющем относительную молекулярную массу 70,90? 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:

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

$$x = 77,5.$$

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

Способы разделения изотопов:

- 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) Каковы массы 10- и 25%-ных растворов гидроксида натрия, которые необходимо смешать для получения 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»:

$$а) \frac{10}{25} \begin{array}{l} \searrow \\ \nearrow \end{array} 20 \begin{array}{l} \searrow \\ \nearrow \end{array} \frac{5}{10} = \frac{m_1}{m_2}, \text{ т.е. } \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2}$$

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.

$$б) \text{ Аналогично, } \frac{30}{0} \begin{array}{l} \searrow \\ \nearrow \end{array} 10 \begin{array}{l} \searrow \\ \nearrow \end{array} \frac{10}{20} = \frac{1}{2}, \text{ и массы 10\%-ной } H_2SO_4 \text{ и}$$

воды – $1 \cdot 300/3 = 100$ г 30% H_2SO_4

$$2 \cdot 300/3 = 200 \text{ г воды.}$$

Пример 4. а) Сколько миллилитров воды следует взять для растворения 27,8 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, чтобы приготовить 8%-ный (по массе) раствор $FeSO_4$?

б) Сколько граммов $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ нужно добавить к этому раствору, чтобы массовая доля возросла до 15%?

Решения:

Вариант а1) В 1 моль $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ содержится 1 моль $FeSO_4$. Для приготовления раствора взяли 27,8 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 $FeSO_4$ в растворе:

$$\omega_1(FeSO_4)(\%) = \frac{15,2}{(27,8+x)} \cdot 100\% = 8\%; \quad x = 162,2 \text{ г.}$$

Вариант а2) Рассматриваем $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ как «квазираствор» $FeSO_4$ в собственной кристаллизационной воде. Тогда массовая доля $FeSO_4$ в этом «растворе» – $152/278 = 0,547$.

Теперь мы можем применить правило креста для «растворов» с содержанием $FeSO_4$ 152/278 и 0:

$$\frac{0,547}{0} \begin{array}{l} \searrow \\ \nearrow \end{array} 0,080 \begin{array}{l} \searrow \\ \nearrow \end{array} \frac{0,08}{0,467} \quad \text{Отсюда } x = 162,3 \text{ г}$$

Вариант б1) Если в полученный раствор внести y г, т.е. $y/278$ моль $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, то масса раствора станет равной $(27,8 + 162 + y)$ г, а масса растворенного $FeSO_4$ в этом растворе будет равна:

$$\omega_2(FeSO_4)(\%) = \frac{15,2+0,574y}{27,8+162,2+y} \cdot 100\% = 15\%$$

Отсюда $y = 33,5$ г.

Вариант б2) Применим правило креста для реального 8%-ного раствора и

54,7%-ного «квазираствора»:

$$\frac{8}{54,7} \left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} 15 \left. \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right\} \frac{39,7}{7} = \frac{162,2+27,8}{x}$$

Отсюда $x = 33,5$ г.

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

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» (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 пр.) на атомные массы элементов.

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

$$n:m:k = \frac{x}{M(x)} : \frac{y}{M(y)} : \frac{z}{M(z)}, \text{ представленное в целых числах.}$$

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

В разделе 2 представлен более сложный алгоритм с предварительным определением «масс» элементов в соединении по продуктам его реакций, например, горения.

Задачи:

1. Соль, содержащая некоторый элемент X , имеет следующее массовое соотношение элементов $X : N : N : O = 12 : 5 : 14 : 48$. Какова формула этой соли?
2. Вещество A , содержащее 24,24% C , 4,04% H и 71,72% Cl , при нагревании с водой в присутствии слабого основания превращается в вещество B , дающее реакцию серебряного зеркала. Напишите структурные формулы веществ A и B .

3. Вещество, плотность по водороду которого равна 21, состоит из 85.71% углерода и 14.29% водорода. Определите его молекулярную формулу.
4. Вещество состоит из 34,59% Na, 23,31% P, 42,10% O. Определите его молекулярную формулу.
5. Вещество содержит 15,18% C, 6,33% H, 17,72% N и 60,76% O. Определить его формулу, класс веществ, к которому его можно отнести.
6. Неорганическое соединение содержит 12,28% азота, 3,50% водорода, 28,07% серы и кислород. Назовите это соединение и кратко охарактеризуйте его свойства.
7. Количественный анализ неизвестного неорганического соединения А показывает, что оно содержит натрия – 18,55%, серу – 25,80% и кислород. При нагревании А легко превращается в жидкость, которая при нагревании с карбидом кальция (метод количественного определения воды) выделяет ацетилен: 1,680 г исследуемого вещества дает 0,378 л ацетилена (условия нормальные). Установить формулу вещества А и указать, реагирует ли оно: 1) с соляной кислотой; 2) с иодом; 3) с хлоридом серебра. Если указанные реакции происходят, напишите уравнения соответствующих превращений. Из каких доступных в лаборатории соединений можно получить вещество А? Ответ мотивируйте необходимыми уравнениями реакций.
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. Некоторые квасцы [кристаллогидрат $A^{1+}B^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] содержат 51,76% кислорода и 4,53% водорода. Определите их состав.
11. Для установления строения трех соединений А, Б, В проведен ряд исследований.
- I. 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 $-2,5\text{ }^\circ\text{C}$. Затем куски льда быстро удалили. Масса раствора составила 76,1 г, $pH=1,4$. 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.

II. Вещество Б представляет собой жидкость, растворимую в воде, 10%-ный водный раствор имеет pH ~ 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.

III. 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 замораживания 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.

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

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

3. Изобразите структурную формулу вещества В. Напишите уравнение щелочного и кислотного гидролиза этого вещества.

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

Решения:

1. Пусть формула соли $H_aN_bO_cX_d$.

Тогда можно записать соотношение

$$a:b:c:d = \frac{5}{1} \cdot \frac{14}{14} \cdot \frac{48}{16} \cdot \frac{12}{A(X)}$$

где $A(X)$ – атомная масса неизвестного элемента.

Пусть атомная масса неизвестного элемента $A(X)$, тогда $17,72/A = 15,19/12$

(так как по условию число атомов неизвестного элемента равно числу атомов углерода), отсюда $A(X) = 14$ – азот.

Простейшая формула вещества NH_5CO_3 .

Вспоминаем, что за соль может не содержать металлов – гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 , относящийся к классу кислых солей и разлагающийся при нагревании по уравнению

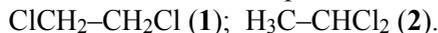


2. Простейшая формула А:

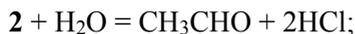
$$v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{Cl}} = \frac{24,24}{12} : \frac{4,04}{1} : \frac{71,72}{35,5} = 2,02 : 4,04 : 2,02 = 1 : 2 : 1$$

Молекулярная формула: $(\text{CH}_2\text{Cl})_n$.

При $n = 1$ и $n > 2$ молекулярная формула не соответствует реальному соединению, т.е. $n=2$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, которой соответствуют две возможные структуры:



Гидролиз:



т.е. А – 1,1-дихлорэтан (2), В – этаналь.

3. Простейшая формула:

$$v_{\text{C}}:v_{\text{H}} = \frac{85,71}{12} : \frac{14,29}{1} = 1 : 2 \text{ (CH}_2\text{)}$$

Молекулярная формула $(\text{CH}_2)_n$, где $n=3$, поскольку молекулярная масса $21 \cdot 2$ (г/моль) = 42 г/моль.

Вещество C_3H_6 (пропен, циклопропан).

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

5. Простейшая формула:

$$v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{N}}:v_{\text{O}} = \frac{15,18}{12} : \frac{6,33}{1} : \frac{17,72}{14} : \frac{60,76}{16} = 1,265 : 6,33 : 1,265 : 3,8 = 1:5:1:3$$

Формула – $(\text{CH}_5\text{NO}_3)_n$. См. задачу 1 – очевидно, что $n=1$, и это гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 .

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

Простейшая формула NH_4SO_4 . Так не бывает, удваиваем, получаем персуль-

фат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Взаимодействует с щелочами с выделением NH_3 , как и все соли аммония. Является сильным окислителем.

7. Молекулярная формула – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – вычисляется по количественным соотношениям элементов (кислород – по разнице) и количеству воды, определяемому по реакции CaC_2 и А. Схема синтеза – в любом учебнике.

8. Пусть формула кислоты $\text{H}_a\text{S}_b\text{O}_c$.

Принимаем содержание водорода (кому как больше нравится) за $x\%$.

Тогда соотношение коэффициентов при трех элементах в молекуле:

$$a:b:c = x/1 : 56,14/32 : (43,86-x)/16 = x : 1,75 : (2,74-x)/16.$$

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 отношения между 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 $x > 0$,

$$\%O = (43,86 - x)/16, \text{ откуда } 39 < \%O < 43,86.$$

Из 1-го 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 $b:c = 2:3$. $\text{H}_a\text{S}_2\text{O}_3$ – формула кислоты (или $\text{H}_a\text{S}_4\text{O}_6$).

Найдем содержание серы и кислорода:

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

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

Вычисляем m , суммируем с 56,14% и вычитаем из 100% то, что получилось, имеем 1,75% водорода.

Подставляя $x = 1,75$ в соотношение $a:b = (x/1) : (56,14/32)$, получаем 1 (т.е. 2:2), а 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 так: $\text{Al}_a\text{Be}_b\text{Si}_c\text{O}_d$. В минерале элементы проявляют характерные степени окисления:

+3	+2	+4	–2
Al_a ,	Be_b ,	Si_c	O_d .
27	9	28	16

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 числа атомов элементов на их степени окисления равняются 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 процентное содержание элементов, находим формулу вещества:

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

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

10. Пусть а – атомная масса А, а b – атомная масса Б.

Решение «в лоб» должно исходить из предположения, что водород содержится только в воде.

Тогда массовая доля водорода равна

$$24/(a+b+192+216) = 0,0453, \text{ откуда } a+b = 121,80.$$

Массовая доля кислорода равна

$$320/(a+b+408) = 0,5176, \text{ откуда } a+b = 210,23.$$

Что-то не так – 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 только аммоний NH_4^+ . Следовательно, квасцы аммонийные.

Если a = 18, то b = 210 – 18 = 192; и второй катион – иридий Ir.

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

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

I. Приближенное значение молекулярной массы кислоты А можно рассчитать по понижению температуры замерзания ее раствора следующим образом. В 76,1 г раствора содержится кислоты А и воды соответственно:

$$m(\text{A}) = 10 \text{ г}, \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 76,1 - 10 \approx 66 \text{ г}.$$

Отсюда находим, что для получения раствора с такой же концентрацией кислоты в 1000 г H_2O следует растворить кислоты А:

$$m(\text{A}) = 10 \cdot 1000 / 66 = 151,5 \text{ г}$$

Крнскопическая постоянная воды показывает, что понижение температуры замерзания раствора, в котором на 1 моль вещества приходится 1000 г H_2O , равно 1,86 °С. Отсюда находим, что понижение температуры замерзания приготовленного раствора кислоты, равное 2,5 °С, соответствует наличию в нем следующего количества вещества:

$$n(\text{A}) = 2,5 / 1,86 = 1,34 \text{ моль}$$

Следовательно, молярная масса кислоты А равна:

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

Таким образом, относительная молекулярная масса вещества А составляет $M_A = 113$. Это значение имеет оценочный характер, так как кислота в растворе частично диссоциирована. Степень диссоциации α кислоты можно определить, рассчитав концентрацию ионов водорода в растворе:

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

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

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:

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

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

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

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:

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

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

$$M(A) = (x+2) \cdot A(C) + (y+2) \cdot A(H) + 4A(O) =$$

$$= 12x + 2 \cdot 12 + y + 2 + 4 \cdot 16 = 12x + y + 90 = 102,6$$

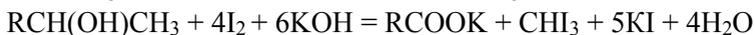
$$\text{Отсюда } 12x + y = 12,6$$

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 два карбоксила, является формула малоновой кислоты



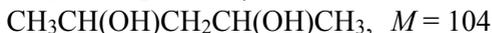
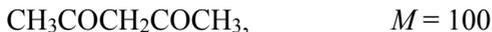
Эта кислота представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 135,6 °С (с разл.).

II. Иодоформная 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:

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

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:

$$n(\text{Б}) = \frac{n(\text{I}_2)}{6} = \frac{5,72 \cdot 10^{-3}}{6} = 9,53 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

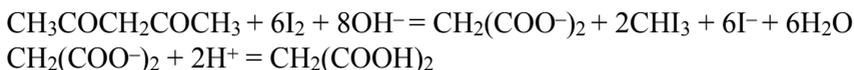
Молярная масса вещества Б будет равна:

$$M(\text{Б}) = m(\text{Б})/n(\text{Б}) = \frac{0,10}{9,53 \cdot 10^{-4}} = 104,3 \text{ г/моль}$$

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 $M(\text{Б}) = 139,9 \text{ г/моль}$.

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. $M(\text{Б}) \approx 122 \text{ г/моль}$.

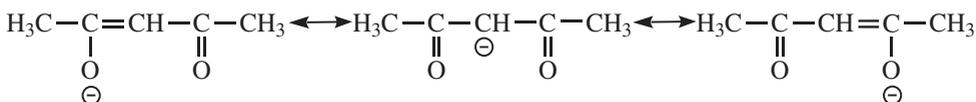
Таким образом, из трех значений рассчитанных молярных масс первое значение наиболее близко к заданному в условии задачи. Отсюда можно сделать вывод, что вещество Б – пентандион-1,3 или ацетилацетон (при обычных условиях жидкость). Его реакция с иодом в щелочной среде с последующим подкислением протекает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



Ацетилацетон реагирует с натрием с образованием ацетилацетоната натрия:



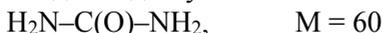
Анион натриевого производного ацетилацетона имеет мезомерное строение:



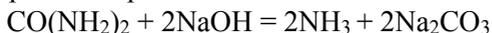
Возможность протекания этой реакции объясняется влиянием обеих карбонильных групп, которые обуславливают кислотность С–Н-связей в группе CH_2 . Такое влияние проявляется также в том, что в водном растворе ацетила-

цетон обладает слабокислотными свойствами (в растворе с рН 4, содержащем ≈ 10 г ацетилацетона в 100 г раствора, или ≈ 1 моль в 1 л раствора, концентрация ионов H^+ равна 10^{-4} моль/л).

III. 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, мочевины):



Величина М хорошо согласуется с приведенной в условии задачи. При щелочном гидролизе карбамида 1 моль этого вещества выделяет 2 моль аммиака:



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

$$n(\text{B}) = m(\text{B})/\text{M}(\text{B}) = 0,12/60 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_3) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Аммиак связывается хлороводородной кислотой:



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

$$n_1(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 0,05 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Из этого количества HCl часть (n_2) затрачена на реакцию с аммиаком, а избыток (n_3) нейтрализован:

$$n_2(\text{HCl}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}, \quad n_3(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

По результатам титрования на нейтрализацию кислоты потребовалось гидроксида натрия: $n(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль

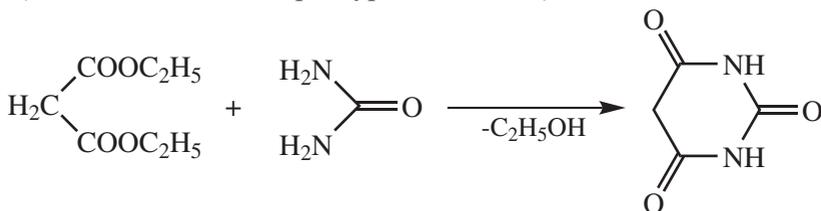
Это количество NaOH эквивалентно количеству HCl , взятой на титрование, что подтверждает вывод о химической природе вещества В.

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 при участии 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 равно:

$$\omega(\text{O}) = 100 - 37,5 - 3,1 - 21,9 = 37,5\%$$

Мольное отношение элементов в этом веществе составляет:

$$n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{N}):n(\text{O}) = \frac{37,5}{12} : \frac{3,1}{1} : \frac{21,9}{14} : \frac{37,5}{16} = 3,125 : 3,1 : 1,56 : 2,34 = \\ = 4 : 4 : 2 : 3.$$

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

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: экстракцией, хроматографией, всевозможными видами спектроскопии, масс-спектрометрией, элементным анализом для определения химического состава соединения. Постараемся познакомиться интересующихся с тем, как из минимума количественных данных можно получить максимум информации о веществе.

Дополнительно к методам решений из разделов 1,2 научимся решать задачи на определение формулы неизвестного вещества по продуктам его превращений.

При сжигании m г органического вещества получено m_1 г диоксида углерода и m_2 г воды. Определить формулу вещества.

Это простейший пример такой задачи. Что такое простейшая (эмпирическая) формула? Это атомные и, соответственно, мольные 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 содержится 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 у 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:

$$v_{\text{C}}:v_{\text{H}}:v_{\text{O}} = \frac{3m_1}{11 \cdot 12} : \frac{m_2}{9 \cdot 1} : \frac{m-3m_1/11-m_2/9}{16} = \frac{m_1}{44} : \frac{m_2}{9} : \frac{(m-3m_1/11-m_2/9)}{16}$$

Формула вещества $[\text{C}_{m_1/44}\text{H}_{m_2/9}\text{O}_{(m-3m_1/11-m_2/9)/16}]_n$

Здесь $n = \frac{\text{относительная молекулярная масса вещества}}{\text{относительная молекулярная масса: рассчитанная по простейшей формуле}}$

Сформулируем задачу в более общем виде:

«При сжигании m г некоторого вещества получены соединения X_pO_q , Y_kO_b, \dots, Z_zO_w (любой из индексов может равняться нулю), массы которых m_1, m_2, \dots, m_n соответственно. Определить формулу вещества».

Решение. Необходимо определить массы элементов X, Y, Z, входящих в упомянутое «некоторое вещество»:

$$\begin{aligned} pM(X) &= pM(X) + 16q \\ m(X) &= m_1 \end{aligned}$$

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

аналогично:

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

масса кислорода в веществе:

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

Простейшая формула в дробных числах:

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

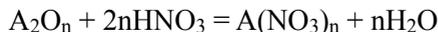
$$\text{формула: } X_{(p m_1 / (p M(X) + 16q))} Y_{(k m_2 / (k M(Y) + 16r))} \dots Z_{(z m_n / (z M(Z) + 16w))}$$

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 в предыдущих разделах.

Пример 1. При взаимодействии оксида некоторого металла с азотной кислотой образовалось 34,0 г соли и 3,6 г воды. Какова масса оксида металла, использованного для реакции?

Решение: Пусть формула соли $A(NO_3)_n$, а оксида A_2O_n . Оксид растворяется в азотной кислоте:



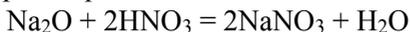
При образовании 1 моль ($[M(A)+62n]$ г) нитрата одновременно образуется $n/2$ моль воды ($9n$ г):



34 г соли — 3,6 г H₂O.

Отсюда $\frac{M(A)+62n}{34} = \frac{9}{3,6}$, или $M(A) = 85-62n$.

Очевидно, что $M(A) > 0$ только при $n=1$. Значит, $M(A) = 23$; это натрий. Оксид натрия растворяется в азотной кислоте:



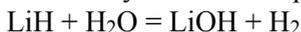
При растворении 62 г Na₂O выделяется 18 г воды,

при растворении x г Na₂O выделяется 3,6 г воды,

$$x=12,4 \text{ г Na}_2\text{O}.$$

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

Решение. Выделившийся на аноде водород содержался в веществе в виде H⁻. Значит, анализу подвергли гидрид: $2\text{H}^- - 2e^- = \text{H}_2$. 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. Существует три элемента с массой, кратной 7: Li, Si, Fe. Кремний ($n=4$) отпадает, поскольку SiH₄ 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 удастся из-за разложения последнего водой:



Пример 3. 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

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

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

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

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

Соединение содержит также кислород, поскольку

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

$$m(\text{O}) = 23 - 15 = 8 \text{ г}$$

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

Молекулярная формула соединения: C₂H₆O. Этой формуле отвечают два изомера: CH₃CH₂OH (этанол) и H₃C–O–CH₃ (диметиловый эфир), но этанол при обычных условиях жидкость, значит, неизвестный газ – диметиловый эфир.

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 Вы можете сказать о его свойствах?

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

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

4. 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.

5. 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?

6. 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.

7. 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.

8. На полное сгорание 1 объема газа X 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 X, укажите, какие из них являются нестабильными и почему.

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

9. При сжигании в токе кислорода 10 г белого кристаллического вещества было получено 3,20 л CO₂ (н.у.) и 6,591 г желтого порошка. Определите

все перечисленные соединения, если известно, что желтый порошок представляет собой бинарное соединение переходного металла, содержащее по данным химического анализа 79,30% металла по массе.

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

11. 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 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.

12. 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 Б 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 – Г и вычислите выход Г в расчете на взятое количество исходного вещества А.

13. 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 – Г, напишите уравнения реакций.

14. Белое кристаллическое вещество А не разлагается при нагревании; 3,783 г этого вещества растворили в сильноразбавленном 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 – Е. Напишите уравнения реакций. Ответ подтвердите расчетом.

15. Газ А (плотность 1,25 г/л (н.у.)) может быть получен реакцией бинарного солеобразного вещества, содержащего водород, с хлоридом элемента Х. Газ этот используется как ракетное топливо, так как выделяет большое количество тепла при сгорании. Газ А обесцвечивает бромную воду; если после этого раствор упарить досуха, в остатке окажется единственное вещество Б – важный фармакологический препарат. Эбулиоскопическое измерение (по повышению температуры кипения раствора) относительной молекулярной массы Б дало величину 62. Конденсат, собранный при упаривании, содержит, кроме воды, также одно вещество, дающее осадок с раствором нитрата серебра. Массовая доля серебра в осадке 57,45%. Определите, о каких веществах идет речь, свой ответ логически обоснуйте. Как Вы считаете, 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?

16. Некоторая жидкость перегоняется в интервале температур 34–40°C. Она мало растворима в воде, не способна к реакции с гидроксидом меди (II), очень медленно реагирует со щелочью на холоду. 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 обработали 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.

17. 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?

18. Соединение Х состоит из азота и водорода. При сильном нагревании 3,2 г вещества Х 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.

19. 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.).

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

21. 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 высокочистом 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?

22. Бесцветная легкокипящая несмешивающаяся 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 энергичном 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. Что за вещества А, Б, В? Какие процессы протекали при окислении А и Б? Как можно синтезировать А из природного сырья?

23. В избытке кислорода сожгли 1,00 г 10,0% 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, йодоводородная кислота, бутен-2, диметилдисульфид).

24. Известный газообразный углеводород объемом 10 мл смешали с 70 мл кислорода, и смесь сожгли. По окончании реакции после конденсации водяных паров объем газовой смеси составил 65 мл. При пропускании газа в раствор гидроксида калия объем его уменьшился до 45 мл. Рассчитайте молекулярную формулу неизвестного углеводорода, считая, что объемы газов измерены при н.у.

25. Органическое вещество А, содержащее 41,38% (масс.) углерода, 3,45% водорода, остальное — кислород, является сырьем для получения ряда продуктов по схеме:



Состав вещества Б: 55,81% (масс.) углерода, 6,97% водорода, остальное — 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 в схеме.

26. К 200 г 15,55%-ного раствора соли ртути состава $\text{Hg}_x(\text{NO}_3)_2$, (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.

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 азота образовалось 2,24 л, что составляет 0,1 моль.

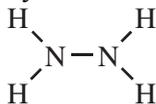
Водорода в воде:

в 18 г H_2O — 2 моль,

в 3,6 г H_2O — 0,4 моль,

0,1 моль N_2 составляет 0,2 моль атомов азота.

Соотношение азота и водорода в соединении составляет 0,2:0,4=1:2. Простейшая формула вещества — NH_2 . $M_{(\text{NH}_2)}=16$; $M_{(\text{N}_2\text{H}_4)}=32$ совпадает с заданной в условии задачи. Отсюда формула исходного вещества:



N_2H_4 – гидразин, при комнатной температуре бесцветная жидкость.

Определяем брутто-формулу органического вещества. Рассчитываем соотношение элементов в веществе:

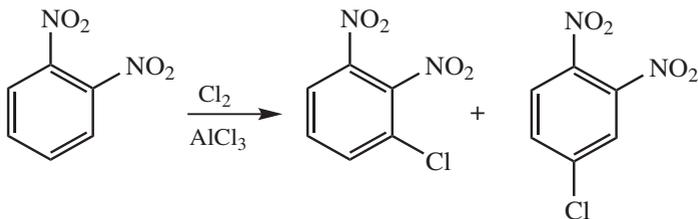
$$C:N:H = (16,8/22,4) : (2,80 \cdot 2/22,4) : (4,50 \cdot 2/18) = 6:2:4$$

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

$$C:O = (16,8/22,4) : [(21,0 - (16,8 \cdot 12/22,4 + 2,80 \cdot 28/22,4 + 4,50 \cdot 2/18))/16] = 6:4$$

В результате получаем брутто формулу: $C_6H_4N_2O_4$.

Исходя из реакции с $Cl_2/AlCl_3$ органическое вещество, вероятно, динитробензол. Исходя из образования только двух моноклорпроизводных – 1,2-динитробензол (другие изомеры дают большее количество моноклорпроизводных):



2. $M_2(SO_4)_3 = M_2O_3 + 3SO_2 + 1,5O_2$.

Пусть m – молекулярная масса металла, тогда:

$(2m+288)$ г сульфата дают $(2m+48)$ г оксида,

80 г сульфата – $(m-24)$ г,

$$(2m+288)/80 = (2m+48)/(m-24);$$

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

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

$$m = -20 \pm \sqrt{400 + 5376} = -20 \pm \sqrt{5776};$$

$$m = -20 \pm 76,$$

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

Этот элемент – железо.

3. Реакция: $2MSO_4 = 2MO + 2SO_2 + O_2$.

Пусть атомная масса металла = x .

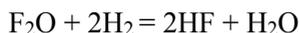
Тогда из $(x + 96)$ г сульфата получится $(x + 16)$ г оксида (= a).

из $(x + 16)$ г сульфата получится $(x + 16)^2/(x + 96)$ г оксида (= b)

из $(x + 16)^2/(x + 96)$ г сульфата получится $(x + 16)^3/(x + 96)^2$ г оксида (= 20 г).

Решаем последнее уравнение (если знаем, как), получаем $x = 64$, искомый сульфат: $CuSO_4$.

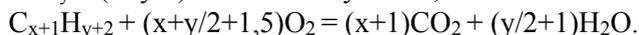
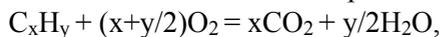
4. Так как в состав конечной смеси входят только H, F и O, то вариант только один – первоначально в системе были F_2O_x и H_2 . Так как объемное соотношение эквивалентных количеств 1:2, то $x = 1$:



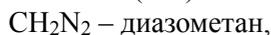
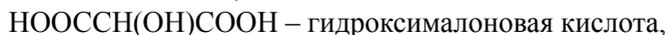
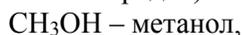
Смесь HF и H₂O в мольном отношении 2:1, как нетрудно убедиться, содержит 69 массовых % HF:

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

5. Для окисления группы –CH₂– (гомологической разности) нужно три атома кислорода. Поэтому исходное вещество также должно окисляться тремя атомами кислорода, тогда следующий член гомологического ряда будет окисляться шестью атомами кислорода:



Примеры веществ, окисляемых тремя атомами кислорода (первые члены гомологических рядов):



6. 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:

$$\frac{248 \cdot 25,8}{32 \cdot 100} = 2 \text{ моль атомов S} \text{ и } \frac{248 \cdot 51,61}{16 \cdot 100} = 8 \text{ моль атомов O}_2.$$

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 тогда получающиеся брутто-формулы не соответствуют реальным соединениям). Если металл Na, тогда соль – Na₂S₂O₃·5H₂O – тиосульфат натрия.

7. В реакции $\text{X} + n/2\text{Cl}_2 = \text{XCl}_n$

отношение масс хлорида и неизвестного элемента равно

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

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

$$m(\text{XCl}_n)/m(\text{X}) > 8,5$$

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

У. 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:

$$x = \frac{3,5}{7,5M - 35,5m}$$

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:

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

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

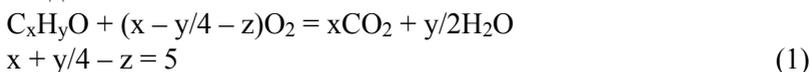
Т.е., одно из веществ в смеси – бериллий, другое – любое простое вещество, реагирующее с хлором. Для смеси бериллия с литием:

$$\omega(\text{Be}) = 86\%, \omega(\text{Li}) = 14\%.$$

8.

1. Определение молекулярной формулы.

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



$$\frac{44 \cdot x}{18 \cdot y/2} = 4,89, \text{ или } 44x = 44y, \text{ или } x = y \tag{2}$$

подставляем в (1), получаем

$$1,25x - z = 5$$

x, y, z принимают только целые значения:

если $z = 0$, $x - y = 4$;

если $z = 1, 2, 3, 4$ – то x, y – нецелые числа

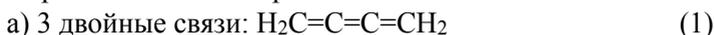
если $z = 5$, то $x = y = 8$

При $z = 5$, $x = y = 8$ имеем: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ – как минимум, не газ – не подходит; значения $z > 5$ не имеет смысла рассматривать. При $x = y = 4$, а $z = 0$ соединение X имеет молекулярную формулу C_4H_4 , отвечающую газообразному продукту.

2. Структурные изомеры.

В формуле полученного углеводорода 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.

3. Рассмотрим возможные варианты:



б) 1 тройная и 1 двойная связи: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ (2)

в) 2 двойные связи и 1 цикл:



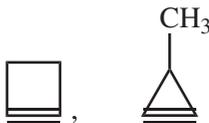
, но циклобутадиен является антиароматическим соединением, стабильное его существование возможно лишь в виде лиганда в металлокомплексе;



(3)

существование реально, хотя соединение весьма реакционноспособно.

г) 1 тройная связь и 1 цикл:



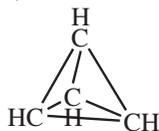
– не могут существовать по стерическим причинам, так как при sp -гибридизации углерода с тройной связью угол $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ должен быть близок к 180° ;

д) 1 двойная связь и 2 цикла:



– существование невозможно по стерическим причинам (двойная связь в голове мостика – правило Бредта);

е) 3 цикла:



(4)

тетраэдран, вполне реальная молекула.

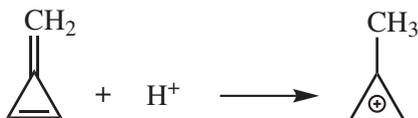
Таким образом, реальными являются лишь 4 соединения.

3. Кислотные и основные свойства.

Кислота – это донор протонов, основания – акцептор протонов (по Бренстеду).

Наиболее сильной кислотой среди (1) – (4) будет (2), поскольку известно, что алкины с концевой CH -группой способны реагировать с натрием с выделением водорода и обменивать H^+ на Ag^+ и Cu^+ (ацетилениды серебра и меди).

Наиболее сильным основанием будет (3):



Присоединение протона приводит к 2-метилциклопропенильному катиону, устойчивость которого обусловлена его ароматичностью. Действительно,

он имеет плоский цикл, а число π -электронов равно 2, что отвечает правилу Хюккеля.

9. Очевидно, что бинарное соединение, образующееся при сжигании в токе кислорода, это оксид. Обозначим через x молекулярную массу металла, тогда можно составить уравнение: $x/(x + n \cdot 16) = 0,793$, где n – количество атомов кислорода. Перебором n находим, что при $n = 3$ $x = 183,9$, что соответствует вольфраму, т.е. исходное белое кристаллическое вещество содержит вольфрам, углерод и кислород.

Рассчитаем соотношение элементов:

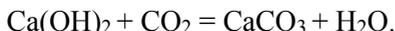
$$W:C:O = [6,591 \cdot M_{(W)}/M_{(WO_3)} \cdot 10,00] : [3,820 \cdot M_{(C)}/22,4 \cdot 10,00] : [(10,00 - 6,591 \cdot M_{(W)}/M_{(WO_3)} - 3,820 \cdot M_{(C)}/22,4)/10,00] = 1:6:6.$$

Простейшая формула вещества: WC_6O_6 – карбонил вольфрама $W(CO)_6$.

10. Существует большой пласт олимпиадных 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 вид таких задач. Задается непонятное количество $Ca(OH)_2$, и вариантов решения сразу два – с его недостатком и с его избытком. В недостатке щелочи лишнее CO_2 растворяет осадок карбоната (точнее, он сразу выпадает лишь частично), в избытке – все нормально, по $CaCO_3$ можно считать (если, конечно, не принимать в расчет заметную растворимость карбоната кальция в воде).

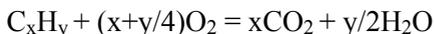
Запишем уравнение реакции:



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 CO_2 образовалось при горении $0,01$ моль, а исходного углеводорода было взято также $0,01$ моль ($0,224/22,4$).

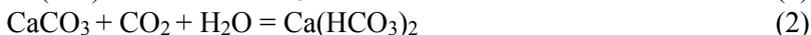
Уравнение реакции:



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

Теперь пусть в избытке будет CO_2 .

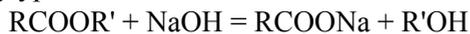
Уравнения реакций:



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 этого следует, что взятый углеводород – пропан C_3H_8 .

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



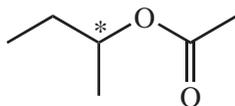
По условию задачи количество сложного эфира, взятого для гидролиза, и полученного спирта составляет соответственно:

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

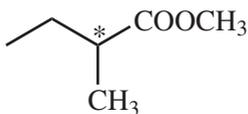
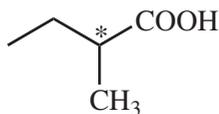
Молярная масса спирта равна:

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

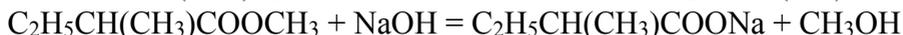
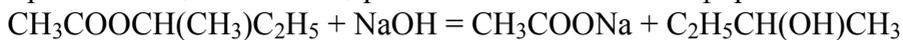
Такую молярную массу имеют изомерные бутиловые спирты $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Исходя из заданной формулы сложного эфира, можно сделать заключение, что он является одним из изомеров бутилацетата $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$. Единственный из изомерных бутиловых спиртов, имеющий хиральный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



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:

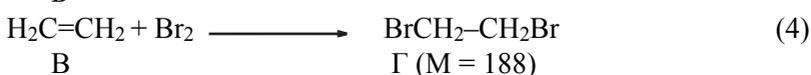
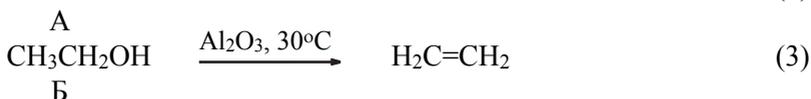


12. Молекулярная формула А в общем виде – $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. По данным условия

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

Простейшая формула вещества А: C_2H_4O ($M_0 = 44$), а его молекулярная формула $(C_2H_4O)_n$. Поскольку $M = 2D_{H_2} = 2 \cdot 22 = 44$, то $n = M/M_0 = 1$, и простейшая формула совпадает с молекулярной. Итак, А имеет формулу C_2H_4O .

Восстановление аммиачного раствора оксида серебра, присоединение водорода при $20^\circ C$ указывает на наличие альдегидной группы CHO ; в этом случае А – ацетальдегид (этаналь) CH_3-CHO . Его превращения описывают следующие уравнения:



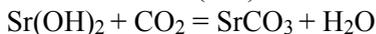
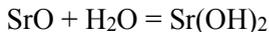
Для превращений было взято $n_1 = 11/44 = 0,25$ (моль) CH_3CHO . По уравнениям (2), (4) могло быть получено $n_2 = n_1 = 0,25$ моль $BrCH_2-CH_2Br$, массой $m_1 = 188 \cdot 0,25 = 47$ (г). В результате опытов получено 37,5 г $C_2H_4Br_2$, следовательно, его выход в расчете на взятый CH_3CHO составляет $n = 37,5/47 = 0,8$, или 80 %.

13. Определяем молярную массу вещества, содержащего 1 моль атомарного углерода: $12/0,0814 = 147,4$ г/моль. На кислород в полученном веществе придется $147,4 \cdot 0,325 = 48$ 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. Металл – стронций.

Полученный продукт Г: $SrCO_3$, тогда А: SrO , Б: H_2O , В: $Sr(OH)_2$.

Уравнения реакций:



14. Формула оксида Е – X_nO_m .

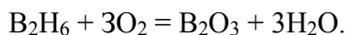
$$nM_x = m \cdot 16/0,6895 - m \cdot 16.$$

При $n = 2$, $m = 3$, $M_x = 10,81$.

При других наборах решений нет, следовательно Х – 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; Г – Na, B, O.

Формула Г: NaBO_2 , поскольку

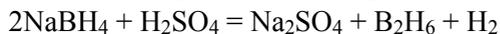
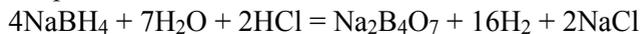
$$34,94/22,99 : 16,43/10,81 : 48,63/16,00 = 1,52 : 1,52 : 3,04.$$

Масса А, содержащего 1 моль бора, равна: $3,783/0,1 = 37,83$ (г).

Тогда $37,83 - 10,81 - 22,99 = 4,03$; $4,03/4 = 1,008$, это водород.

Вещество А – NaBH_4 , вещество В – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Уравнения реакций:



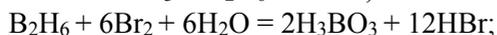
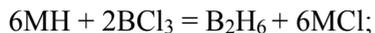
15. Солеобразное вещество, состоящее из двух элементов, один из которых – водород, очевидно, гидрид, т.е. соединение с H⁻. Соединение с H⁺ обладало бы кислотными свойствами. Ясно, что второй элемент гидрида более электроположительный, чем водород, и будет реагировать с XCl_3 с отщеплением хлора. Тогда оставшиеся ионы в соединении друг с другом будут иметь формальные заряды X^{3+} и H⁻. Указание на то, что А – газ, свидетельствует о следующем: во-первых, X – элемент, расположенный в IIIA группе периодической системы и, во-вторых, это элемент легкий. Можно предположить, что газ А – например, гидрид бора.

Соединение Б по условию не содержит брома $M = 62 < M(\text{Br}) = 80$, т.е. это – либо продукт окисления А, либо продукт его гидролиза. Вполне логично предположить, что, поскольку все происходило в воде, Б содержит водород и кислород. Фармакологические свойства Б указывают на борную кислоту H_3BO_3 . Осадок, по расчету, – AgBr :

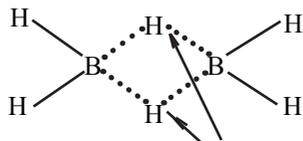
$$\begin{aligned} 108 \text{ г Ag} & \text{ — } 57,45\% \\ x \text{ г} & \text{ — } 42,55\%, \quad x = 80. \end{aligned}$$

В конденсате была, таким образом, бромистоводородная 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 свидетельствует о том, что $M_r(\text{A}) = 28$; поэтому полученную формулу гидрида необходимо удвоить. В этом случае имеем B_2H_6 .

Уравнения упомянутых в условиях задачи химических реакций:



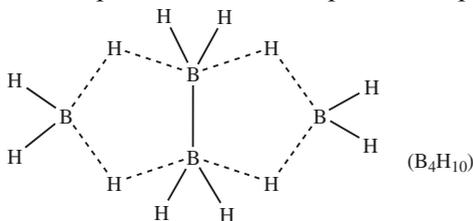
Очевидно, что такое соединение, как B_2H_6 (диборан), структуру которого можно изобразить только так:



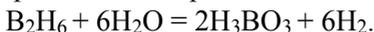
(«Мостиковые» атомы водорода)

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

Реакция диборана с бромной водой проходит неоднозначно; может идти побочная реакция с водой, причем эта реакция идет в большей степени



по мере разбавления бромной воды:



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

$$\frac{2,003 \cdot 12,011}{44,01} = 0,5467 \text{ (г) C};$$

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

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

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

Брутто-формула:

$$\frac{0,5467}{12,011} : \frac{0,1135}{1,008} : \frac{0,1671}{35,453} : \frac{0,1727}{15,999} = x : y : n : p;$$

$$0,04554 : 0,1126 : 0,0047 : 0,0108 = x : y : n : p;$$

$$9,685 : 23,96 : 1 : 2,298 = x : y : n : p.$$

Соотношение атомов должно быть целочисленным, и подобрать такое соотношение в нашем случае не представляется возможным. Вероятнее всего, жидкость – это смесь, на что указывает и температура ее кипения. Предположим сначала, что смесь состоит из двух компонентов.

Возможны два варианта.

Вариант 1) Cl и O присутствуют в одном соединении:

а) хлорзамещенные спирты и кислоты ассоциированы (водородная связь), кипят при высокой температуре и растворяются в воде;

б) хлорзамещенные альдегиды реагируют с $\text{Cu}(\text{OH})_2$;

в) α -хлорзамещенные эфиры гидролизуются на холоду NaOH ;

г) β -хлорзамещенные эфиры имеют высокие температуры кипения.

Значит, подобрать такое соединение не представляется возможным.

Вариант 2) Cl и O присутствуют в различных соединениях:

а) по тем же причинам, что и в предыдущем варианте, отбрасываются спирты, кислоты и альдегиды;

б) иодэтан может дать только диэтиловый эфир; из кислородсодержащих соединений подходят только простые эфиры;

в) сложные эфиры не подходят либо заведомо, либо потому, что реагируют с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (дают формиаты).

Остается диэтиловый эфир:

$$x : y : p = 4 : 10 : 1;$$

$$x : y : p = 9,192 : 22,98 : 2,298.$$

Для второго вещества остается:

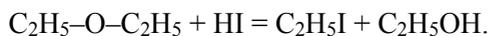
$$0,493 : 0,98 : 1 = x : y : n;$$

$$x : y : n = 1 : 2 : 2.$$

Из хлорсодержащих соединений подходят $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_n$, однако $n=1$ исключается, так как температура кипения искомого соединения выше, чем у дихлорметана CH_2Cl_2 (40°C).

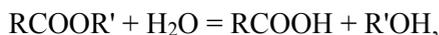
Проверяем реакции диэтилового эфира и дихлорметана, по-видимому, входящих в состав исходной жидкости. С кипением все в порядке, оба кипят ниже 40 . С гидроксидом меди разобрались выше, дихлорметан со щелочью на холоду действительно реагирует медленно, а при кипячении гидролизуетея до формальдегида. Запах формальдегида, действительно, приятным не назовешь.

Диэтиловый эфир действительно расщепляется HI при некотором старании в виде длительного кипячения в закрытом сосуде под давлением:



Однозначно ли решение этой задачи? А не знаем. Подумайте, может, найдете что-то еще, удовлетворяющее заданным параметрам?

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



то его также было $0,14$ моль. Составляем пропорцию:

7,42 г – 0,14 моль,

x г – 1 моль,

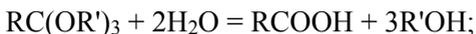
отсюда x = 53;

Молярные массы M(R) + M(R') получаются вычитанием молярной массы COO из молярной массы эфира:

$$53 - 44 = 9.$$

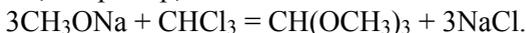
Эфира с такой малой молярной массой не существует. Значит, что-то не так в предложенной выше структуре исходного эфира?

Имеем право предположить, что количество кислотных групп не равно количеству спиртовых, т.е. $n(R) \neq n(R')$, и гидролизовался эфир общей формулы $RC(OR')_x$. Уже при x=3 получается более правдоподобный вариант:



при этом M(эфира) = 106. Кислоты получено 0,07 моль, M = 3,22/0,07 = 46. Это муравьиная кислота. Для спирта соответственно 0,21 моль и M = 32, что соответствует метанолу. Значит, x = 3, и исходный эфир – $(CH_3O)_3CH$. Назовем его для простоты триметилортоформиатом. Значение x = 4 подставить предположить довольно сложно – углерод все-таки четырехвалентный...

Приходится признать, что карбоновая кислота способна образовать сложный эфир, несколько отличающийся от привычного из учебника. Синтезировать его можно, например, так:



18. Исходя из объема и плотности газовой смеси ($H_2 + N_2$), оставшейся после прохождения продуктов разложения вещества X через серную кислоту, определяем ее массу и молярную массу:

$$m_1 = V\rho = 1,4 \cdot 0,786 = 1,1 \text{ (г)}$$

$$M_1 = V_M\rho = 22,4 \cdot 0,786 = 17,6 \text{ (г/моль)}$$

Если принять, что 1 моль этой смеси содержит 1 моль N_2 и (1 – x) моль H_2 , то молярную массу можно выразить так:

$$M_1 = xM_{(N_2)} + (1 - x)M_{(H_2)} = 28x + 2(1 - x)$$

Подставляя значение M_1 в это уравнение, находим:

$$x = 0,6 \text{ моль, } n(N_2) : n(H_2) = 0,6 : (1 - 0,6) = 3:2.$$

Масса и объем газообразных продуктов разложения вещества X, абсорбированных серной кислотой, равны:

$$m_2 = 3,2 - 1,1 = 2,1 \text{ (г);}$$

$$V_2 = 1,4 \cdot 28 - 1,4 = 2,52 \text{ (л)}$$

Средняя молярная масса поглощенных газообразных веществ составит:

$$\overline{M}_2 = \frac{V_m m_2}{V_2} = \frac{22,4 \cdot 2,1}{2,52} = 18,67 \text{ г/моль}$$

Исходя из указанного элементного состава вещества X и его способности

разлагаться без образования твердого остатка, можно предположить, что вещество X – аммиак NH_3 ($M = 17$) или гидразин N_2H_4 ($M = 32$).

Поскольку $M_2 > 17$ г/моль, то в абсорбируемых газах должен содержаться не только аммиак, но и гидразин. Если принять, что 1 моль газовой смеси, поглощаемой кислотой, состоит из a моль NH_3 и $(1 - a)$ моль N_2H_4 , то среднюю молярную массу этой смеси можно представить так:

$$M_{2\text{cp}} = 17a + 32(1 - a) = 18,67, \text{ отсюда}$$

$$a = 0,889 \text{ моль; } n(\text{NH}_3) : n(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,889 : 0,111 = 8 : 1.$$

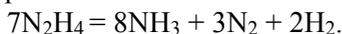
Следовательно, первоначальная газовая смесь, полученная при термическом разложении вещества X, характеризуется мольным соотношением:

$$n(\text{NH}_3) : n(\text{N}_2\text{H}_4) : n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2) = 8 : 1 : 3 : 2,$$

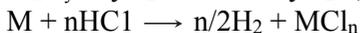
что отвечает атомному соотношению:

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

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

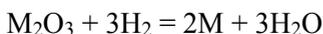


19. Общие уравнения реакций:

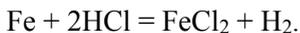


По условию $y \neq n/2$, т. е. степени окисления в оксиде и хлориде не одинаковы. Соотношение объемов водорода равно $1,344/0,898 = 3/2$.

Отсюда металл в оксиде имеет валентность 3, а при растворении в кислоте отдает 2 электрона (соотношение валентностей $6/4$ маловероятно, но решателю предлагается это проверить самостоятельно). Уравнение реакции:

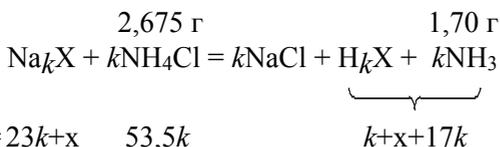


Было $1,344/22,4 = 0,06$ моль водорода, восстановившего $0,02$ моль оксида молярной массы $3,2/0,02 = 160$ г/моль. Решаем уравнение $2A(M) + 316 = 160$, откуда $A(M) = 56$. Искомый металл – железо.



20. Поскольку сухой остаток содержал только NaCl , а исходная соль обязана содержать кислотный остаток, то газы, выделившиеся в реакции – это аммиак и гидрид кислотного остатка (кислота в газообразном виде).

Пусть k – валентность кислотного остатка X, тогда уравнение реакции можно записать так:



Расчет подтверждает предположение о составе газов:



Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l}
 53,5k \text{ г NH}_4\text{Cl} \text{ — } 18k+x \text{ г газов} \\
 2,675 \text{ г NH}_4\text{Cl} \text{ — } 1,70 \text{ г газов} \\
 53,5 \cdot 1,70k = 2,675(18k+x), \quad 34k = 18k + x, \quad 16k = x.
 \end{array}$$

Величина k принимает значения 1, 2, 3, ..., тогда $x = 32$, $k = 2$ (единственное решение), соль – Na_2S , реакция:



21. Согласно расчету, неизвестная соль может содержать не более четырех атомов кислорода на одну молекулу:

$$220 - 31,68/100 \cdot 16 = 4,36 \text{ атомов O.}$$

Ее формула KX_aO_n , где $n=1,2,3$ или 4.

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

$$31,68\% \text{ массы приходится на } 16 \text{ г } (\text{O})_n$$

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

Составим таблицу значений X .

a \ 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 вида KCuO_3 , KS_2O_3 не подходят, кислород в молекуле соли уже есть. Следовательно искомая соль – пертехнат калия KTcO_4 . Она не может быть получена в высокочистом виде, так как технеций – радиоактивный элемент, и в соли накапливаются продукты его распада, а также продукты радиолитического распада соли. В медицине эту соль могут использовать как источник радиоактивного излучения.

Если неизвестно число элементов, входящих в состав соли, задачу также можно решить, но решение потребует большого объема расчетов при подборе. При этом может обнаружиться еще одно решение или больше.

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

Вещество	%C	%H	%X	%O
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

Расчет показывает, что относительное содержание С:Н:Х в ряду А–Б–В остается постоянным:

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

$$\frac{38,65}{9,66} = \frac{30,77}{7,69} = \frac{25,50}{6,38} = 4,00$$

Следовательно, скорее всего, при окислении скелет молекулы не разрушается, а кислород присоединяется к веществу. Рассчитаем брутто-формулы неизвестных веществ по С, Н, О.

Вещество А:

$$\frac{30,77}{12} = 2,56; \quad \frac{7,69}{1} = 7,69; \quad \frac{20,51}{16} = 1,28;$$

Простейшая формула: $C_2H_6OX_7$

Вещество Б.

$$\frac{38,65}{12} = 3,22; \quad \frac{9,66}{1} = 9,66;$$

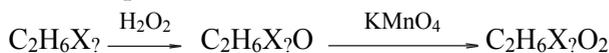
Простейшая формула: CH_3X_2 , $C_2H_6X_7$ и т.д.

Вещество В.

$$\frac{25,60}{12} = 2,125; \quad \frac{6,38}{1} = 6,38; \quad \frac{34,01}{16} = 2,126$$

Простейшая формула: CH_3OX_7 , $C_2H_6O_2X_7$ и т.д.

Таким образом,



Примем атомную массу X равной А. Пусть в молекулу входит а атомов X.

Тогда при определении брутто-формулы вещества Б запишем:

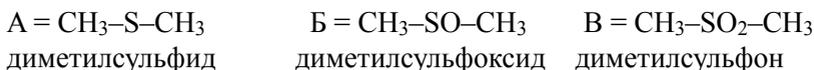
С	$30,77:12 = 2,56$	$2,56:1,28 = 2$
Н	$7,69:1 = 7,69$	$7,69:1,28 = 6$
О	$20,51:16 = 1,28$	$1,28:1,28 = 1$
Х	$41,03:A/1,28 = a$,	где $a = \dots 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 4.$

рассчитываем А для каждого а и составляем таблицу

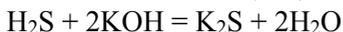
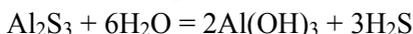
а	5	4	3	2	1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6	1/7	1/8
А	6,4	8	10,7	16	32	64	96	128	160	192	224	256
эле- мент	Li	–	B	O	S	Cu	Mo	Te	–	Ir	–	Fm

Соответствующие соединения Fm, Ir, Te, Mo, Cu, Li, B, типа А, Б, В невозможны или не соответствуют по физическим и химическим свойствам. Кислород уже есть в составе Б и В, так что X – не кислород. Следовательно, X – сера.

Тогда:



Синтез:



23. Раствор состоит из 0,900 г уксусной кислоты и 0,100 г неизвестного вещества.



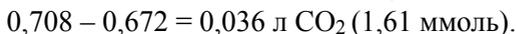
$$x = 0,672 \text{ л}$$

Весь кислород израсходован на сжигание уксусной кислоты



$$x = 0,672 \text{ л} \quad y = 0,540 \text{ мл}$$

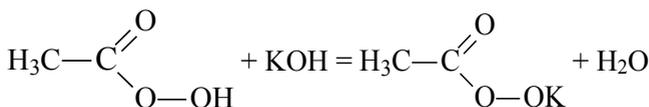
Неизвестное вещество разлагается с образованием

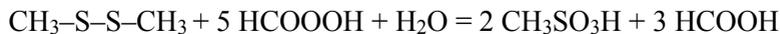
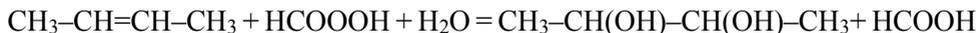
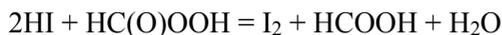


Из соотношения 1:1 простейшая формула – H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3$).

Однако, это не угольная кислота, так как CO_2 в кислой среде малорастворим, и 10% раствор угольной кислоты в уксусной кислоте не существует. Разумную структуру $(\text{H}_2\text{CO}_3)_n$, где $n \neq 1$, подобрать не удастся, следовательно, это надмуравьиная кислота (пероксид).

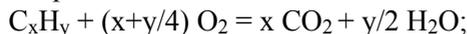
Она реагирует со всеми четырьмя предложенными веществами:





24. Пусть неизвестный углеводород имеет формулу C_xH_y .

Уравнение реакции:



$$v(\text{C}_x\text{H}_y) = 0,010/22,4 \text{ (моль)}$$

Баланс O_2 : до реакции 70 мл, или 0,070/22,4 моль; после реакции и поглощения CO_2 – 45 мл, или 0,045/22,4 моль; следовательно, в реакцию вступило 0,025/22,4 моль O_2 .

Для образования 0,020/22,4 моль CO_2 в соединении с углеродом углеводорода вступило 0,020/22,4 моль O_2 . Оставшиеся 0,005/22,4 моль O_2 соединились с водородом углеводорода, при этом было получено 0,010/22,4 моль воды.

$$v(\text{C}) = v(\text{CO}_2) = 0,020/22,4;$$

$$v(\text{H}) = 2v(\text{H}_2\text{O}) = 0,020/22,4;$$

$$x:y = v(\text{C}):v(\text{H}) = 0,020:0,020 = 1:1.$$

Из всех возможных ответов: C_2H_2 , $[\text{C}_3\text{H}_3]$, C_4H_4 , и т.д. – условию задачи удовлетворяет только C_2H_2 .

Таким образом, неизвестный углеводород – ацетилен.

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

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{\omega(\text{O})}{M(\text{O})}$$

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

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

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

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

$$n(\text{KOH}) = cV = \frac{2 \cdot 20}{1000} = 0,04 \text{ моль}$$

Количество прореагировавшего вещества Г составит $0,04x$ моль, где x – эквивалентное число, равное 1, 2, 3, ..., т. е. мольные отношения Г : KOH могут составлять 1:1, 1:2, 1:3 и т. д.).

Отсюда $M(\Gamma) = 2,68x/0,04 = 67x$ г/моль.

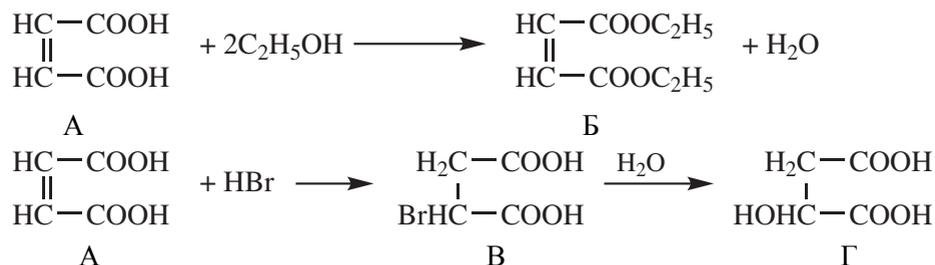
Принимая $x = 1, 2, 3$ и т. д., находим $M(\Gamma) = 67; 134; 201$ г/моль и т. д.

Сопоставляя возможные значения молярной массы вещества Γ с простейшей формулой $C_4H_6O_5$ ($m = 134$ г/моль), отвечающей рассчитанному выше мольному отношению атомов, находим, что истинная формула вещества $\Gamma - C_4H_6O_5$.

Исходя из формулы вещества Γ , схемы превращений, приведенной в условии задачи, и рассчитанных мольных отношений для веществ А и Б, устанавливаем суммарные формулы веществ А, Б и В:

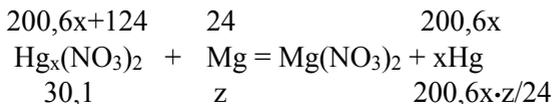


Результаты нейтрализации показывают, что вещество $\Gamma -$ двухосновная кислота. Из схемы превращений следует, что эта кислота получается при гидролитическом расщеплении В — монобромпроизводного двухосновной кислоты, которое, в свою очередь, образуется при гидробромировании непредельной двухосновной кислоты А. Таким образом, наличие двух карбоксильных групп и двойной связи определяет структуру кислоты А и продуктов ее превращений:



Вещество А — малеиновая кислота.

26. Магния — явный избыток, полагаем, что остатки магния и выделившаяся ртуть — в осадке:

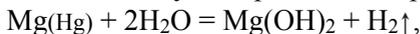


Отсюда $z = 30,1 \cdot 24 / (200,6x + 124)$;

масса осадка: $8,2 - 30,1 \cdot 24 / (200,6x + 124) + 30,1 \cdot 200,6x / (200,6x + 124) = 34,7$ г.

Получаем $x = 1,5$, что, как минимум, должно вызвать некоторое недоумение.

Вспоминаем, что металлические магний и ртуть имеют обыкновение образовывать амальгаму, которая активно реагирует с водой:



т.е. в осадке — ртуть и гидроксид магния. Последняя реагирует с HCl:



Пересчитывая, получаем $x = 1$, соль — $Hg_2(NO_3)_2$.

2.2. РАСЧЕТ ПО ОДНОМУ УРАВНЕНИЮ РЕАКЦИИ

2.2.1. Простая пропорция с явно заданными количественными параметрами.

Прежде всего, прочитав условие задачи, следует составить схемы всех химических реакций, о которых идет речь в условии. Затем эти схемы реакций надо превратить в уравнения, найдя стехиометрические коэффициенты. Проведя эти предварительные операции, можно искать подход к решению задачи.

В условии задачи, как правило, указывают на необходимость нахождения массы (или количества молей) известного вещества, получаемого либо расходуемого в результате химических реакций. Рекомендуется вне зависимости от сложности предлагаемой задачи определяемый параметр (масса, количество молей) обозначать как x , и по мере возможности воздержаться от введения любых дополнительных или промежуточных неизвестных, вычисление которых не требуется в условиях задачи. Необходимо стараться свести решение задачи к составлению одного пропорционального соотношения, даже если по условию задачи существует целая «цепочка» превращений.

В общем случае условие задачи, тип которой рассматривается в настоящем параграфе, формулируется следующим образом:

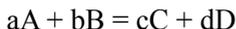
«Имеется химическое превращение (или несколько химических превращений) заданных известных веществ. Дана масса (количество) одного из исходных веществ, причем обязательно указывается или подразумевается, что второе вещество находится в избытке. Требуется определить массу (количество) одного из продуктов».

Перечислим последовательность операций, которые необходимо проделать для решения сформулированной подобным образом задачи. Для удобства используем методику составления алгоритма компьютерной программы:

1. Составить уравнение всех упомянутых в условии задачи реакций.
2. Обозначить через неизвестное x параметр, который подлежит определению.
3. Провести анализ на достаточность данных, т.е. установить, достаточно ли данных для нахождения неизвестного параметра, а также на предмет определения тех данных задачи, по которым находится (вычисляется) неизвестное.
4. Использовать алгоритм вычисления неизвестного x , который заключается в: а) расчете молярных масс соединений M (г/моль); б) составлении пропорций; в) решении составленной пропорции относительно неизвестного x ; г) анализе и записи ответа, проверке его качественного и количественного соответствия вопросу задачи.

Этот алгоритм представляет собой метод решения задачи с простейшим про-

порциональным соотношением. Составим уравнение реакций:



где a, b, c, d – коэффициенты в уравнении реакций; A и B – известные исходные вещества; C и D – продукты, которые либо могут быть известными, либо их формулы необходимо написать самостоятельно.

Пусть задано количество вещества A (v моль); вещество B – в избытке. Требуется найти количество C .

Решается такая задача просто:

из a моль A получается c моль C ,
из v моль A получается x моль C ,

$$x = \frac{v \cdot c}{a}$$

Расчет в молях проще расчета в граммах, в чем легко убедиться, решив задачу следующего содержания:

Задана масса вещества A $m(A)$, а вещество B в избытке. Требуется найти массу продукта реакции вещества C , т.е. $m(C)$.

Составим пропорцию:

из $a \cdot M(A)$ образуется $c \cdot M(C)$,
из $m(A)$ образуется $m(C)$,

$$m(C) = \frac{m(A) \cdot c \cdot M(C)}{a \cdot M(A)} \quad (\text{г}).$$

Рассмотрим два возможных варианта приведенной задачи.

Вариант I. Известен объем $V(A)$ газообразного A , необходимо определить массу $m(C)$ вещества C .

Из $a \cdot 22,4$ л A получается $c \cdot M(C)$ г C ,
из $V(A)$ л A получается $m(C)$ г C ,

$$m(C) = \frac{V(A) \cdot c \cdot M(C)}{a \cdot 22,4} \quad (\text{г}).$$

Вариант II. Известен объем $V(A)$ газообразного A , необходимо определить объем $V(C)$ газообразного C .

Из $a \cdot 22,4$ л A получается $c \cdot 22,4$ л C ,
из $V(A)$ л A получается $V(C)$ л C ,

$$V(C) = \frac{V(A) \cdot c \cdot 22,4}{a \cdot 22,4}$$

Естественно, все приведенные пропорции пригодны для решения задач, в которых известно количество продукта, а нужно определить количество ис-

ходного реагента. Это делается по тем же формулам; 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.

В большинстве задач, и Вы в этом неоднократно убедились, заданные значения массы веществ кратны их молярным массам. Обычно составителю важно Ваше умение решать химическую задачу, а не ловкость при работе с калькулятором. 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;

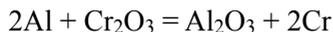
с 9,4 г фенола реагирует x г NaOH

$$x = \frac{9,4 \cdot 40}{94} = 4 \text{ г NaOH}$$

Решение (в молях). 9,4 г фенола соответствует 0,1 моль. С 1 моль фенола реагирует 1 моль щелочи, а с 0,1 моль, соответственно, 0,1 моль щелочи, т.е. $0,1 \cdot 40 = 4$ (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:



Для реакции с 152 г Cr_2O_3 требуется 2·27 г Al,

для реакции с 7,6 г Cr_2O_3 требуется x г Al,

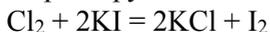
$$x = \frac{7,6 \cdot 27 \cdot 2}{152} = 2,7 \text{ (г) Al}$$

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 – $20,05=0,1$ 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 иодида. Определить объемную долю хлора в данной газовой смеси.

Решение. Уравнение реакции:

O₂ с KI не реагируют в данных условиях,



254 г иода выделяется при реакции с 22,4 л Cl₂,

0,127 г иода выделяется при реакции с x л Cl₂,

$$x = \frac{0,127 \cdot 22,4}{254} = 0,0112 \text{ (л), или } 1,12 \%$$

А вот конкретный пример пользы от решения в молях:

0,127 г I₂ – это 0,0005 моль I₂. Такое же количество Cl₂ (0,0005 моль) занимает объем 0,0005 • 22,4=0,0112 (л). Объемная доля хлора в данном образце воздуха равна 0,0112/1=0,0112, или 1,12 (%).

Задачи:

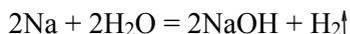
1. Какое количество натрия необходимо добавить к 1 л воды, чтобы образовался раствор гидроксида натрия с массовой долей вещества 1%? Плотность воды принять равной 1 г/см³.
2. Сколько выпадает осадка при прибавлении раствора, содержащего 16,4 г нитрата кальция, к избытку раствора карбоната натрия?
3. Над раскаленным оксидом меди пропустили избыток водорода. Затем образец охладили и взвесили. Во сколько раз изменилась его масса?
4. А г оксида кальция внесли в В 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%-го 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°C 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, и равновесие наступает, когда прореагировало 10% азота.

9. Металлический цезий какой массы (г) 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 см^3) воды равна $1000 \text{ см}^3 \cdot 1 \text{ г/см}^3 = 1000 \text{ г}$. Из x г натрия образуется $(80/46)x$ г гидроксида натрия и $(2/46)x$ г водорода.

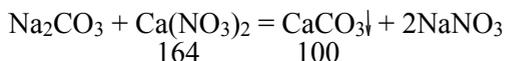
В результате масса раствора гидроксида натрия равна:

$$x + 1000 - 2x/46 \text{ (г)}$$

Связывая массы раствора и растворенного вещества, получаем соотношение

$$(x + 1000 - 2x/46) \cdot 0,01 = 80/46 \cdot x; \quad \text{откуда } x = 5,78 \text{ (г)}.$$

2. Уравнение реакции, приводящей к образованию осадка:

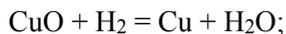


$$164 \quad - 100,$$

$$16,4 \text{ (г)} - x \text{ (г)},$$

$$x = 10 \text{ (г) осадка карбоната кальция.}$$

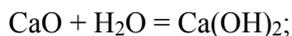
3. Составим уравнение реакции:



$$1 \text{ моль} \quad \quad 1 \text{ моль},$$

80 г CuO дают 64 г Cu. Значит, масса образца после пропускания над ним водорода уменьшается в $80/64 = 1,25$ раз.

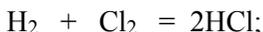
4. Составим уравнение реакции:



56 г СаО взаимодействуют с водой с образованием 74 г Са(ОН)₂,
 А г СаО взаимодействуют с водой с образованием $74/56 \cdot А$ г Са(ОН)₂.
 Таким образом, в растворе будет содержаться 1,32 А г Са(ОН)₂. Так как масса раствора (исходя из уравнения реакции) равна сумме масс исходных веществ и составляет (А + В) г, то, считая вещество полностью растворившимся (нет осадка), имеем

$$\omega = \frac{132A}{A+B} (\%)$$

5. Составим уравнение реакции:



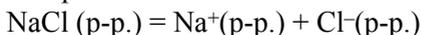
1 моль 1 моль 2 моль

30 объемных частей НСl получаются из 15 объемных частей Cl₂; следовательно, состав исходной газовой смеси:

$$Cl_2: 60 + 15 = 75 (\%)$$

$$H_2: 10 + 15 = 25 (\%).$$

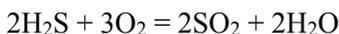
Хлор и водород можно получить, например, электролизом водного раствора хлорида натрия:



на аноде: $2Cl - 2e = Cl_2$; на катоде: $2H + 2e = H_2$ (из H₂O).

Хлороводород можно получить взаимодействием водорода с хлором.

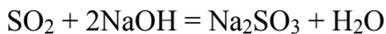
6. Уравнение происходящей реакции:



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 SO₂ по реакции



потребуется $2 \cdot 0,0447 = 0,0894$ моль, или $0,0894 \cdot 40 = 3,58$ г NaOH.

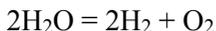
При этом 4%-го раствора NaOH потребуется $3,58/0,04 = 89,4$ г.

Для поглощения SO₂ по реакции



необходимо взять 44,7 г 4%-го раствора NaOH.

7. При электролизе разлагается только вода, т.е. количество сульфата калия в растворе не меняется. Соль служит электролитом:



Масса воды в растворе:

$m(\text{C})$.

В общем виде предполагается следующее решение.

Количество вещества А: $\nu(\text{A})=m(\text{A})/M(\text{A})$ моль, а количество вещества В: $\nu(\text{B})=m(\text{B})/M(\text{B})$ моль. Согласно уравнению реакции, а моль вещества А реагирует с b моль вещества В, т.е. если $\nu(\text{A})/\nu(\text{B}) > a/b$, то В – в недостатке, а если $\nu(\text{A})/\nu(\text{B}) < a/b$, то А – в недостатке.

Задачи.

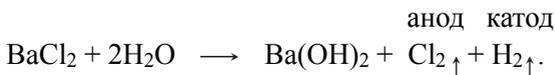
1. Через последовательно соединенные электролизеры с инертными электродами, содержащие: первый – раствор хлорида бария, второй – раствор сульфита калия с одинаковыми количествами веществ, пропускали электрический ток. Электролиз прекратили, когда в первом электролизере прекратилось повышение концентрации 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 50 г 35,6%-го раствора галогенида щелочного металла прибавили 10 г раствора нитрата серебра. После выпадения осадка концентрация исходного галогенида уменьшилась в 1,2 раза. Какой щелочной металл и какой галоген входили в его состав? Определите формулу галогенида.

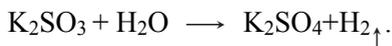
3. При постепенном добавлении 100 г раствора соляной кислоты (при перемешивании) к 100 г раствора карбоната натрия образуется 198,9 г раствора продуктов реакции. Если смешивать эти же растворы в обратном порядке, масса полученного раствора составит 197,8 г. Объясните происходящие процессы и определите концентрации исходных растворов.

Решения.

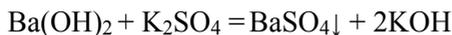
1. Из условия следует, что реакция в первом электролизере прошла полностью:



Выделение 11,2 л Cl_2 (0,5 моль) на аноде означает образование 0,5 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе после электролиза. Количество электричества во втором электролизере такое же, т.е. 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:



0,5 моль 0,5 моль 0,5 моль

$m(\text{BaSO}_4) = 116,5 \text{ г.}$

2. Пусть $A(\text{M})$ – атомная масса металла, а $A(\text{X})$ – галогена в исходном галогениде MX .

Сначала в растворе было $(36,5 \cdot 50 / 100) = 17,8 \text{ (г)}$ MX , при добавлении AgNO_3 :



прореагировало $\omega \cdot 100\%$ соли и выпало:

$17,8\omega(108 + A(\text{X})) / (A(\text{M}) - A(\text{X})) \text{ г}$ осадка AgX .

В растворе осталось $17,8(1 - \omega) \text{ г}$ исходного галогенида MX .

Масса раствора:

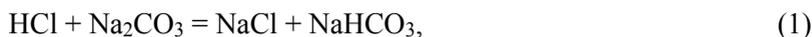
$50 + 10 - 17,8\omega(108 + A(\text{X})) / (A(\text{M}) + A(\text{X})) \text{ г.}$

Отсюда содержание MX в растворе после добавления AgNO_3 :

$$\{[17,8(1-\omega)]/[60-17,8\omega(108+A(\text{X}))/(A(\text{M})+A(\text{X}))]\} \cdot 100 = 36,6/1,2.$$

3. Уменьшение массы раствора происходит за счет выделения углекислого газа. В первом случае его выделилось $1,1 \text{ г}$, во втором – $2,2 \text{ г}$. Количество выделившегося углекислого газа определяется исходным веществом, которое прореагировало полностью.

Первая реакция:

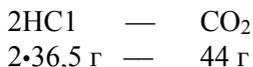


Далее избыток соляной кислоты реагирует с гидрокарбонатом натрия:

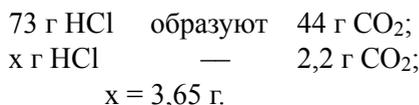


Для первого случая соотношение $m(\text{HCl})/m(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 2$, в противном случае в реакцию с соляной кислотой вступил бы весь получившийся гидрокарбонат, а углекислого газа бы выделилось не меньше, чем во втором случае. Это соотношение является условием недостатка соляной кислоты в реакции (1).

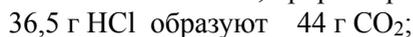
Во втором случае соляная кислота прореагировала полностью. По схеме

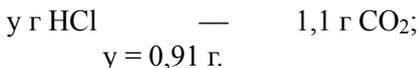


определим общее количество соляной кислоты, прореагировавшей во втором случае:

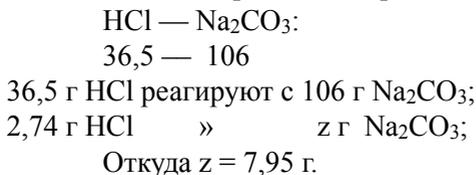


Определим количество HCl , прореагировавшей на второй стадии:





Таким образом, на первой стадии израсходовано $3,65 - 0,91 = 2,74$ (г) HCl. Определим количество карбоната натрия по схеме:



Таким образом, исходно взяты 3,65%-ный раствор HCl и 7,95%-ный раствор Na₂CO₃.

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 ω (А)%.

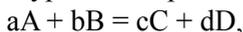
Предварительно преобразуем массу вещества А к явно заданному виду:

в 100 г раствора А содержится ω (А) г,

в m_1 г раствора А содержится m (А) г,

$$m(\text{A}) = \omega m_1 / 100.$$

Запишем уравнение реакции:



далее (см. 2.1.) имеем:

$$m(\text{C}) = \frac{m(\text{A}) \cdot c \cdot M(\text{C})}{a \cdot M(\text{A})} = \frac{m_1 \cdot \omega_c \cdot M(\text{C})}{100a \cdot M(\text{A})}.$$

б) V_1 (л) газа, измеренного при давлении p_1 и температуре T_1 .

Приведем объем $V(\text{A})$ вещества А к явно заданному виду (норм. условиям):

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_0 V(\text{A})}{T_0}$$

где p_0 и T_0 – давление и температура при н.у. Отсюда: $V(\text{A}) = \frac{p_1 V_1 T_0}{p_0 T_1}$.

Составим пропорцию:

из $a \cdot 22,4$ л А образуется $c \cdot M(\text{C})$ г вещества С,

из $V(A)$ л А образуется $m(C)$ г вещества С,

$$m(C) = \frac{c \cdot M(C) \cdot V(A)}{a \cdot 22,4} = \frac{c \cdot M(C) \cdot p_1 V_1 T_0}{p_0 T_1 \cdot a \cdot 22,4}.$$

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:

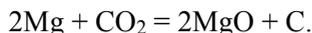
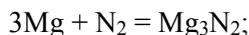
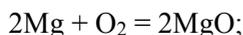
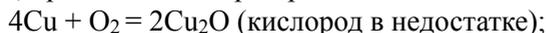
$$p(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} \cdot 0,21 = \frac{1 \cdot 100}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 273} \cdot 0,21 = 9,25 \cdot 10^{-5} \text{ (моль) O}_2.$$

$$v(\text{Cu}) = 10/64 = 0,156 \text{ (моль);}$$

$$v(\text{Mg}) = 10/24 = 0,417 \text{ (моль).}$$

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:

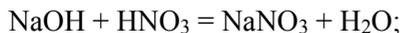
газы – CO_2 , N_2 , благородные газы; твердые вещества – оксид меди (I) Cu_2O .

Давление в колбе ~ 790 Па.

При прокаливании магния: благородные газы, оксид магния MgO , нитрид магния Mg_3N_2 , сажа (С). Давление в колбе 9,3 Па.

Пример 2. К раствору, содержащему 20 г гидроксида натрия, прибавили 70 г 30 %-го раствора азотной кислоты. Какой цвет будет иметь лакмус в полученном растворе?

Решение.



1 моль 1 моль

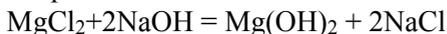
20 г NaOH составляют 0,5 моль; 70 г 30 %-го раствора HNO_3 содержат $70 \cdot 0,03 = 21$ (г) кислоты, что составляет 0,33 моль. Таким образом, гидроксид натрия содержится в избытке ($0,5 > 0,33$).

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 миллилитрами воды. Определить массовую долю хлорида натрия в растворе, полученном смешиванием фильтрата и промывной воды.

Решение:

Уравнение реакции:



М: 95 2·40 58 2·58,5

Определим массу образовавшегося осадка:

95 г MgCl_2 дают 58 г Mg(OH)_2

0,01с·а (г) MgCl_2 дают х г Mg(OH)_2

х = $58 \cdot 0,01сa / 95 = 0,061с \cdot a$ (г) Mg(OH)_2 .

Массу образовавшегося NaCl находим аналогично:

95 г — 258,5 г,

0,01с·а — у г

Получим $0,0123с \cdot a$ (г) NaCl .

Определим массу раствора гидроксида натрия, взятого для реакции:

на 95 г MgCl_2 требуется 80 г NaOH

на 0,01 с·а (г) требуется z г NaOH

$$z = \frac{0,01с \cdot a \cdot 80}{95} = 0,0084 с \cdot a \text{ (г)}.$$

Масса взятого $n\%$ -го раствора NaOH составляет

0,0084 с·а (г) — %,

q — 100 %,

$$q = \frac{0,84с \cdot a}{n} \text{ (г)}.$$

Тогда масса всего раствора после реакции и промывки составит

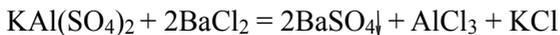
$a + 0,84с \cdot a/n + b - 0,0061с \cdot a$ (г)

Массовая доля NaCl в растворе составит (%):

$$\frac{0,0123с \cdot a}{a + b + 0,84с \cdot a/n - 0,0061с \cdot a} \cdot 100 = \frac{1,23с \cdot a}{a + b + 0,84с \cdot a/n - 0,0061с \cdot a}$$

Пример 4. Жженые квасцы $\text{KAl(SO}_4)_2$ массой a г растворили в b мл воды. С каким объемом $c\%$ -го раствора хлорида бария (плотность ρ) может прореагировать m г раствора квасцов?

Решение.



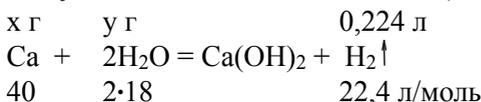
В m г раствора квасцов содержится $\frac{ma}{a+b}$ г, или $\frac{m}{258} \cdot \frac{a}{a+b}$ моль квасцов.

С таким количеством квасцов может прореагировать $\frac{2m}{258} \cdot \frac{a}{a+b}$ молей, или $\frac{2m}{258} \cdot \frac{a}{a+b} \cdot 208$ г хлорида бария, которые содержатся в $\frac{2m}{258} \cdot \frac{a}{a+b} \cdot 208 \cdot \frac{100}{c} = 161 \frac{ma}{(a+b)c}$ (с %-го раствора), или $b \cdot \frac{161ma}{(a+b)cp}$ мл этого раствора.

Вариант косвенного задания массы: масса одного из компонентов определяется в виде разности между массой смеси двух веществ и массой второго компонента.

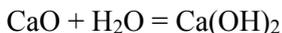
Пример 5. Имеется 5 г смеси кальция и оксида кальция. Какова масса оксида кальция (г) в смеси, если при реакции 1 г смеси с водой выделилось 224 мл водорода (н.у.)? Какова масса (г) воды, прореагировавшей с 1 г смеси?

Решение. Пусть в 1 г смеси было x г Ca и $(1-x)$ г CaO.



$$x = 0,4 \text{ г Ca}, \quad y = 0,36 \text{ г}$$

$$0,6 \text{ г} \quad x \text{ г}$$



$$\text{M:} \quad 56 \quad 18$$

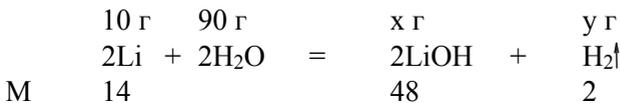
$$x = 0,193 \text{ (г) H}_2\text{O}$$

Следовательно, в 5 г смеси содержится 2 г Ca и 3 г CaO; с 1 г смеси прореагировала воды: $0,36 + 0,193 = 0,553$ (г).

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

$$y = 2 \cdot 10 / 14 = 1,43 \text{ (г) водорода.}$$

Масса раствора составит $110 - 1,43 = 108,57 \text{ (г)}$.

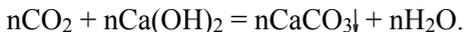
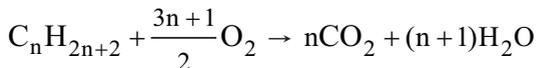
В этом растворе

$$10 + x = 10 + \frac{48 \cdot 10}{14} = 44,30 \text{ (г) LiOH.}$$

Т.е. массовая доля LiOH в растворе $= \frac{44,30 \cdot 100}{108,57} = 40,80 \text{ (\%)}$.

Пример 7. Газообразный предельный нециклический углеводород объемом 224 мл (н.у.) сожгли, а продукты растворили в 1 л 0,148 %-й известковой воды (плотностью 1,0 г/мл). При этом было получено 1,0 г осадка. Определите молекулярную формулу углеводорода.

Решение: Уравнения происходящих реакций:



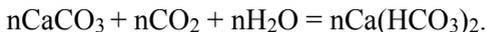
Раствор известковой воды содержал $0,148 \cdot 1000 / 100 = 1,48 \text{ (г)}$, или $1,48 / 74 = 0,02$ моль Ca(OH)_2 .

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, $n = 1$; $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ – 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



v: x 0,02 моль 0,02 моль;

x=0,02 моль;

б) для растворения



$$v: \quad 0,02 - 0,01 = 0,01 \quad y$$

$$y=0,01 \text{ моль}$$

Всего $n\text{CO}_2 - 0,03$ моль,



$$0,01 \text{ моль} \quad \text{—} \quad 0,03 \text{ моль}$$

следовательно, $n = 3$, т. е. углеводород – пропан C_3H_8 .

Задачи:

1. (Задаче 50 лет, поборники угадайки начали свою работу уже тогда). 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 а рублей, а 1 кг нитрата аммония – б 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%-го 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%-й 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%-го раствора брома в тетрахлориде углерода. Определите количественный состав полученного раствора.

8. В литровую склянку, содержащую 100 мл 10%-й соляной кислоты, при $t = 21^\circ\text{C}$ 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/см^3 , начальное давление $p_0 = 1 \text{ атм}$, а изменением объема жидкости и твердого

вещества можно пренебречь).

Решения:



М 32 32

Ответ: г) 32 г.

Дальше должен следовать закономерный вопрос, который себе задают все сколько-нибудь грамотные химики при прочтении большей части заданий ЕГЭ: а что, собственно, имел в виду автор задания под «полным сгоранием»? Если школьный учебник, то см. ответ выше. Но если реальную химию, то полное сгорание (условия не приведены, т.е. понимай как знаешь – например, сгорание в присутствии V_2O_5 или в озоне, что тоже элемент кислород, если задуматься) – это до SO_3 .

2. Применение нитрата аммония будет экономически оправданным тогда, когда часть стоимости, приходящейся на содержащийся в нем 1 кг азота, меньше стоимости 1 кг азота из $(NH_2)_2CO$. Стоимость 1 кг азота из нитрата аммония равна

$$b \cdot \frac{M(NH_4NO_3)}{2A_r(N)} = \frac{80}{28}$$

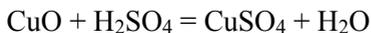
Стоимость 1 кг азота, содержащегося в карбамиде, равна

$$a \cdot \frac{M((NH_2)_2CO)}{2A_r(N)} = \frac{60}{28} \cdot a$$

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 – составляют 0,0103 моль H_2SO_4 .

Таким образом, серная кислота содержится в недостатке. Было получено 0,0103 моль $CuSO_4$. При упаривании образовался медный купорос: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ массой $0,0103(160+90) = 2,575$ (г).

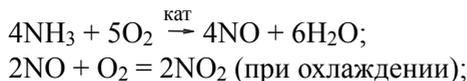
4. Уравнение реакции:



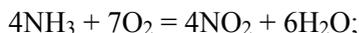
1,8 г $KHCO_3$ составляют $1,8/100 = 0,018$ моль,

65 г 10%-й H_2SO_4 содержат 6.5 г кислоты, что составляет 0,066 моль. Таким образом, гидрокарбонат калия находится в недостатке. 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:



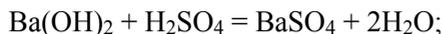
суммарное уравнение реакции:



Осталось 6 л, 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 содержит 8 л аммиака и 20 л кислорода.

6. Уравнение реакции:



В m_1 г раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ находится $m_1 \cdot C_1 / 100$ г, или $m_1 \cdot C_1 / 17100$ моль основания. В растворе H_2SO_4 находится $m_2 \cdot C_2 / 100$ г, или $m_2 \cdot C_2 / 9800$ моль кислоты. Если $m_1 \cdot C_1 / 17100 < m_2 \cdot C_2 / 9800$, то в растворе останется серная кислота:

$$\frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)(m_2 C_2 / 9800 - m_1 C_1 / 17100) \cdot 100}{m_1 + m_2 - m(\text{BaSO}_4)} =$$

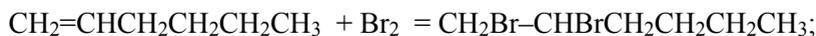
$$= \frac{m_2 C_2 - (98 / 171) \cdot m_1 C_1}{m_1 + m_2 - 233 \cdot m_1 C_1 / 17100} (\%) \text{H}_2\text{SO}_4$$

Если $m_1 \cdot C_1 / 17100 > m_2 \cdot C_2 / 9800$, то в растворе останется $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$\frac{M(\text{Ba}(\text{OH})_2)(m_1 C_1 / 17100 - m_2 C_2 / 9800) \cdot 100}{m_1 + m_2 - m(\text{BaSO}_4)} =$$

$$= \frac{m_1 C_1 - (171 / 98) \cdot m_2 C_2}{m_1 + m_2 - 233 \cdot m_2 C_2 / 9800} (\%) \text{Ba}(\text{OH})_2$$

7. Уравнение реакции:

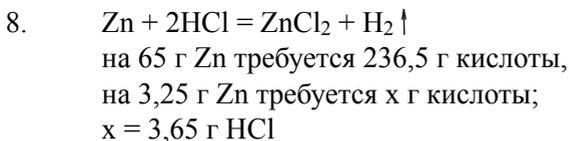


$$M = \quad \quad \quad 84 \quad \quad \quad 160 \quad \quad \quad 244$$

8.4 г гексена-1 составляют 0,1 моль;

120 г 10%-го 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.



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 .
Общее давление в склянке после реакции: $1 + 1,33 = 2,33$ (атм).

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 A и C: $m(A)$ и $m(C) = \Delta m(AC)$. Требуется определить, сколько вещества A вступило в реакцию с веществом B, т. е. найти $m(A)$.

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:

вступает в реакцию $aM(A)$ (г) вещества A – получается разница $aM(A) - cM(C)$;

вступает в реакцию $m(A)$ г вещества A – получается разница $\Delta m(AC)$;

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: $\text{Cu} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}$

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 и масса пластинки по сравнению с первоначальной уменьшится на $0,02 - 63,5 = 1,27$ (г).

Задачи

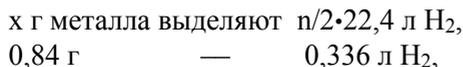
1. Металлическая пластинка массой 50 г после пребывания в растворе соляной кислоты уменьшилась в массе на 1,68%, при этом выделилось 0,366 л газа. Из какого металла может быть изготовлена пластинка?
2. Две пластинки одинаковой массы изготовлены из одного металла, степень окисления которого в соединениях 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.

Решения

1. Уравнение реакции:

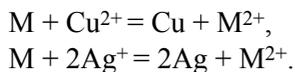


Потеря массы составила $50 \cdot 0,0168 = 0,84$ (г).



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 убедиться в том, что правильный ответ – только железо.

2. *Вариант 1.* Уравнения происходящих реакций:



Обозначим через A атомную массу металла.

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

62

собой правило креста, рассмотренное в предыдущих задачах:

$$(64 - A) \text{ г соответствует } 0,8\%,$$

$$(216 - A) \quad 16\%,$$

$$0,8(216 - A) = 16(64 - A), \text{ отсюда } A = 56.$$

Вариант 2. Эту задачу можно решить и более строгим математическим способом.

Обозначим массу пластинки через m (г). Пусть прореагировало x моль, или M_x 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:

$$m \text{ г (масса всей пластинки)} \quad - 100\%,$$

$$(64x - Ax) \text{ г (увеличение массы)} \quad - 0,8\%,$$

$$0,8m = 100(64x - Ax).$$

По второму уравнению:

$$m \text{ г} \quad - 100\%,$$

$$(216x - Ax) \text{ г} \quad - 16\%,$$

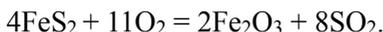
$$16m = 100(216x - Ax).$$

Разделим уравнение из первой пропорции на уравнение из второй:

$$0,8m/16m = (64x - Ax)/(216x - Ax), \text{ или } 0,8/16 = (64 - A)/(216 - A),$$

отсюда $A = 56$ (железо).

3. Уравнение реакции:



Пусть было $(x + y)$ моль дисульфида железа, из которых y моль разложилось. 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 $y/2$ моль оксида железа(III) равна $80y = 120x$.

Состав смеси:

$$\frac{120x}{120x + 120x} \cdot 100 = 50(\%) \text{ дисульфида железа и } 50\% \text{ оксида железа(III).}$$

2.2.5. Сравнение количественных данных нескольких процессов

«Сообщение такого-то химика о такой-то реакции не подтвердилось в проверочных экспериментах». Эта фраза иногда встречается в научной периодической литературе. Не следует сразу подозревать в недобросовестности такого-то химика. Химик такой-то воспроизводит свои результаты несчетное количество раз и удивляется, почему у других это не выходит. Все происходит потому, что химический эксперимент имеет множество нюансов, которые автоматически повторяет его автор и о которых не догадываются остальные. Малейшее изменение в условиях – и реакция идет по другому пути, особенно 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; учитывая все вместе, можно решить задачу.

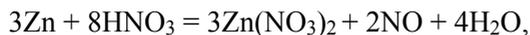
Пример 1. В две пробирки положили по одинаковому кусочку цинка, а затем прилили некоторое количество 30%-ной азотной кислоты и такое же количество воды. В первую пробирку сначала налили воду, а затем медленно приливали кислоту, во вторую – сначала налили кислоту, а затем медленно приливали воду. Какие вещества образовались? Как доказать различие содержимого пробирок после окончания реакций?

Решение. 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 шло образование ионов аммония.

Таким образом, ионы аммония присутствуют только в первой пробирке и могут быть обнаружены по выделению аммиака при действии щелочи:

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.

2. Какой объем 8%-го 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.

3. 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.

4. При нагревании 98 г бертолетовой соли (KClO₃) часть ее разложилась с выделением кислорода, а часть – с образованием хлорида калия и перхлората калия (KClO₄). Определите состав твердого остатка, если выделилось 19,2 г кислорода.

5. 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.

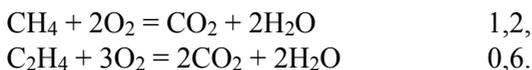
6. При образовании 1 моль воды из простых веществ выделяется 284 кДж теплоты; при образовании 1 моль оксида углерода(IV) – 395 кДж. Сгорая, 1 моль метана выделяет 893 кДж, а 1 моль ацетилена 1310 кДж. Рассчитайте, сколько теплоты выделится при образовании 1 моль ацетилена при термическом разложении метана, учитывая, что тепловой эффект реакции образования простых веществ равен нулю.

7. Ток последовательно проходит через ряд электролизеров с водными растворами: а) CuSO₄; б) NiSO₄; в) Fe₂(SO₄)₃; г) FeCl₂. 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.)

Решения.

1. По первому вопросу задачи – приходится объемных частей O₂ на объемные доли газов (из условия):





Всего $17,3/0,2 = 86,5$ частей воздуха на 100 частей газа; 200 м^3 газа соответствуют $2 - 86,5 = 173 \text{ м}^3 + 20\% (34,6 \text{ м}^3)$ воздуха; всего $207,6 \text{ м}^3$ воздуха. По второму вопросу задачи: $207,6 - 0,2 = 41,52 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ 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:

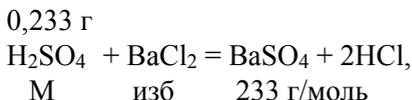
CO_2	H_2O	N_2	O_2
12,00	3,00	56,20	20,76
+	+	+	—
28,00	1,20	83,04	17,30
+	+	—	—
0,60	0,40	139,24	3,46
+	—		
0,40	4,60		
—			
41,00			

Всего: $41,00 + 4,60 + 139,24 + 3,46 = 188,30$ объемных частей газа.

$$\varphi(\text{CO}_2) = \frac{41,00}{188,30} \cdot 100 = 21,77\%, \quad \varphi(\text{N}_2) = \frac{139,24}{188,30} \cdot 100 = 73,95\%$$

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = \frac{4,60}{188,30} \cdot 100 = 2,44\%, \quad \varphi(\text{O}_2) = \frac{3,46}{188,30} \cdot 100 = 1,84\%$$

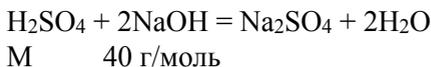
2. Уравнение реакции образования осадка сульфата бария:



$$v \quad 0,001 \text{ моль} \quad 0,001 \text{ моль}$$

так как $0,233 \text{ г BaSO}_4$ составляет $0,001$ моль вещества.

Нейтрализация серной кислоты гидроксидом натрия:



В 10 мл серной кислоты — $0,001$ моль H_2SO_4 ,

в 100 мл серной кислоты — x моль H_2SO_4 ,

$$x = 0,01 \text{ моль H}_2\text{SO}_4$$

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 раствора гидроксида натрия (8%), пошедшего на нейтрализацию, равна $0,8 \cdot 100/8 = 10$ (г) раствора, а объем раствора составляет $10/1,09 =$

9,17 мл NaOH.

$$3. \quad \begin{aligned} \text{Э} + 16n/\text{Э} + 1 &= 1,625, \text{ где } n=0,5, 1, 2; \\ 0,625\text{Э} &= 16n - 1,625 \end{aligned}$$

При $n = 1$ получаем Na (NaN и Na₂O₂).

4. 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 KClO₃, разложившегося по уравнению (1):

$$2 \cdot 122,5 \text{ г KClO}_3 \quad \text{—} \quad 3 \cdot 32 \text{ г O}_2$$

$$x \text{ г} \quad \quad \quad \text{—} \quad 19,2 \text{ O}_2$$

$$x = 49 \text{ г KClO}_3.$$

При этом образовалось KCl:

$$2 \cdot 74,5 \text{ г KCl} \quad \text{—} \quad 3 \cdot 32 \text{ г O}_2,$$

$$y \text{ г} \quad \quad \quad \text{—} \quad 19,2 \text{ г O}_2,$$

$$y = 29,8 \text{ г KCl}.$$

По уравнению (2) разложилось $98 - 49 = 49$ (г) KClO₃. Находим массу образовавшегося KCl:

$$4 \cdot 122,5 \text{ г KClO}_3 \quad \text{—} \quad 74,5 \text{ г KCl},$$

$$49 \text{ г} \quad \quad \quad \text{—} \quad x \text{ г KCl},$$

$$x = 7,45 \text{ г KCl}.$$

Масса образовавшегося KClO₄:

$$4 \cdot 122,5 \text{ г KClO}_3 \quad \text{—} \quad 3 \cdot 138,5 \text{ г KClO}_4,$$

$$49 \text{ г} \quad \quad \quad \text{—} \quad y \text{ г KClO}_4,$$

$$y = 41,55 \text{ г KClO}_4.$$

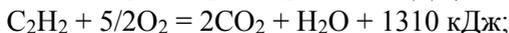
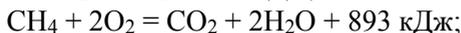
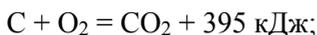
Состав твердого остатка: $29,8 + 7,45 = 37,25$ (г) KCl, 41,55 (г) KClO₄.

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

Один моль соли содержит $\frac{248 \cdot 25,8}{32 \cdot 100} = 2$ моль атомов S и $\frac{248 \cdot 51,61}{16 \cdot 100} = 8$ моль атомов O₂.

На металл и водород от величины 248 приходится 56. Из одновалентных металлов, соли которых устойчивы в водных растворах, подходят Li, Na, K (другие отпадают, поскольку получающиеся брутто-формулы не соответствуют реальным соединениям). Если металл Na, тогда соль — Na₂S₂O₃·5H₂O, тиосульфат натрия.

$$6. \quad \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 284 \text{ кДж};$$



Для определения неизвестной теплоты реакции надо провести алгебраическое сложение термохимических уравнений образования входящих в нее сложных веществ:

$$\text{Q} = 2\text{Q}(\text{CH}_4) - \text{Q}(\text{C}_2\text{H}_2) - 3\text{Q}(\text{H}_2) = 2 \cdot 893 - 1310 - 3 \cdot 284 = -376 \text{ кДж}.$$

Реакция идет с поглощением тепла.

7. $\text{FeCl}_2 = \text{Fe} + \text{Cl}_2$ (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-эквивалент соответствует молярной массе на единицу степени окисления), причем в последнем электролизере (с водным раствором FeCl_2) $\text{Э}(\text{Fe}) = 56/2 = 28$, т. е. 3,5 г составляют 0,125 г-экв. Тогда

$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3: \text{Э}(\text{Fe}) = 56/3 = 18,67$$

$$\text{NiSO}_4: \text{Э}(\text{Ni}) = 58,7/2 = 29,35$$

$$\text{CuSO}_4: \text{Э}(\text{Cu}) = 64/2 = 32$$

$$m(\text{Fe}) = 0,125 \cdot 18,67 = 2,33(\text{г}).$$

$$m(\text{Ni}) = 0,125 \cdot 29,35 = 3,67(\text{г}).$$

$$m(\text{Cu}) = 0,125 \cdot 32 = 4(\text{г}).$$

2.3. Расчеты по нескольким уравнениям химических реакций

2.3.1. 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 следующем разделе будут случаи, когда параллельно происходит пара (или больше) реакций, а известна суммарная масса реагирующей (образующейся) смеси.

Первый случай:

Рассмотрим пример, когда условие задачи сформулировано в общем виде (все вещества известны).

«Из вещества E получают A, которое реагирует с веществом B с образованием продуктов C и D. Дается $m(E)$ – масса вещества E. Требуется определить $m(C)$ – массу вещества C».

Составим схемы превращений и напомним уравнение реакций:



По уравнению (1) составим пропорцию:

из $eM(E)$ г вещества E образуется	$kM(A)$ г вещества A,
из $m(E)$ г вещества E образуется	$m(A)$ г вещества A,

$$m(A) = \frac{m(E)kM(A)}{eM(E)}$$

Из уравнения (2) имеем пропорцию:

из $aM(A)$ г вещества A образуется	$cM(C)$ г вещества C,
из $m(A)$ г вещества A образуется	$m(C)$ г вещества C,

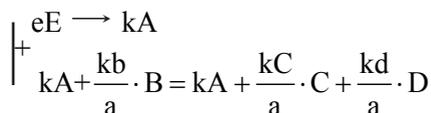
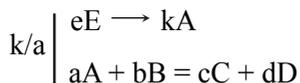
$$m(C) = \frac{m(A)cM(C)}{aM(A)}$$

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:

$$m(C) = \frac{[m(E) \cdot k \cdot m(A) / e \cdot M(E)] \cdot c \cdot M(C)}{a \cdot M(A)} = \frac{k}{e} \cdot \frac{c}{a} \cdot \frac{m(E)}{M(E)} \cdot M(C)$$

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:



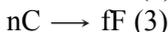
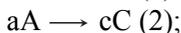
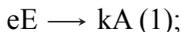
Отметим для поборников физического смысла данного сложения, что суммирование уравнений является формальной математической операцией и не подразумевает суммирования обоих уравнений химических реакций.

Исключив A и параметры, по которым не ведется расчет (B , D), получим стехиометрическую схему $eE \rightarrow \frac{kc}{a} \cdot C$, из которой легко получается выражение для $m(C)$:

$$m(C) = \frac{k \cdot c \cdot m(E) \cdot M(C)}{e \cdot a \cdot M(E)}$$

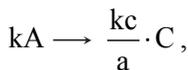
Можно показать, что задача с цепочкой из трех уравнений решается аналогично. Рассмотрим пример:

«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



$$\frac{kc}{a} \cdot C \rightarrow \frac{kcf}{an} \cdot F.$$

Далее складываем все уравнения:

$$eE + kA + \frac{kc}{a} \cdot C = kA + \frac{kC}{a} \cdot C + \frac{kcf}{an} \cdot F$$

или

$$eE = \frac{kcf}{an} \cdot F.$$

Эту стехиометрическую схему можно распространить на какое угодно число стадий цепочки. В общем виде это выглядит так:

$$m(\text{продукта}) = \frac{\text{произведение коэффициентов в правых частях уравнений}}{\text{произведение коэффициентов в левых частях уравнений}} \cdot x$$

$$\times \frac{m(\text{исходного}) \cdot M(\text{продукта})}{M(\text{исходного})}.$$

Обратное соотношение имеет вид:

$$m(\text{исходного}) = \frac{\text{произведение коэффициентов в левых частях уравнений}}{\text{произведение коэффициентов в правых частях уравнений}} \cdot x$$

$$\times \frac{m(\text{продукта}) \cdot M(\text{исходного})}{M(\text{продукта})}.$$

Расчет в молях приводит к аналогичному результату:

По уравнению (1):

из e моль E образуется k моль A

из $\frac{m(E)}{M(E)}$ моль E образуется 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 образуется y моль C .

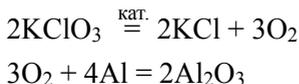
$$y = \frac{cx}{a} = \frac{ck \cdot m(E)}{ae \cdot M(E)} \text{ моль } C, \text{ или } \frac{ck \cdot m(E)}{ae} \text{ г } C.$$

Как и в предыдущем случае, в результирующей формуле участвуют только коэффициенты при веществах, которые составляют саму цепочку, и отсутству-

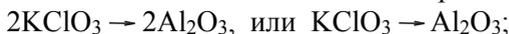
ют промежуточные расчеты.

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:



$$m(\text{KClO}_3) = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)M(\text{KClO}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{10,2 \cdot 122,5}{102} = 12,25 \text{ (г)}.$$

Пример 2. Рассчитайте, сколько граммов н-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, H_2 потребуется 0,5 моль. При этом образуется $0,5/4 = 0,125$ моль толуола ($0,125 \cdot 92 = 11,5$ г), а для его получения требуется 0,125 моль н-гептана ($0,125 \cdot 100 = 12,5$ г).

Пример 3. При полном разложении 98 г бертолетовой соли при определенной температуре выделилось 19,2 г кислорода. Определите состав твердого остатка.

Решение. Составляем уравнения реакций, происходящих при нагревании бертолетовой соли:



$M(\text{KClO}_3) = 122,5$ г/моль; $M(\text{KCl}) = 74,5$ г/моль;

$M(\text{O}_2) = 32$ г/моль; $M(\text{KClO}_4) = 138,5$ г/моль.

Находим массу KClO_3 , разложившегося по уравнению (1):

$$2 \cdot 122,5 \text{ г } \text{KClO}_3 \text{ — } 3 \cdot 32 \text{ г } \text{O}_2,$$

$$x \text{ г } \text{KClO}_3 \text{ — } 19,2 \text{ г } \text{O}_2,$$

$$x = 49 \text{ г } \text{KClO}_3.$$

При этом образовалось KCl :

$$2 \cdot 74,5 \text{ г } \text{KCl} \text{ — } 3 \cdot 32 \text{ г } \text{O}_2,$$

$$y \text{ г } \text{KCl} \text{ — } 19,2 \text{ г } \text{O}_2,$$

$$y = 29,8 \text{ г KCl.}$$

По уравнению (2) разложилось $98 - 49 = 49 \text{ г KClO}_3$.

Находим массу образовавшегося KCl:

$$4 \cdot 122,5 \text{ г KClO}_3 \text{ — } 74,5 \text{ г KCl,}$$

$$49 \text{ г KClO}_3 \text{ — } x \text{ г KCl,}$$

$$x = 7,45 \text{ г KCl.}$$

Масса образовавшегося KClO₄:

$$4 \cdot 122,5 \text{ г KClO}_3 \text{ — } 3 \cdot 138,5 \text{ г KClO}_4,$$

$$49 \text{ г KClO}_3 \text{ — } y \text{ г KClO}_4,$$

$$y = 41,55 \text{ г KClO}_4.$$

Всего в остатке: $29,8 + 7,45 = 37,25 \text{ г KCl}$ и $41,55 \text{ г KClO}_4$.

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. Сернистый газ, получившийся при сжигании 179,2 л сероводорода (н.у.), пропущен через 2 л 25 %-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$). Каков состав образующейся соли и какова ее массовая доля в растворе в процентах?

3. Колонна синтеза аммиака дает 1500 т продукта в сутки. Сколько азотной кислоты 50%-ной концентрации можно теоретически получить из этого количества аммиака ?

4. В результате прокаливании 2 моль гидроксида трехвалентного металла выделилось а г оксида. Нагреванием а г гидроксида получили б г остатка; после прокаливании б г гидроксида масса остатка составила 82,76 г. Определите формулу гидроксида.

5. 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.).

6. 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 $1,20 \text{ г/см}^3$)? Считать, что

уксусная кислота образуется с выходом 100%.

7. Глицерин обрабатывали концентрированной азотной кислотой в присутствии водоотнимающего вещества. 100 г полученного вещества взорвали, а продукт реакции собрали и пропустили последовательно через растворы щелочи, концентрированной серной кислоты и над нагретой медной спиралью. Оставшийся газ собрали в мерный цилиндр над водой. Какой это газ? Какова его масса и объем (н.у.)? Приведите необходимые уравнения реакций.

8. Пары пропилового спирта пропустили над оксидом алюминия при 300°C. На полученный продукт подействовали бромидом водорода, затем на образовавшееся вещество – металлическим натрием. Напишите уравнения происходящих реакций и рассчитайте, из какого количества пропилового спирта получится 43 г конечного продукта.

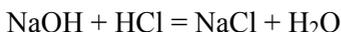
9. Через эквимольную смесь азота и кислорода длительное время пропускали электрический разряд. Затем смесь медленно привели к комнатной температуре и мелкими частями смешали с небольшим избытком теплого раствора NaHCO_3 . В образовавшемся после реакции растворе практически не было нитрат-ионов, а объем отделившегося газа составлял $\frac{5}{8}$ 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:



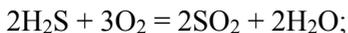
Из $6,2/62 = 0,1$ моль оксида натрия образуется 0,2 моль, или $0,2 \cdot 40 = 8,0$ г щелочи. Масса раствора 1 равна $100 \cdot 1 + 6,2 = 106,2$ (г), и, следовательно, массовая доля NaOH в нем равна:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{8,0}{106,2 \cdot 100} = 7,53 \%$$

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 $\frac{11,7}{179,2} \cdot 100 = 6,53 \%$.

2. Уравнения реакций:

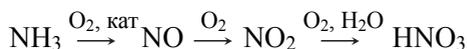


Из 179,2 л H_2S получается 179,2 л SO_2 , т. е. $\frac{179,2}{22,4} = 8$ моль; раствор NaOH

содержит $\frac{200 \cdot 1,28 \cdot 25}{100} = 640$ г NaOH , т. е. $640/40 = 16$ моль.

Следовательно, протекает реакция (1), и образуется соль Na_2SO_3 в количестве 8 моль; ее масса – $126 \cdot 8 = 1008$ (г). Масса раствора равна сумме массы раствора щелочи и массы добавленного сернистого газа: $2560 + 8 \cdot 64 = 3072$ (г). Массовая доля соли равна $(1008/3072) \cdot 100 = 32,8$ (%).

3. Напишем общую схему превращения аммиака в азотную кислоту:



Из схемы видно, что одна молекула NH_3 дает одну молекулу HNO_3 . Поэтому нам даже без записи уравнений можно сразу определить массу 100%-ной азотной кислоты:



$$x = \frac{1500 \cdot 63}{17} = 5553 \text{ (т);}$$

50%-ной HNO_3 можно получить вдвое больше: 11106 т.

4. Запишем уравнение реакции разложения гидроксида металла:



Обозначим через x г массу 2 моль $\text{Me}(\text{OH})_3$; тогда 1 моль Me_2O_3 будет $(x - 54)$ г.

Из x г $\text{Me}(\text{OH})_3$ образуется $(x - 54)$ г Me_2O_3 ;

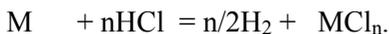
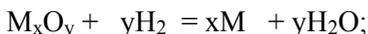
из $(x - 54)$ г $\text{Me}(\text{OH})_3$ — $(x - 54)^2/x$ г Me_2O_3 ;

из $(x - 54)^2/x$ г $\text{Me}(\text{OH})_3$ — $(x - 54)^3/x^2$ г Me_2O_3 ;

$$(x - 54)^3/x^2 = 82,76 \text{ г; } x = 206 \text{ г.}$$

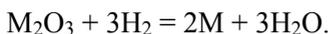
$M(\text{Me}(\text{OH})_3) = 206/2 = 103$; $A(\text{Me}) = 52$; металл – хром.

5. 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).

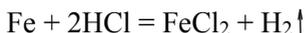
Уравнение реакции:



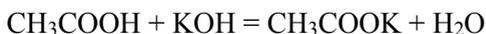
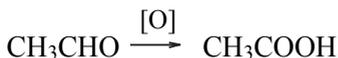
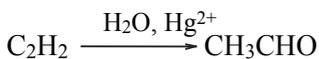
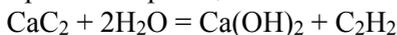
Было $1,344/22,4 = 0,06$ моль водорода, восстановившего $0,02$ моль оксида молярной массы $3,2/0,02 = 160$ г/моль.

Решаем уравнение: $2A(M) + 3 \cdot 16 = 160$, откуда $A(M) = 56$.

Искомый металл – железо:



6. Уравнения реакций:



Объем раствора $240/1,2 = 200$ мл.

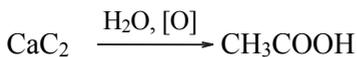
1 л — 5.5 моль,

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 .

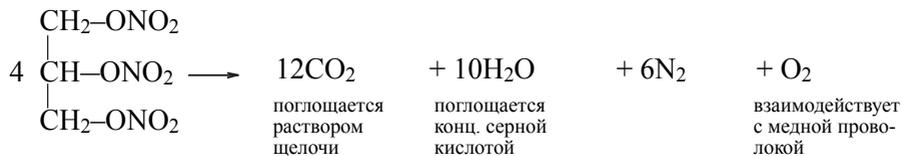
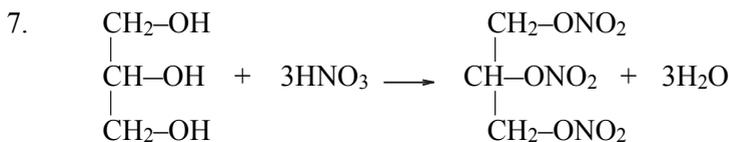
1,1 моль кислоты получается из 1,1 моль CaC_2 , что составляет $64 \cdot 1,1 = 70,4$ г чистого карбида кальция.

Масса израсходованного технического карбида кальция равна:

70,4 г — 96%,

x г — 100 %,

$$x = \frac{70,4 \cdot 100}{96} = 73,33 \text{ (г)}$$



В мерный цилиндр собирают оставшийся азот.

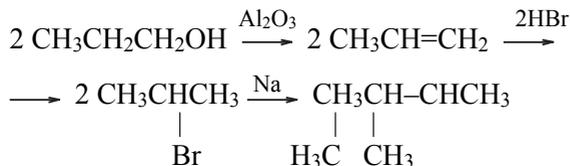
Из 4 моль нитроглицерина образуется 6 моль азота;

$$227 \cdot 4 \text{ г} \quad \text{—} \quad 6 \cdot 28 \text{ г, или } 6 \cdot 22,4 \text{ л N}_2$$

$$100 \text{ г} \quad \text{—} \quad x \text{ г, или } y \text{ л N}_2,$$

$$x = 18,5 \text{ г N}_2, \quad y = 14,8 \text{ л N}_2.$$

8. Уравнения реакций:



Из 2 моль $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ образуется 1 моль C_6H_{14} :

$$2 \cdot 60 \text{ г} \text{ — } 86 \text{ г,}$$

$$x \text{ г} \text{ — } 43 \text{ г,}$$

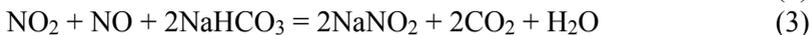
$$x = 60 \text{ г.}$$

9. 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 $(1 - x)$ N_2 и O_2 , получилось $2x$ NO .



Поскольку в конечном растворе не было нитрат-ионов, это значит, что 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 .

Считаем. Реакция (2): Вошло в реакцию $(1 - x)$ O_2 и $2(1 - x)$ NO , получилось $2(1 - x)$ NO_2 , осталось $2x - 2(1 - x)$ NO .

Реакция (3): Вошло в реакцию $2(1 - x) \text{NO}_2$, и $2(1 - x) \text{NO}$, получилось $2 \cdot 2(1 - x) \text{CO}_2$, осталось $2(1 - x) \text{NO}$.

Результирующая смесь состоит из остатка N_2 , остатка NO после реакций (2) + (3) и образовавшегося CO_2 :

$$(1 - x) + [2x - 2(1 - x) - 2(1 - x)] + 4(1 - x) = 5/8 \cdot 2$$

$$1 - x + 2x - 2 + 2x - 2 + 2x + 4 - 4x = 1,25$$

$$x = 0,25 \text{ (25 мольных \%)}.$$

2.3.2. 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 A, B, C, D, E, F, G, H – формулы химических веществ,

a, b, c, d, e, f, g, h – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнениях (1) и (2).

Из условия задачи известны масса исходной смеси веществ A и E (обозначим ее m_1) и масса продуктов реакции веществ C и G (обозначим ее m_2). Требуется определить массу одного из компонентов исходной смеси (например, вещества A).

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

$$m(A) \text{ — } m(C)$$

$$aM(A) - cM(C);$$

$$m(C) = \frac{cM(C)m(A)}{aM(A)}$$

аналогично из уравнения (2) получим выражение для $m(G)$:

$$m(G) = \frac{gM(G)m(E)}{eM(E)}, \text{ причем по условиям задачи } m(E) = m_1 - m(A).$$

Таким образом, m_2 можно выразить через m_1 и $m(A)$:

$$m(C) + m(G) = m_2, \text{ или}$$

$$m(C) = \frac{cM(C)m(A)}{aM(A)} + m(G) = \frac{gM(G)m(E)}{eM(E)} = m_2$$

Получим уравнение (3) с одним неизвестным $m(A)$:

$$bM(B)cM(C)m(A) + aM(A)dM(D)[m_1m(A)] = aM(A)bM(B)m_2;$$

$$bM(B)cM(C)m(A) + aM(A)dM(D)m_1aM(A)dM(D)m(A) = aM(A)bM(B)m_2;$$

$$\text{Отсюда } m(A) = \frac{aM(A)[bM(B)m_2 - dM(D)m_1]}{bM(B)cM(C) - aM(A)dM(D)}, \quad (4)$$

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 «х» и «у» 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: масса А = $xM(A)$, масса Е = $yM(E)$, их сумма – m_1 , т. е.

$$xM(A) = yM(E) + m_1 \quad (5)$$

Во втором уравнении необходимо выразить количества С и соответственно «х» и «у» по уравнению (1):

$$\begin{aligned} &\text{из } a \text{ моль А образуется } c \text{ моль С,} \\ &\text{из } x \text{ моль А образуется } cx/a \text{ моль С,} \end{aligned}$$

По уравнению (2):

$$\begin{aligned} &\text{из } e \text{ моль Е образуется } g \text{ моль G,} \\ &\text{из } y \text{ моль Е образуется } gy/e \text{ моль G.} \end{aligned}$$

Таким образом, из выведенных соотношений имеем, 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 m_2 :

$$\frac{cxM(C)}{a} + \frac{gyM(G)}{e} = m_2 \quad (6)$$

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 задачи 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 либо 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).

а. **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: $\frac{22,4}{2 \cdot 23} \cdot x$ 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:

$$\frac{22,4}{46} \cdot x + \frac{3 \cdot 22,4}{2 \cdot 27} (1,46 - x) = 1,12;$$

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: $\frac{0,92 \cdot 100}{5,48} = 16,8\%$ Na; $\frac{0,54 \cdot 100}{5,48} = 9,85\%$ Al; остальное Hg.

б. **Решение** (в молях).

Пусть было x моль Na, y моль Al, или $23x$ г Na, $27y$ г Al. Учитывая, что сум-

марная 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)

2 моль натрия дают 1 моль водорода,
x моль дают x/2 моль H₂, или 11,2x л H₂.

По уравнению (2)

2 моль Al дают 3 моль H₂,
y моль Al – 1,5 моль H₂ или 33,6y л H₂.

Суммарно водорода выделилось 1,12 л, таким образом,

$$11,2x + 33,6y = 1,12 \text{ (л)}.$$

Теперь имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$23x + 27y = 1,46 \qquad 23x + 27y = 1,46$$

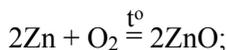
$$11,2x + 33,6y = 1,12 \qquad \text{или} \qquad x + 3y = 0,1,$$

отсюда x = 0,04 моль, или 0,92 г Na; y = 0,02 моль, или 0,54 г Al;

далее как в решении (а) 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:



$$M(\text{Zn}) = 65; M(\text{ZnO}) = 81; M(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 189.$$

Пусть масса цинка в смеси – m₁, а масса нитрата цинка – m₂. При окислении Zn образуется (81/65)m₁ г ZnO. При разложении нитрата получается (81/189)m₂ г ZnO. По условию задачи масса смеси после прокаливании не изменяется, следовательно:

$$1,24m_1 + 0,43m_2 = m_1 + m_2, \text{ откуда } m_1 = 2,37m_2.$$

Таким образом, массовая доля нитрата цинка в смеси равна:

$$\frac{m_2}{m_2 + 2,37m_2} = 0,296, \text{ или } 29,6\%. \text{ Массовая доля цинка – } 70,4\%.$$

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:



$$M(\text{KMnO}_4) = 158; M(\text{CaCO}_3) = 100.$$

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).

Сумма: $5/2 \cdot 22,4x + 22,4y = 3,36$.

Получим систему уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} 158x + 100y = 11,32; \\ 5/2 \cdot 22,4x + 22,4y = 3,36; \end{cases}$$

$$\begin{cases} 158x - 250x + 15 = 11,32, \\ 2,5x + y = 0,15, \end{cases}$$

$$\text{Откуда } x = 0,04; y = 0,05.$$

Масса KMnO_4 равна $158 \cdot 0,04 = 6,32$ (г); масса CaCO_3 равна $100 \cdot 0,05 = 5,0$ (г) (сумма, по условию, 11,32 г).

$$\omega(\text{KMnO}_4) = 6,32/11,32 \cdot 100 = 55,83\%;$$

$$\omega(\text{CaCO}_3) = 5,0/11,32 \cdot 100 = 44,16\%.$$

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.). Определить процентный состав исходной смеси.

Решение:

Газа выделилось $9,856/22,4 = 0,44$ моль. Значит, серебра было также 0,44 моль. Пусть в исходной смеси 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 альдегида в смеси – 0,1 и 0,02 моль соответственно, что составляет 77,3 и 22,7 % по массе, или 83,3 и 16,7 мольных %, 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 непоглощенный 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 термодимическими данными. Тепловой эффект реакции (1) равен

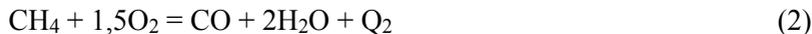
$$Q_1 = Q_{\text{обр}\text{CO}_2} + 2Q_{\text{обр}\text{H}_2\text{O}} - Q_{\text{обр}\text{CH}_4} = 394 + 2 \cdot 242 - 75 = 803 \text{ (кДж/моль)},$$

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 непоглощенный 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 термодимическим рас-

четом. Тепловой эффект реакции (2):

$$Q_2 = Q_{\text{обр. CO}} + 2Q_{\text{обр. H}_2\text{O}} - Q_{\text{обр. CH}_4} = 110 + 2 \cdot 242 - 75 = 519 \text{ (кДж/моль)}.$$

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:

$$Q = 8,22 \cdot 22,4 = 184,2 \text{ (кДж) на моль смеси.}$$

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:

$$x + y + a + i = 1 \text{ – число моль всех газов в исходной смеси}$$

$$2x + 1,5y = b \text{ – количество кислорода, вступившего в реакцию.}$$

$$803x + 519y = 184,2 \text{ – количество теплоты, выделившейся при р-циях.}$$

$$a + y = 0,4 \text{ – число молей образовавшегося CO и непрореагировавшего метана (непоглощенный раствором щелочи газ).}$$

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 °С).

Задачи:

1. При сжигании образца каменного угля массой 1 г получилось 0,25 г золы, 0,18 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 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 соответственно), 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.

4. Смесь ацетилена и водорода массой 27 г сожгли в кислороде. После охлаждения продуктов сгорания до комнатной температуры сконденсировалось 27 мл воды. Определите состав газовой смеси.

5. Смесь равных по массе количеств цинка и карбоната кальция обрабатывали избытком раствора соляной кислоты. Рассчитайте среднюю плотность образующейся смеси газов (г/л).

6. При термическом разложении (150–180 °С) 100,0 г смеси нитрата и нитрита аммония выделилось 47,69 г газообразных продуктов (н.у.). Определите состав смеси.

7. 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.

8. 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 114 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.

9. 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?

10. 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 оксиды удовлетворяют условию задачи? Приведите примеры таких смесей, рассчитайте в этих примерах молярные соотношения металла и его оксида.

11. 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.

12. 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.

13. Смесью нитратов натрия и серебра прокалили, а выделившиеся газы пропустили в воду. При этом объем газов уменьшился в 3 раза. Определите массовый состав исходной смеси.

14. 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.

15. Магний массой 19,2 г сожгли на воздухе. Для растворения полученного вещества понадобилось 320,7 г 20,5%-го раствора HCl . Раствор выпарили и осадок прокалили, конденсируя летучие вещества. Определите качественный состав конденсата.

16. 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.

17. Смесью 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.

18. 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?

19. 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 в него пропускании 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.

20. 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.

21. 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 выделился при этом? Приведите уравнения химических реакций.

22. 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.

23. 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.

24. 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.

25. 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.). Определить массы компонентов исходной смеси.

26. 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.

27. 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.

28. 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?

29. 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 црокаливали 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.

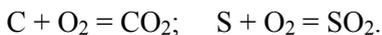
Напишите уравнения описанных реакций и подтвердите их правильность соответствующими расчетами. При решении задачи считайте, что объемы газов измерены при н.у., и округляйте значения относительных атомных масс до целых чисел.

Решения:

1. Негорючих примесей и водорода в 1 г угля содержится:

$0,25 + 0,02 = 0,27$ г; серы и углерода $1 - 0,27 = 0,73$ г.

Если углерода x г, то серы $(0,73 - x)$ г.



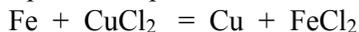
Составим уравнение:

$$\frac{44}{12} \cdot x + \frac{64}{32} \cdot (0,73 - x) = 2,62$$

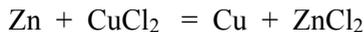
$x = 0,70$ г углерода и $0,03$ г (3%) серы.

При сжигании 1 млн. т угля сгорает $1000000 \cdot 0,03 = 30000$ т серы и образуется $(64/32) \cdot 30000 = 60000$ т сернистого газа в год.

2. Уравнения реакций:



v x моль x моль



v y моль y моль

$$A_r(\text{Fe}) = 56; A_r(\text{Zn}) = 65; A_r(\text{Cu}) = 64.$$

Из уравнений реакций имеем:

x моль Fe образует x моль Cu

y моль Zn образует y моль Cu

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. Исходя из относительных количеств A и H_2 , вступающих в реакцию, определим эквивалент A: $37,6$. Это близко к эквиваленту хлора (валентность 1) или никеля (валентность 2) в его соединении с кислородом. Возможный вариант также – оксид олова (IV). Очевидно, B - 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 также включать в свой состав и кислород.

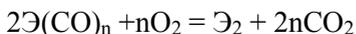
Возможная ошибка при решении задачи – неучет массы воздуха, т.е. архимедовой силы, действующей на ампулу с жидкостью при взвешивании.

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°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 $\text{Э}(\text{CO})_n$, где n - некоторое целое число. Если Э – 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:

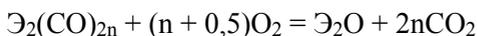
$$x(\text{Э} + 28n) = 2,816 \text{ и}$$

$$(n + 1)x/2 = 0,604 \cdot 273 / (298 \cdot 22,4);$$

здесь x - число миллиграмм-эквивалентов вещества Э.

Первый вариант, когда при окислении жидкости получается Э₂ – газ, соответствует одному из трех возможных Э – хлору. Подстановка Э = 35,5 в эти уравнения приводит к отрицательным n , что абсурдно.

Другой вариант соответствует твердому веществу А – оксиду. Тогда уравнения следует записать в виде:



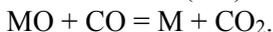
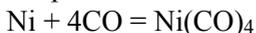
$$x(\text{Э} + 28n) = 2,816 \text{ и } (n - 0,5) \cdot 0,5x = 0,604 \cdot 273 / (298 \cdot 22,4).$$

Отсюда Э + 28,5 = 29 n . Подставляя возможные значения Э, 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.

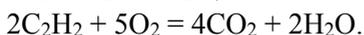
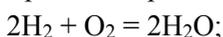
Октакарбонила олова не существует, поэтому единственный вариант, отвечающий условиям задачи – тетракарбонил никеля. Смесь, из которой получается летучий тетракарбонил, должна содержать либо металлический никель в смеси с веществом – источником второго неконденсируемого летучего продукта, например CO₂, 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:



4. Уравнения реакций:



Пусть в смеси было x моль водорода и y моль ацетилена.

Тогда масса исходной смеси:

$$2x + 26y = 27 \text{ (первое уравнение системы).}$$

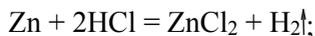
По уравнениям реакций: из x моль H₂ получаем x моль H₂O, из y моль C₂H₂ – y моль H₂O. Суммируя, получаем второе уравнение системы:

$$\begin{cases} 2x + 26y = 27 \\ 18x + 18y = 27 \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} 2x + 26y = 27 \\ 2x + 2y = 3 \end{cases}$$

$x = 0,5$ моль H_2 , $y = 1,0$ моль C_2H_2 .

5. Пусть цинка было x моль, карбоната кальция – y моль, массы соответственно равны $65 \cdot x$ и $100 \cdot y$. По условию $65x = 100y$, $y = 0,65x$.

Получается водорода x моль, или $2x$ г; CO_2 – y моль, или $44y$ г.



Масса полученной смеси газов: $(2x + 44y)$ г; объем: $22,4(x + y)$ л;

Средняя плотность:

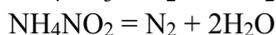
$$\rho = \frac{2x + 44y}{22,4(x + y)}$$

Подставляя $y = 0,65x$, получим

$$\rho = \frac{2x + 44 \cdot 0,65x}{22,4(x + 0,65x)} = 2 + \frac{44 \cdot 0,65}{22,4 \cdot 1,65} = 0,83 \text{ г/л.}$$

6. Для решения задачи необходимо:

a. Записать уравнения разложения NH_4NO_3 и NH_4NO_2 :



b. Составить систему из двух уравнений:

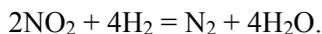
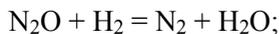
$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) + m(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 100,0$$

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot M(\text{N}_2\text{O})/M(\text{NH}_4\text{NO}_3) + m(\text{NH}_4\text{NO}_2) \cdot M(\text{N}_2)/M(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 47,69$$

c. Решить систему уравнений.

Ответ: $m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 35,0$ г; $m(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 65,0$ г.

7. Уравнения реакций:



Как видно из уравнений реакций, 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.

Для выражения конечного объема смеси запишем следующие уравнения:

1) Конечная смесь состоит из избыточного водорода и азота. Объем азота равен $x+0,5y$, что следует из уравнений реакции.

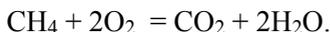
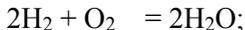
2) Объем прореагировавшего водорода равен $x + 2y$, а его избыток $300-x-2y$, отсюда конечный объем смеси равен

$$225 = x + 0,5y + 300 - x - 2y;$$

$$y = 50 \text{ мл.}, x = 200 - y = 150 \text{ мл.}$$

Объем оксида азота (I) – 150 мл, объем оксида азота (IV) – 50 мл.

8. Уравнения реакций



Согласно уравнениям реакций 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.

Так как азот не вступает в реакцию и его объем не меняется, прирост объема достигается за счет избыточного кислорода. Следовательно, кислород был в избытке и реакции горения прошли до конца.

$$V(\text{CO}_2) = V(\text{CH}_4) = 144 - 72 = 72 \text{ мл.}$$

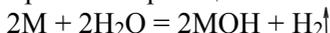
Объем смеси после горения:

$$144 = 130 + 200 - V(\text{H}_2) - 1/2V(\text{H}_2) - 272.$$

объем до	объем O_2 ,	объем O_2 ,
горения	объединив-	объединив-
	шегося с H_2	шегося с CH_4

Отсюда $V(\text{H}_2) = 28 \text{ мл}$, $V(\text{N}_2) = 130 - 72 - 28 = 30 \text{ мл}$.

9. Уравнение реакции:



M – щелочной металл; $v(\text{H}_2) = 0,1$ моль; $v(\text{M}) = 0,2$ моль; средняя молярная масса: $M_{\text{cp}} = m/v = 4,6/0,2 = 23$ 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.

$$v(\text{Rb}) + v(\text{Li}) = 0,2 \text{ (моль)};$$

$$m(\text{Rb}) + m(\text{Li}) = 4,6 \text{ (г)};$$

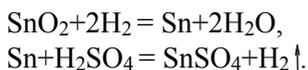
$$v(\text{Rb})M(\text{Rb}) + v(\text{Li})M(\text{Li}) = 4,6;$$

$$v(\text{Rb})M(\text{Rb}) + (0,2 - v(\text{Rb}))M(\text{Li}) = 4,6;$$

$$v(\text{Rb}) \cdot 85,5 + (0,2 - v(\text{Rb})) \cdot 7 = 4,6;$$

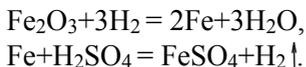
$$v(\text{Rb}) = 0,0408 \text{ (моль)}; v(\text{Li}) = 0,1592 \text{ (моль)}.$$

Таким образом, состав смеси:



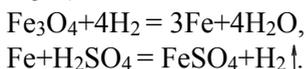
Молярное соотношение 1:1.

2) Fe и Fe₂O₃



1 моль Fe₂O₃ при восстановлении образует 2 моль Fe, при растворении которых в H₂SO₄ образуется 2 моль H₂. 1 моль Fe при растворении в H₂SO₄ образует 1 моль водорода. Всего образуется 3 моль H₂. Следовательно, молярное отношение металла и оксида в смеси 1:1.

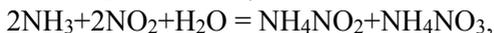
3) Fe и Fe₃O₄



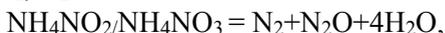
1 моль Fe₃O₄ образует 3 моль Fe, 3 моль Fe восстанавливают 3 моль H₂ из H₂SO₄, поэтому молярное отношение металла и оксида в смеси - 1:1.

11. А – NH₃, Б – NO₂,

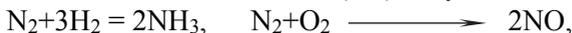
В и Г – NH₄NO₂ и NH₄NO₃,



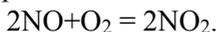
Д, Е – N₂, N₂O



(t^o, P) эл. дуга



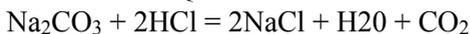
комн. т-ра:



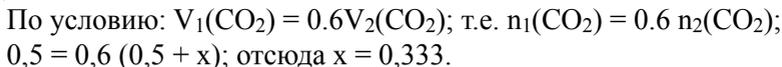
12. Прокаливание:



Обработка остатка HCl:



Пусть в смеси на 1 моль NaHCO₃ приходится x моль Na₂CO₃. При прокаливании из 1 моль NaHCO₃ образуется 0,5 моль CO₂, а в остатке содержится (0,5 + x) моль Na₂CO₃.



Молярное соотношение NaHCO₃ и Na₂CO₃ в исходной смеси составит:



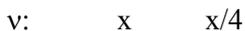
13. Уравнения реакций:



v: x x x/2



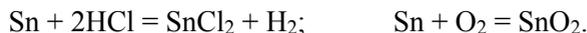
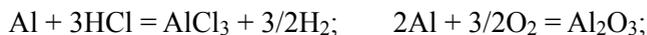
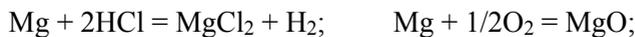
При пропускании NO_2 и O_2 в воду оксид азота (IV) поглощается полностью (так как кислород, согласно уравнениям реакции, в избытке):



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 г AgNO_3 и $85 \cdot 3/4x = 63,75x$ г NaNO_3 , что составляет 72,72% AgNO_3 и 27,28% NaNO_3 .

14. 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 вытесняет $(x/24) \cdot 22,4$ л водорода.

Аналогично для алюминия и олова, а также для реакций окисления:

1 моль магния образует 40 г оксида,

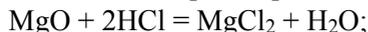
$x/24$ моль магния образует $(x/24) \cdot 40$ г оксида.

Запишем систему уравнений:

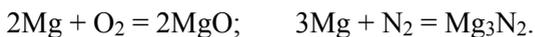
$$\begin{cases} x + y + z = 0,75 \\ x/24 \cdot 22,4 + y/27 \cdot 1,5 \cdot 22,4 + z/118,7 \cdot 22,4 = 0,784 \\ x/24 \cdot 40 + y/27 \cdot 51 + z/118,7 \cdot 150,7 = 1,31 \end{cases}$$

Решая эту систему, получаем $x = 0,48$ г магния, $y = 0,27$ г алюминия, олово в смеси отсутствует ($z=0$).

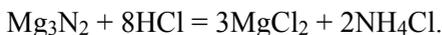
15. Оксид магния растворяется в кислоте:



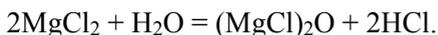
при этом использовали $320,7 \cdot 0,205 = 65,74$ г HCl , или 1,80 моль. Для растворения $19,2/24 = 0,8$ моль магния требуется 1,60 моль соляной кислоты. Поскольку кислоты оказалось на 0,20 моль больше, то в продуктах горения должно быть еще какое-либо соединение, содержащее магний. Таким соединением, по-видимому, может быть нитрид магния Mg_3N_2 , образующийся наряду с оксидом при горении магния на воздухе:



При растворении нитрида в кислоте:

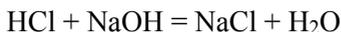
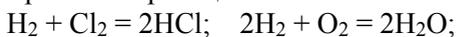


При прокаливании продуктов будет идти реакция:



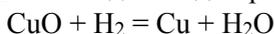
В конденсате присутствуют NH_4Cl ; HCl и H_2O .

16. 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 :



1 моль — 16 г O ,

x моль — 0,96 г,

$x=0,06$ моль водорода.

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 (л):

$\text{Cl}_2 - 0,448$ (2%); $\text{O}_2 - 6,72$ (30%); $\text{H}_2 - 15,232$ (68%).

17. Возможные реакции:



Обозначим через x моль – количество хлора, $(1-x)$ моль – количество HCl в смеси. Тогда $71 \cdot x$ г – масса хлора, а $36,5(1-x)$ г – масса хлороводорода. Так как масса железных опилок при прокаливании в смеси хлора и хлороводорода увеличилась на 42,6 г, то 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.

18. 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.

Для решения задачи следует определить понятие эквивалента. Эквивалентом химического элемента называют 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 содержится 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:

$$1120 \cdot 1,02/1,7 = 672 \text{ мл,}$$

следовательно, первым: $1120 - 672 = 448$ мл.

Отношение валентностей $V_1(H_2)/V_2(H_2) = B_1/B_2 = 448/672 = 2:3$ (малые (1–3) целые числа). Следовательно, валентности металлов: 2 и 3. Отсюда объем водорода из кислоты, если количества металлов составляли по n моль, равен:

$$(1 + 2/3) \cdot 22400n = 1120,$$

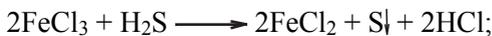
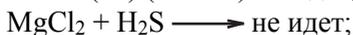
$$n = 0,02.$$

$$(A_1 + A_2) \cdot 0,02 = 1,02,$$

$$A_1 + A_2 = 51.$$

Далее – как в первом решении.

19. При пропускании сероводорода в раствор смеси хлоридов: магния (а моль), железа (III) (b моль) и меди (II) (1–a–b) моль:



(масса осадка $32b/2 = 16b$);

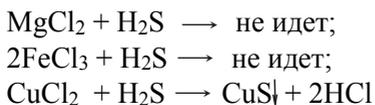


(масса осадка $96 - 96a - 96b$).

Общая масса осадка: $(96 - 96a - 80b)$ г.

$$\frac{96 + 8b - 38a}{96 - 96a - 80b} = 2,51 \left(\frac{\hat{1} \hat{n} \hat{a} \hat{a} \hat{1} \hat{e} \hat{N} a_2 S}{\hat{1} \hat{n} \hat{a} \hat{a} \hat{1} \hat{e} \hat{H} 2 S} \right) \quad (1)$$

При добавлении сероводорода к смеси хлоридов магния (а моль), железа (II) $(162,5/127)b = 1,28b$ и меди (II) (1–a–b) моль:



(масса осадка $96 - 96a - 96b$).

Общая масса осадка: $(96 - 96a - 96b)$ г.

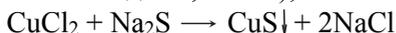
При добавлении сульфида натрия:



(масса осадка $58a$);



масса осадка $1,28b \cdot 88$);



(масса осадка $96 - 96a - 96b$).

Общая масса осадка: $(96 - 38a + 16,6b)$ г

$$\frac{96 - 38a + 16,6b}{96 - 96a - 96b} = 3,36 \quad (2)$$

решаем систему уравнений (1) и (2);

$a = 0,2$ моль MgCl_2 ; $b = 0,5$ моль FeCl_2 , $c = 0,3$ моль CuCl_2

Находим состав смеси:

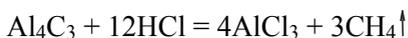
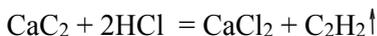
$$\omega(\text{MgCl}_2) = \frac{0,2 \cdot 95}{0,2 \cdot 95 + 0,5 \cdot 162,5 + 0,3 \cdot 135} \cdot 100 = \frac{19 \cdot 100}{140,75} = 13,50 \%$$

$$\omega(\text{FeCl}_3) = \frac{0,5 \cdot 162,5}{140,75} \cdot 100 = \frac{81,25 \cdot 100}{140,75} = 57,72 \%$$

$$\omega(\text{CuCl}_2) = 100 - 13,50 - 57,72 = 28,78\%$$

20. 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 карбида получены

из $(4/3)x$ моль Al и $(0,5 - x)$ моль Ca , соответственно.

Отсюда:

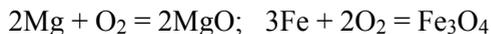
$$(4/3)x \cdot 27 + (0,5 - x) \cdot 40 = 18,8$$

$$36x + 20 - 40x = 18,8$$

$$x = 0,3 \text{ (моль } \text{CH}_4\text{),}$$

т. е. исходная смесь содержала 0,4 моль Al (10,8 г) и 0,2 моль Ca (8 г).

21. 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

$$40x + 232/3 \cdot y = 4,72.$$

Решая систему уравнений, находим

$$x = 0,06 \text{ моль магния;}$$

$$y = 0,03 \text{ моль железа.}$$

В воздухе магний частично реагирует с азотом, образуя нитрид магния:



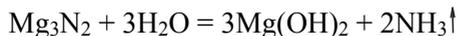
Пусть с азотом прореагировало z моль магния, а с кислородом $(0,06 - z)$ моль магния; тогда массу продуктов сгорания можно выразить следующим образом:

$$4,52 = (0,06 - z) \cdot 40 + z/3 \cdot 100 + (232/3) \cdot 0,03$$



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:

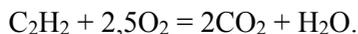
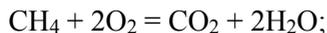


0,01 моль

0,02 моль

Объем аммиака $V = 0,02 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,448 \text{ л (н.у.)}$.

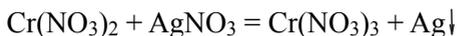
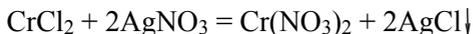
22. При сгорании происходят процессы:



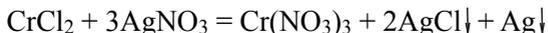
Соотношение объемов $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$, а в случае ацетилена – $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 2$, т. е. на каждый 1 моль ацетилена приходится 1 моль избытка углекислого газа. Объем продуктов превышает объем исходной смеси на $32 - 20 = 12 \text{ мл}$,

значит, и ацетилена было 12 мл, а метана – 8 мл, что составляет 60 и 40% соответственно.

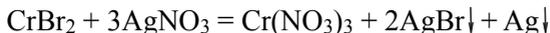
23. Уравнения реакций:



или в сумме



Аналогично



Предположим, что в смеси было x г CrCl_2 и $(13,95 - x)$ г CrBr_2 .

Считаем реакции протекающими количественно:

123 г CrCl_2 при реакции образуют 395 г осадка AgCl и Ag

x г CrCl_2 при реакции образуют $(395/123) \cdot x$ г осадка AgCl и Ag

212 г CrBr_2 при реакции образуют 484 г осадка AgBr и Ag

$(13,95 - x)$ г при реакции образуют $(484/212) \cdot x$ г осадка AgBr и Ag

Составим уравнение:

$$(395/123) \cdot x + 484/212 \cdot (13,95 - x) = 32,99,$$

откуда $x = 1,23$.

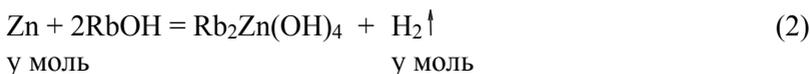
Итак, в смеси было 1,23 г CrCl_2 (0,01 моль) и 12,72 г CrBr_2 (0,06 моль).

24. 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 по разбалловке.

На самом деле цинк растворяется в растворе щелочи:



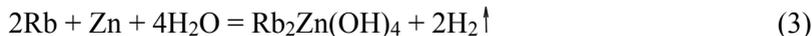
Количество реагирующего цинка определяется количеством гидроксида рубидия, т.е. металлического рубидия в исходной смеси.

Цинк прореагирует полностью, если $y \leq 2x$. При этом условии состав сплава может быть рассчитан решением системы уравнений:

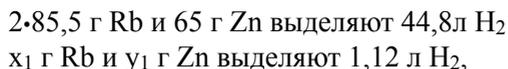
$$\begin{cases} 85,5x + 65y = 10 \\ 10,5x + y = 1,12/22,4 = 0,05 \end{cases}$$

Получается $x = 0,127$ и $y = -0,0135$, т.е. в смеси отрицательное количество цинка, и вариант с полным растворением цинка не проходит.

Следовательно, $y > 2x$. Для определения состава сплава можно составить формально-суммарное уравнение реакции:



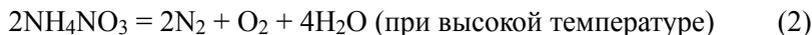
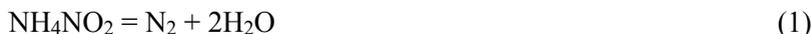
при этом, как мы уже выяснили, весь RbOH расходуется на реакцию с цинком и водой. В соответствии с этим уравнением



откуда $x = 4,275$ г Rb и $1,625$ г Zn, или в сумме $5,9$ г, остальное количество ($10 - 5,9 = 4,1$) приходится на цинк, оставшийся после реакции (2).

Состав сплава – $42,5\%$ рубидия и $57,25\%$ цинка. Об оценке неполного ответа, когда не учитывается реакция (2), см. выше.

25. 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 $22,4 \cdot n/54$ л азота

По реакции (2) получится $44,8 \cdot (30,3 - n)/160$ л N_2 + $22,4 \cdot (30,3 - n)/160$ л O_2 .

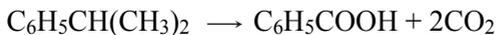
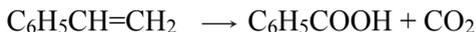
В сумме получаем

$$44,8 \cdot (30,3 - n)/160 + 22,4 \cdot (30,3 - n)/160 = 8,96$$

откуда $n = 9$ г NH_4NO_2 , $(30,3 - n) = 21,3$ г NH_4NO_3

26. 6,72 л углекислого газа – 0,3 моль;
24,4 г бензойной кислоты – 0,2 моль.

Пусть в смеси x моль стирола и y моль изопропилбензола. Реакции окисления:



Поскольку бензол не окисляется в этих условиях, получим:

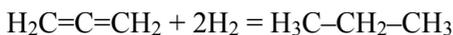
$$x + 2y = 0,3$$

$$x + y = 0,2$$

$$x = y = 0,1$$

Тогда в смеси 10,4 г стирола, 12,0 г изопропилбензола 15,6 г бензола.

27. Реакции гидрирования (цикл гидрируется 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 : $3a + 3b + 5c + 7d$.

Согласно условию,

$$2a + b + 2c + 3d = 0,5 \cdot (3a + 3b + 5c + 7d), \text{ или}$$

$$0,5a = 0,5b + 0,5c + 0,5d, \text{ или}$$

$a = b + c + d$, т. е. количество a равно количеству остальных компонентов смеси, или 50 мольных %.

28. 26,5% C_5H_{12} и 73% C_7H_{16} , либо 79% C_6H_{14} и 21% C_8H_{18} .

$$\frac{(0,455 + 0,318k)a - kb}{b - 0,318a}; < n \frac{0,455a}{b - 0,318a}$$

где a – масса CO_2 , b – масса углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и $\text{C}_{n+k}\text{H}_{(2n+2k+2)}$.

29. 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: $1,52 - 0,56 = 0,96$ г металла прореагировало, $0,896$ л H_2 образовалось.

Атомная масса металла $M = 11,2 \cdot 0,96 / 0,896n = 12n$ г.

Возможные решения:

атомная масса	валентность	элемент
12	I	C не подходит
24	II	Mg подходит
36	III	Cl не подходит

реакция: $Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$.

б) Реакция со щелочью: $1,52$ г – $0,96$ г = $0,56$ г,
элементы выделили $0,896$ л H_2 .

Атомная масса элемента:

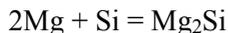
$$M = 11,2 \cdot 0,56 / 0,896 \cdot n = 7n \text{ (г)}.$$

Возможные решения:

атомная масса	валентность	элемент
7	I	Li не подходит
14	II	N не подходит
21	III	Ne не подходит
28	IV	Si подходит

реакция: $Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$.

в) Взаимодействие элементов друг с другом:



$0,96$ г М + $0,56$ г Si = $1,52$ г силицида Mg_xSi_y .

Массовые доли:

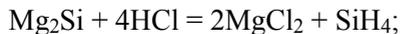
$$\omega_{Mg} = 0,96 / 1,52 = 0,63;$$

$$\omega_{Si} = 0,56 / 1,52 = 0,37;$$

$$x : y = 0,63 / 24 : 0,37 / 28 = 2 : 1,$$

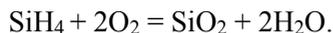
что подтверждает формулу силицида магния Mg_2Si .

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 – $0,04$ моль, т.е. после реакции его осталось $0,0046$ моль.

Принимаем, что температура неизменна и сопоставляем давление в сосуде до и после реакции:

$$P_2 = 0,0046 / 0,04 \cdot P_1 \text{ что соответствует } 0,1P_1.$$

Раздел II.

Алгоритмы решения качественных задач

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 – наше умозрительное заключение, 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 diazometana, 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.

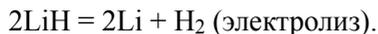
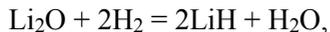
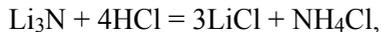
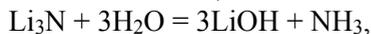
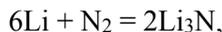
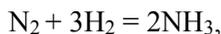
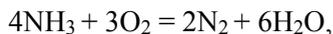
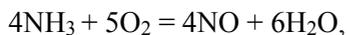
Как правило, в олимпиадных задачах используется несколько ключей решения – просто потому, что задача высокой сложности, как правило, раскручивается с разных концов.

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 задача 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 – Li₂O, образующееся при разложении Г = LiOH (гидроксиды других щелочных металлов не разложить так просто); понятно тогда, что М = Li. Соединение лития, легко разлагающееся водой и при этом не гидрид – это нитрид, который, по аналогии с оксидом, образуется взаимодействием лития с азотом. Азот, как известно, образуется сжиганием аммиака; сжигание с катализатором дает NO. Т.о., Х – NO, А – NH₃, Б – N₂, В – Li₃N, Г – LiOH, Д – NH₄Cl. Эти вещества удовлетворяют химическим превращениям, описанным в условии:



2. Виды ключей

2.1. 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 – диоксид марганца. Поэтому почти всегда авторы задач не оставляют решателя наедине с богатым выбором принадлежности «резкого запаха» или «фиолетовой соли».

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, 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 (и после этого практически не оказывает действия на гидразон, при длительном воздействии получается (3)).

Предложите и обоснуйте схему описанных превращений.

Решение.

Задача, помимо всего прочего, еще и тестирует на 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, знакомое по хлору, фосфору и др.:



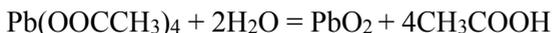
Хотя, конечно, ясности в вопросе сущности «восстановителя» больше не ста-

ло. Наоборот, понятно, что без PbO_2 в каком-нибудь виде не обошлось – явно это он разлагается при нагревании:

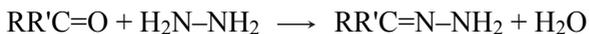


Дальше уже требуется применить логику и констатировать, что коричневый и черный порошок – это один и тот же диоксид свинца, поскольку чернеть-краснеть можно только из этого состояния, а выше валентностей у свинца не существует. Значит, и коричневая форма, как следует из условия, активная, черная – неактивная (это фабричный, 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:



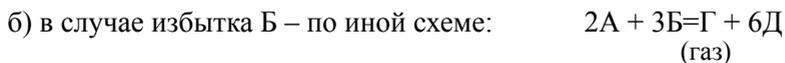
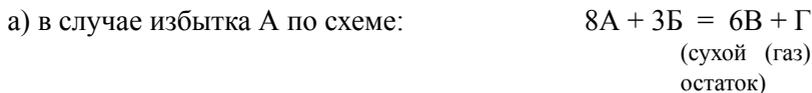
Подходим к объяснению необъяснимой восстановительной способности диоксида свинца, и, после внимательного прочтения условия, видим, что описано восстановление вовсе не карбонильной группы в спиртовую, а гидразона в спирт, а это не одно и то же!



Ведь в этом 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 старых 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. 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.

4. 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.

5. 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 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ выпадает 1,15 г золотистого осадка Д, а при добавлении к такому же раствору С избытка NaClO_4 образуется 0,863 г белого осадка Е.

а) Определите вещества А, В, С, Д и Е. Напишите уравнения указанных в задаче реакций.

б) Кратко охарактеризуйте применение вещества С в органической и неорганической химии.

6. Металл М:

– при нагревании с оксидом углерода образует соединение $\text{M}(\text{CO})_4$; 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.

Определить вещества М и А. Какие реакции катализирует субстанция, полученная в последнем случае? Предложите структуру нерастворимого комплекса М с А.

7. 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?

8. Исследователь прокаливал эквимольные количества цинковых солей (А и Б) двух кислот. Оба остатка после прокаливания 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 жидкость, а при охлаждении смесью льда с солью они затвердели, 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 прокаливаемой соли. После нейтрализации щелочных растворов азотной кислотой к ним был добавлен раствор нитрата серебра. В обоих случаях выпал желтоватый осадок.

Определить 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?

9. 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.

10. 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

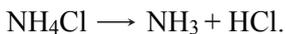
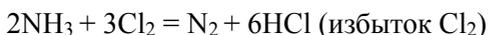
№9 легко растворяется в воде с образованием оранжево-красного раствора № 8, а в избытке щелочи – с образованием желтого раствора № 7. Раствор №4 при действии вещества №1 также может дать раствор №3.

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.

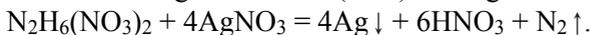
Решения.

1. Так как плотность Г составляет 1,25 г/л (н.у.), то его относительная молекулярная масса равна 28, что может соответствовать азоту, тогда:



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).

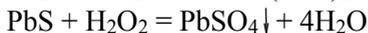
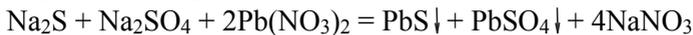
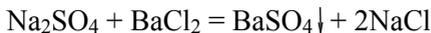
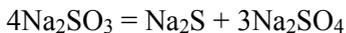
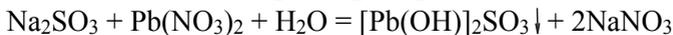
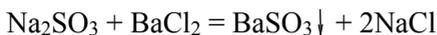
Реакции:



3. К труднорастворимым в воде и растворимым в кислотах солям бария относятся карбонат, сульфит и фосфат.

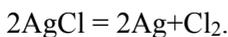
Образование при добавлении раствора нитрата свинца серого осадка, приобретающего затем под действием пероксида водорода белый цвет, связано с выпадением вначале двух осадков, одним из которых является черный сульфид свинца, переходящий под действием пероксида водорода в осадок белого цвета – сульфат свинца.

Уравнения реакций, описанных в условии задачи:



Исходная соль – сульфит натрия.

4. 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),



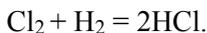
А Б В

Вариант I: $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$

Д Е

Вариант II: $2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O},$

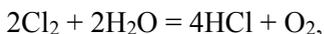
Б Г Д Е



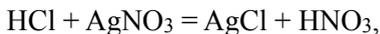
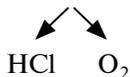
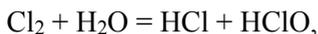
Вариант I: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3.$

Вариант II: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} = 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{SO}_4.$

Ключевая реакция с исключением варианта II:



точнее,



5. Хорошая растворимость вещества С указывает на его ионное строение. Осадок D, очевидно, PbI_2 (**идентификация по цвету**), следовательно анион С – иодид. Тогда осадок Е – перхлорат катиона С.

Найдем массовую долю иода в С: $\omega(\text{I}) = 2 \cdot 1,15 \cdot \text{M}(\text{I}) / \text{M}(\text{PbI}_2) \cdot 1,00 = 63,4\%.$

Обозначим за х молекулярную массу катиона С, тогда можно составить урав-

нение:

$127/(x + n \cdot 127) = 0,634$, где n – 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 Е) подтверждает предположение. Йодид тетраметиламмония образуется при взаимодействии триметиламина (газ В) с метилиодидом (жидкость А). Ответ:

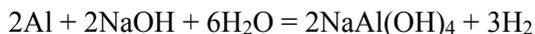
а. $A = CH_3I$, $B = (CH_3)_3N$, $C = (CH_3)_4N^+I^-$, $D = PbI_2$, $E = (CH_3)_4N^+ClO_4^-$.

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 вещества $C = C_4H_{12}NI$, например, $A =$ диэтиламин, $B =$ иодоводород.

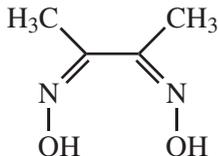
6. Очевидно, что ключ к решению – аналитическая качественная реакция на никель плюс его каталитические свойства.

Из расплава М с алюминием получается пористый М:

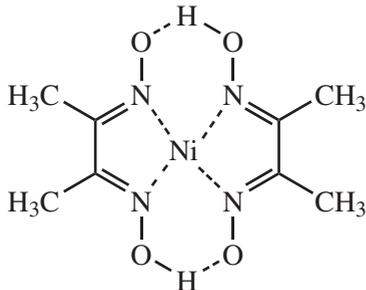


Пористый М с порами размером с молекулу водорода – очевидно, это металл, катализирующий реакции гидрирования.

Гидроксиламин с дикетоном дают диоксим:



А нерастворимый комплекс выглядит так:

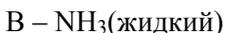
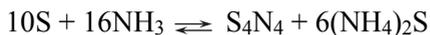


7. Желтый порошок А - это, по-видимому, сера. Вещество С – бинарное, состава S_xN_y (т.к. разлагается с образованием серы и газа D ($M=28$), т.е. азота

(азот – наиболее подходящий вариант).

Вещество E 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 E можно предложить следующую формулу – S_2N_2 .

Жидкость B – NH_3 ($T_{кип.} = 33,4^\circ C$)

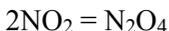


Равновесие можно сдвинуть вправо, добавляя в раствор вещество, которое связывает $(NH_4)_2S$:



8. Бесцветный газ, поддерживающий горение, вероятно O_2 . При прокаливании обеих солей A и B образуется ZnO – цинковые белила. Следовательно, это соли кислородсодержащих кислот. Веществ, имеющих бурую окраску, немного – например, NO_2 , Br_2 .

При охлаждении конденсируется в бурую жидкость и далее димеризуется с образованием бесцветных кристаллов



В таком случае A – нитрат цинка



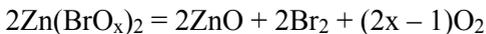
Проверяем это предположение: молекулярная масса $Zn(NO_3)_2$ – 189, $NO_2 = 46$.

пусть 2 · 189 г. нитрата – 100% массы,

тогда 4 · 46 г диоксида азота – x% массы

x = 48,7%, что соответствует условию.

Если бурые пары, выделившиеся при разложении соли B – 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.

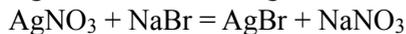
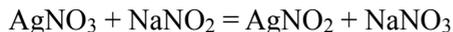
Итак $M_{соли} = 320 - 333$ г. Существуют соли трех кислородсодержащих кислот брома – $HBrO$, $HBrO_3$, $HBrO_4$, с молекулярными массами 257, 321 и 353 соответственно. По условию подходит только бромат цинка:



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.

9. 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.

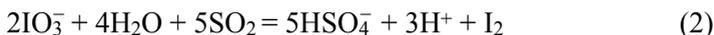
Описанные в пунктах б) и г) превращения подтверждают, что вещество X является солью кислородсодержащей кислоты, причем в анион этой кислоты входит иод. Следовательно, можно предположить, что вещество X — это соль NaIO_x

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 .

10. 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. $\text{Cr}(\text{CO})_4$.

2.2. Агрегатное состояние.

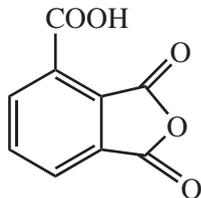
Задачи.

1. В результате электролиза раствора масляной кислоты в бесцветной жидкости при 0°C 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.

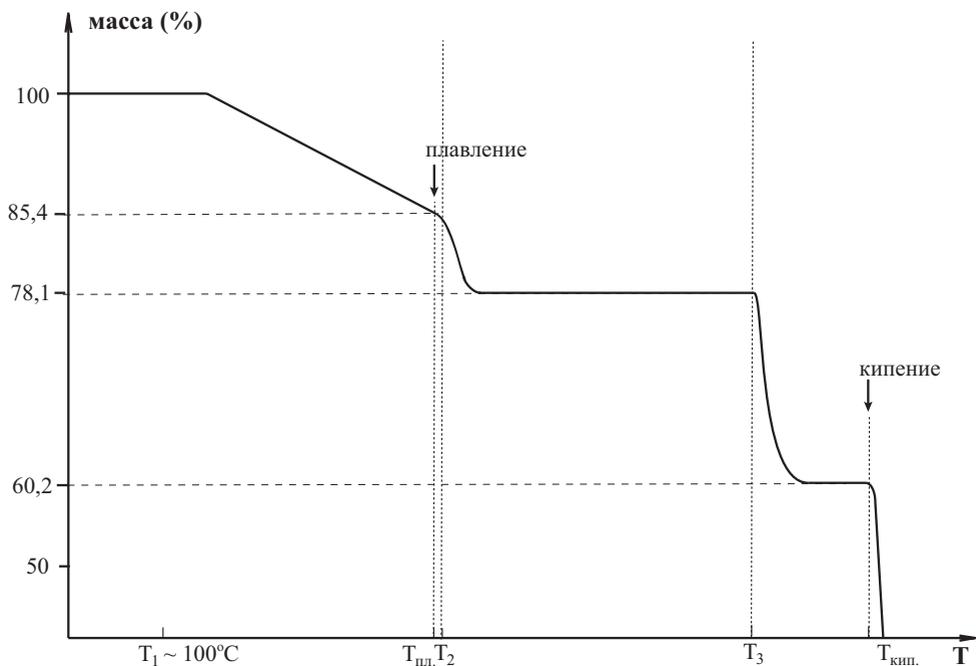
Какие газы выделились при электролизе? Что представляет собой растворитель? Образование каких побочных продуктов возможно в ходе электролиза упомянутого раствора? Каковы экологические аспекты использования второ-

го газа? Обоснуйте Ваши ответы.

2. 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.

Решения.

1. 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:



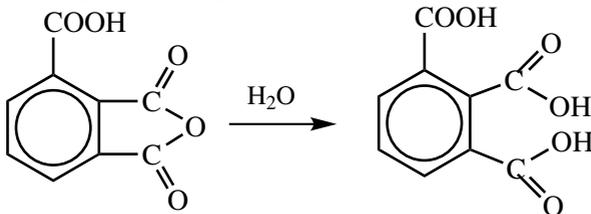
(HX - растворитель)	I	II	III
	катод	анод	
3 · 12 г углерода в C ₃ X ₈	—	19,2%	
8 · A г X в C ₃ X ₈	—	80,85%.	

Откуда A = 19, X – фтор.

Образование гексана невозможно, так как объемное отношение CO₂ 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 C₃X₈ – газ.

Возможные побочные продукты: гептафтормасляная кислота, ее фторангидрид и другие фторпроизводные масляной кислоты.

2. 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, $M_{к-ты} = 210$, $M_{ангидр.} = 192$, 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.

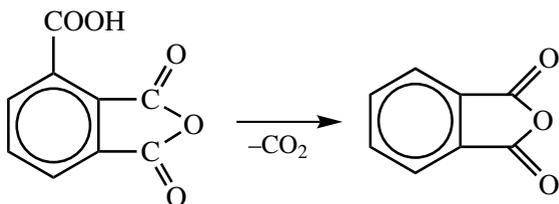
Рассчитаем падение массы ангидрида(третье падение массы).

$192 — 78,1\%$

$x — 60,2\%$, $x = 148$.

Отсюда $192 - 148 = 44$ г/моль, это CO₂

Следовательно, ангидрид декарбоксилируется:



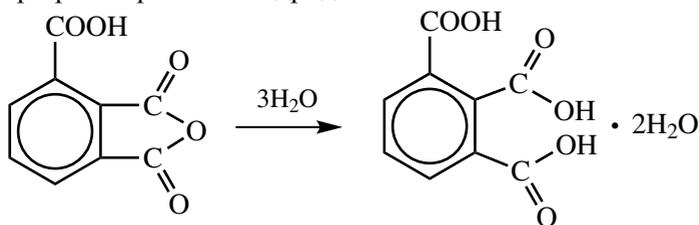
Из водного раствора кислота могла выпасть только в виде гидрата, постепенное разложение которого обуславливает медленное первое падение массы на графике. Определим его молярную массу.

$$192 - 78,1\%$$

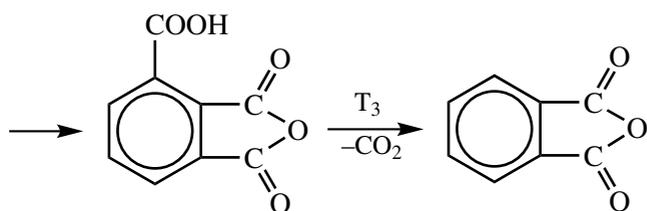
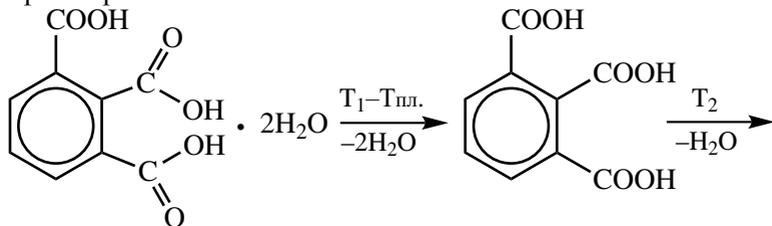
$$x - 100\% \quad x=246; \quad 246-210=36, \text{ то есть два моля } \text{H}_2\text{O}$$

Таким образом, происходят следующие процессы:

при растворении ангидрида



при нагревании



2.3. Ключевое химическое свойство.

Химические ключики.

Попробуйте сами понять, о чем идет речь. Приведенные химические под-сказки 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...»

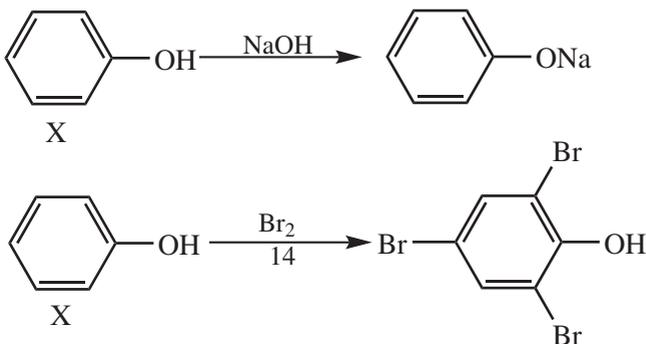
Начнем с задачи, вызвавшей споры своей неоднозначностью (Всесоюзная олимпиада 1971 г.):

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.

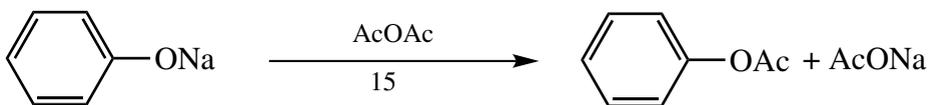
Решение.

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.

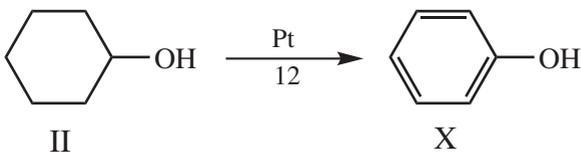
Вот этот фенол X и является ключиком к решению – хотя бы одно соединение в классической олимпиадной задаче должно проявлять очевидные химические свойства:



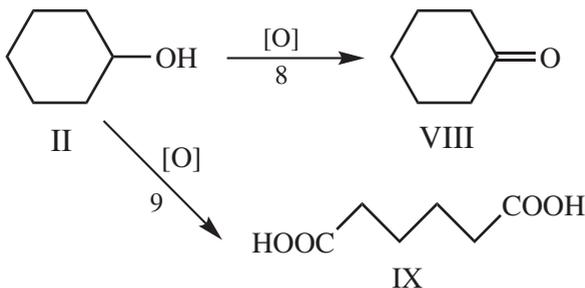
Последняя р.15 – проверочная, на случай, если реакцию фенолята с ангидридом знают, а пару предыдущих - нет:



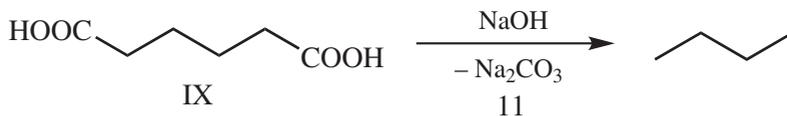
Дальше двигаемся к началу условия: C₆H₁₂O (II), пропуская над платиной получаем фенол, очевидно, циклогексанол:



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. Декарбосилирование этой кислоты (р.11) тоже расписано в условии открытым текстом:

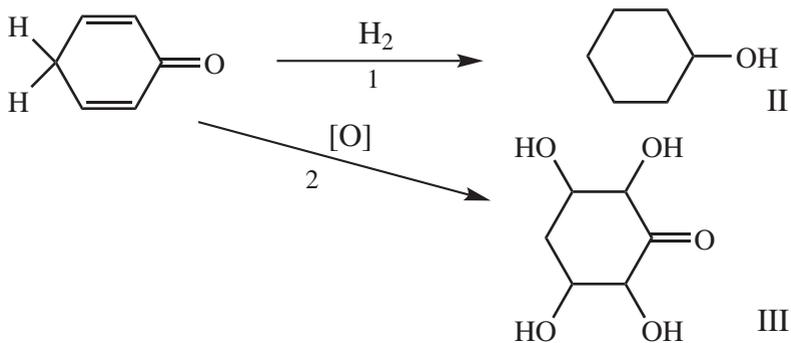


Оставляем на потом ацилирование уксусным ангидридом явных спиртов II, III, IV и пытаемся понять, какое же «неустойчивое органическое вещество» может гидрироваться при комнатной температуре, образуя циклогексанол? Во-первых, совершенно очевидно, что никаких следов ароматического цикла в I нет – так легко 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:



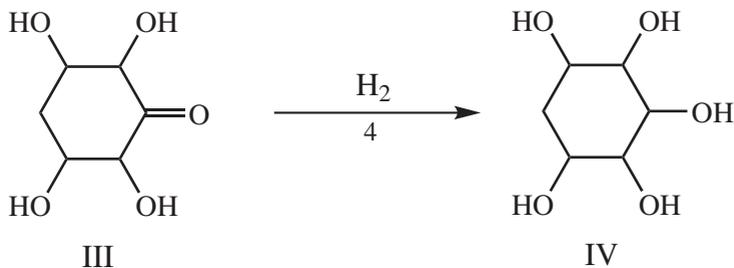
т.е. а) кетонная форма фенола и б) гипотетическая неароматическая его форма. Авторы задачи имели в виду вариант а) (равновесие между «нормальным» фенолом и его кетонной формой $\sim 1:10^{-30}$), хотя вариант б) в смысле времени существования ничуть не хуже (или не лучше?) – такие структуры являются промежуточными в некоторых реакциях ароматического отщепления-присоединения, их идентифицируют в виде димеров (подумайте, какой структуры?).

Гидрирование и окисление перманганатом (кстати, снова школьная реакция получения этиленгликоля из этилена):

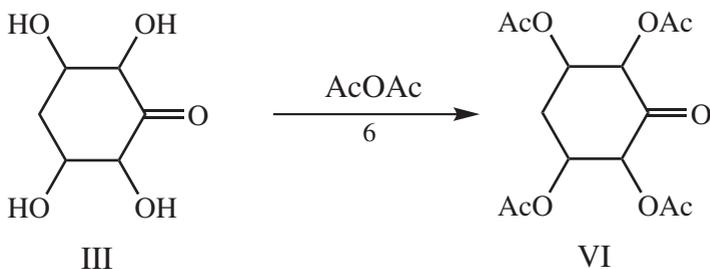
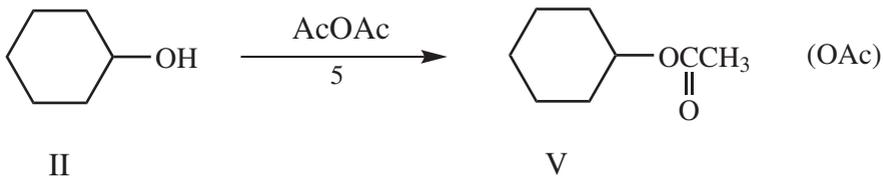


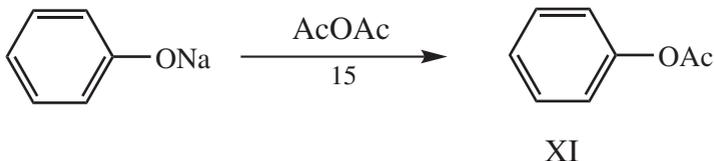
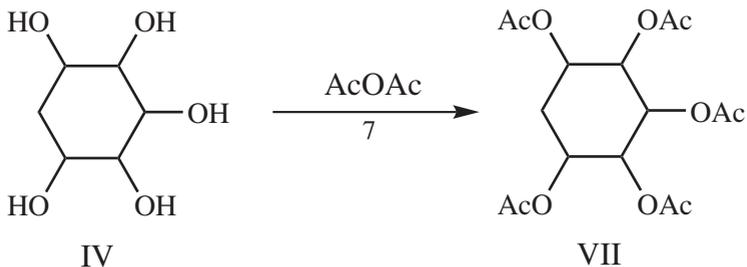
Написать реакцию последнего полигликоля с гидроксидом меди предлагаем самостоятельно.

Гидрироваться он должен по карбонильной группе, больше некуда:



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 Б 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. 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.

3. 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?

4. При взаимодействии с металлическим натрием 5 г жидкости А, перегоняющейся при постоянной температуре 84,1°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 обесцвечивает 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.

5. 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.

6. Вещество Х, устойчивое к действию водного раствора гидрокарбоната калия, при каталитическом гидрировании избытком водорода на платине при температуре 80–100°C 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°C. Само вещество В при нагревании до 250–300°C 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 X, имеющих эти функциональные группы.

3. Выберите однозначно структуру соединения X.

Решение должно быть подтверждено расчетами и обоснованным отказом от всех формул, не удовлетворяющих условиям задачи.

7. 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

a) Определите X, Y, а также простейшие формулы III, IV, V.

b) Приведите структурные формулы I – V, если известно, что в спектре ПМР соединения II имеется только 2 пика.

c) Напишите уравнения всех реакций.

d) Предложите механизм синтеза I из II.

e) Как регенерировать III из IV?

8. 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.

9. 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 моля С с одним молем D в шесть раз больше объема исходной смеси С и D (при одинаковых условиях, исключая 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.

10. Два газа А и Б 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 Б. Определите вещества А–Е, укажите условия проведения упомянутых реакций.

11. 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.

12. 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.

а) Определите строение соединений А, В, С, D, Е и F.

б) Запишите уравнения упомянутые реакций окисления А и В. Расставьте коэффициенты.

в) Предложите методы синтеза соединений А и В из органических соединений, содержащих в своем составе не более 4 атомов углерода, и любых неорганических веществ.

13. В результате электролиза раствора масляной кислоты в бесцветной жидкости при $0^{\circ}C$ 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 раствори-

тель? Образование каких побочных продуктов возможно в ходе электролиза упомянутого раствора? Каковы экологические аспекты использования второго газа? Обоснуйте Ваши ответы.

14. 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.

15. Углеводород А взаимодействует при комнатной температуре в толуольном растворе с эквимольным 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?

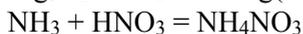
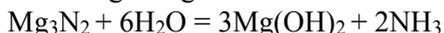
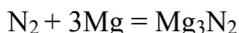
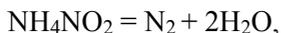
Решения.

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 .

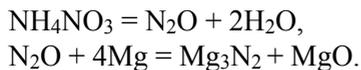
Таким образом, А – NH_4NO_2 .

Реакции:



При замене А на Г требуется указать: «...при осторожном термическом разложении...» и «...при растворении в азотной кислоте получается исходное вещество».

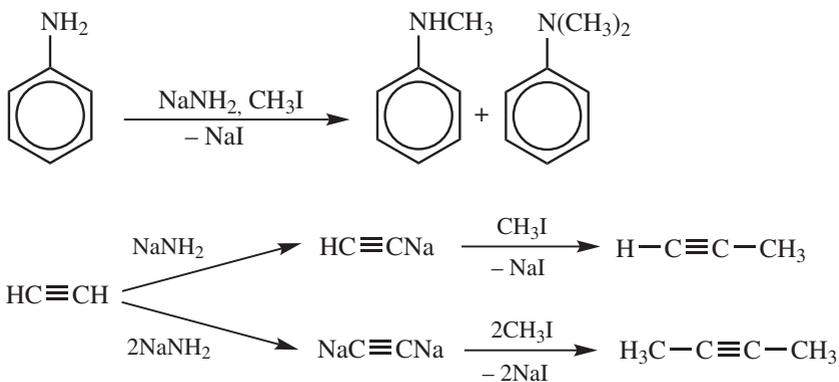
При новом условии изменятся реакции:



2. 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.

3. 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 HI из системы. Это не раствор щелочи, фиолетовые растворы щелочи – из области фантастики. И раствор неводный, иначе он бы не реагировал на воду при разбавлении 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:



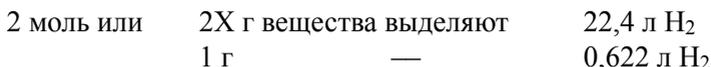
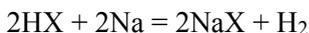
4. Первая очевидная реакция, упомянутая в условии – окисление перманганатом с образованием бензойной кислоты Г, дающей со щелочью бензол. Следовательно, исходная жидкость содержит замещенный бензол с температурой кипения 84°C . Ходячие справочники могут в этом месте написать ответ, а мы попробем определить 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 при-

нять 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:



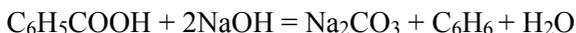
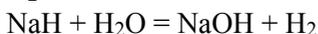
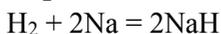
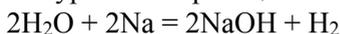
Вещество А содержало $5131 \cdot 92 \cdot 8,243/6 \cdot 158 = 4$ г «толуола» – пока в кавычках, т.к. нужно посмотреть, будет ли оставшийся 1 г жидкости А представлять собой какое-то реальное вещество с кислым водородом:



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%).

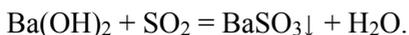
Остальные уравнения реакций:



5. 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 SO₂. Только озон в дальнейших реакциях, описанных в условии, никак выделяться не может, остается SO₂. Таким образом, неизвестный газ X представляет собой диоксид серы SO₂, который при реакции с раствором сульфида бария сначала образует осадок серы:



При дальнейшем пропускании сернистого газа выпадает осадок сульфита бария:

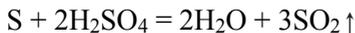


При действии соляной кислоты происходит растворение только сульфита бария, и выделяется исходный газ X (SO₂):



Остающаяся нерастворенной сера окисляется при нагревании с концентриро-

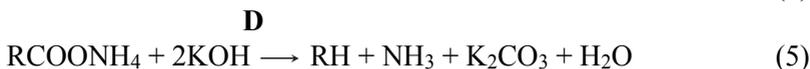
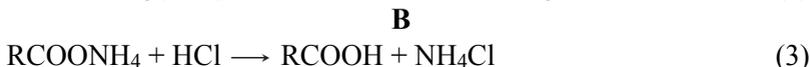
ванной серной кислотой, образуя тот же диоксид серы:



Сера способна также растворяться в растворах сульфидов, и, в частности, в растворе сульфида бария:



6. Реакции присоединения водорода и серебряного зеркала, а также последующие превращения **B** указывают на наличие в структуре **X** альдегидной группы:



Величина плотности продуктов реакции (5) по водороду:

$$M = 2D_{H_2} = 2 \cdot 12,67 = 25,34 \text{ (г/моль)}$$

позволяет утверждать, что в ее состав наряду с NH_3 ($M=17$) входит более тяжелый углеводород C_xH_y ($M = 12x + y$) или соединение $C_xH_yO_zN_k$ ($M = 12x + y + 16z + 14k$).

Если **B** – аммонийная соль монокарбоновой кислоты, то по уравнению (5) $n(RH) : n(NH_3) = 1 : 1$, и тогда

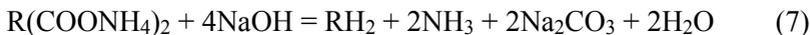
$$M = 0,5(12x + y) + 0,5 \cdot 17 = 25,34, \text{ или} \\ 12x + y = 33,68 \quad (6).$$

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 $C_xH_yO_zN_k$ решение уравнения

$$12x + y + 16z + 14k = 33,68$$

в целых числах также дает неприемлемые формулы H_4NO , CH_8N и CH_6O).

Если предположить, что **B** – аммонийная соль дикарбоновой кислоты, то по уравнению (7)



$$n(RH_2) : n(NH_3) = 1 : 2 \text{ и } M = M(RH_2)/3 + 2 \cdot 17/3 = 25,34,$$

откуда

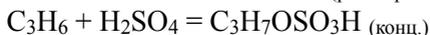
$$12x + y = 42 \quad (8)$$

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 C_2H_2O , CH_4N_2 или C_2H_4N , которые не соответствуют реально существующим веществам, либо к формуле $CH_3N=NH$, 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).

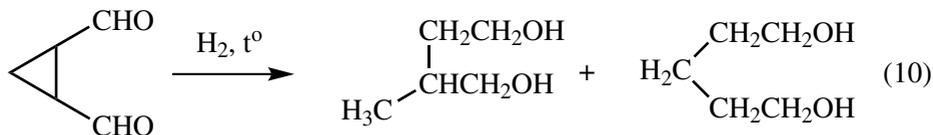
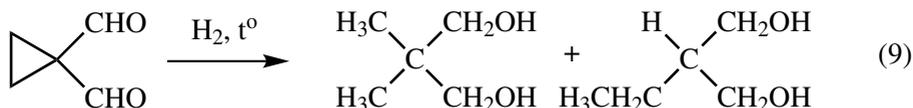
Качественный состав смеси $[C_3H_6 + NH_3]$ подтверждается и данными о частичном поглощении смеси раствором H_2SO_4 и полном поглощении конц. H_2SO_4 :



Таким образом, **В** представляет собой аммонийную соль дикарбоновой кислоты $C_3H_4(COONH_4)_2$, а исходное вещество **Х** могло быть диальдегидом $C_3H_4(CHO)_2$. Структура альдокарбоновой кислоты исключается, т.к. она должна реагировать с $KHCO_3$:

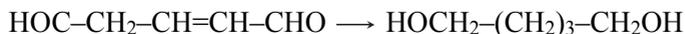


Существуют два изомерных углеводорода состава C_3H_6 – циклопропан и пропен, поэтому **Х** мог быть или циклопропандиальдегидом или пропендиальдегидом, но структуры с циклопропановым кольцом не удовлетворяют условию задачи, т.к. производные циклопропана при повышенных температурах гидрируются с раскрытием трехчленного цикла и образованием смеси изомерных продуктов:

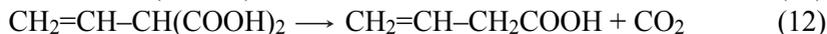


Таким образом, **Х** представляет собой один из 7 изомерных пропендиальдегидов, а кислота **С** – одну из 7 изомерных кислот с взаимным положением функциональных групп: 1,1-, 1,2-(цис- и транс-), 1,3-(цис- и транс-), 2,3- и 3,3-Цис-транс-1,3-пропендиальдегиды не удовлетворяют условиям задачи,

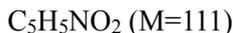
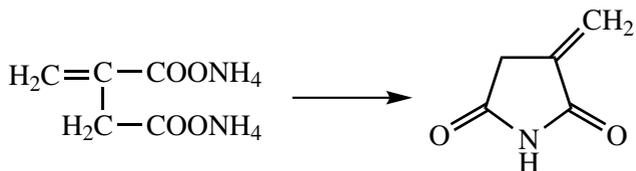
т.к. они дадут при гидрировании пентандиол-1,5, не имеющий хиральных центров.



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.

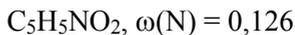
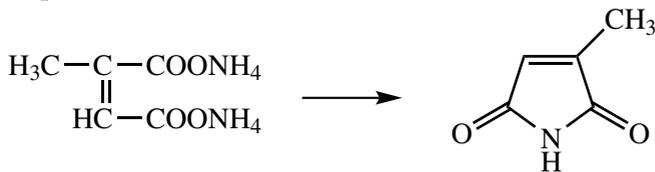


Аммонийная соль 2,3-пропендикарбоновой (метилентантарной) кислоты при нагревании должна превратиться в замещенный сукцинимид:

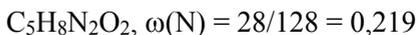
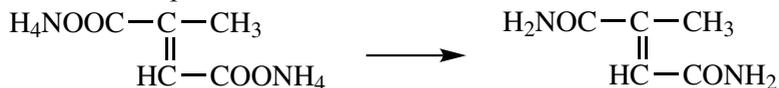


Но этот имид содержит $\omega(\text{N}) = 14/111 = 0,126$, или 12,6 % азота, а не 1,9 % по условию задачи.

Из остающихся для рассмотрения 1,2-пропендиальдегидов (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.

7. Снова C_6H_6 , который не бензол.

а) III – фосфоорганическое вещество, следовательно X и Y – это C и H, а т.

к. $w(x) > w(y)$, следовательно X-C, Y-H.

III: $C_aH_bP_c$: $a/b/c = 53,33 : 12/12,22 : 1/34,44 : 31 = 4/11/1$

$C_4H_{11}P$

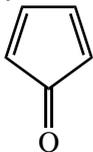
IV: $C_aH_bP_cBr_d$: $a/b/c/d = 4/12/1/1$

$C_4H_{12}PBr$

V: $C_aH_bP_cBr_d$: $a/b/c/d = 5/14/1/1$

$C_5H_{14}PBr$

b). II по условию может иметь только структуру



тогда I



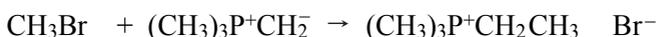
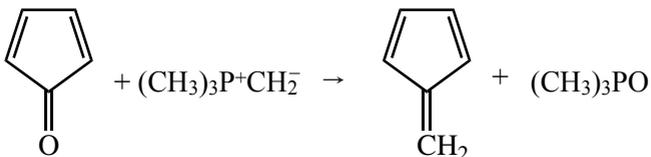
Можно предположить, что III – триалкилфосфин, однако он не удовлетворяет схеме синтеза.

III = $(CH_3)_3P^+CH_2^-$ - это сильное основание и нуклеофил.

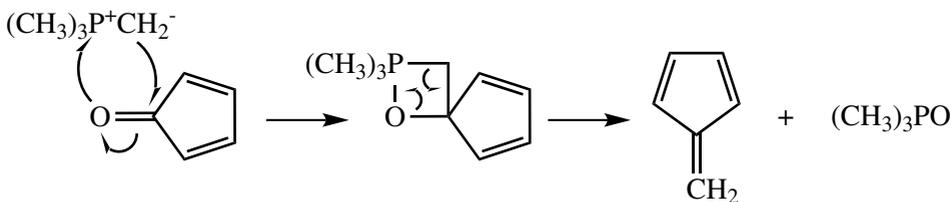
IV = $(CH_3)_4P^+Br^-$;

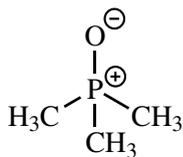
V = $(CH_3)_3P^+CH_2CH_3Br^-$

c)



d) .



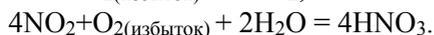
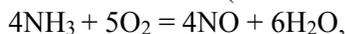
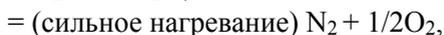
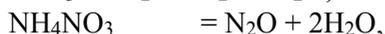
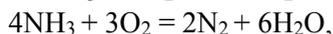


е) Действием сильного основания.



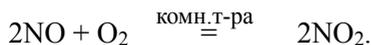
8. Описана химия азота (X – азот, Y – кислород, А – NH₃, Б – HNO₃).

Уравнения приведенных реакций:



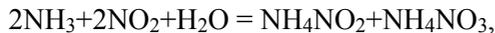
9. Условие задачи представляет собой справочное пособие по присоединению-отщеплению воды. А — этанол, В — бутанол-1 или 2-метилпропанол-1.

10. 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:

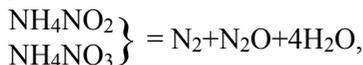


А все остальное:

А – NH₃, Б – NO₂, В и Г – NH₄NO₂ и NH₄NO₃,



Д, Е – N₂, N₂O:



11. Задача навеяна материалами форума журнала «Химия и химики».

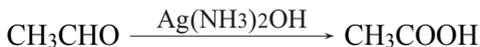
Ключ к решению – конечно же, газ, вступающий в реакцию с солью ртути и образующий исходное вещество с молекулярной массой 226. Вычитаем атом ртути и получаем 24 – 2 атома углерода. Следовательно, соединение А – аце-

тиленид (ацетирид) 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:



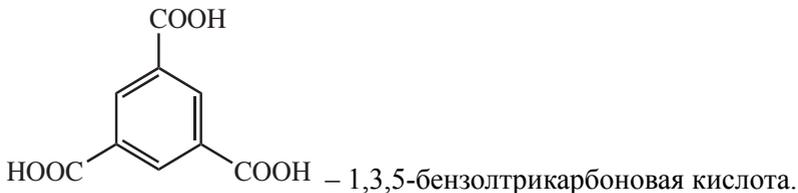
Серебряное зеркало – с ацетальдегидом:



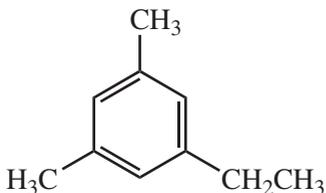
а вот интересная реакция ацетилена с солями ртути, описанная в условии:



12. 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:



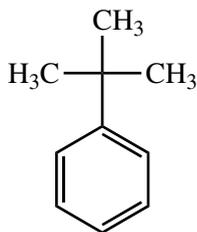
Тогда соединение В – это



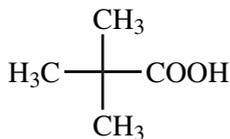
Что же такое соединение А? Вариант 1,3,5-замещенных бензолов только один, и это В. С монозамещенными и дизамещенными бензолами не проходит: бензоат натрия (соль одноосновной бензойной кислоты) содержит 3 типа атомов водорода (в орто-, мета- и пара- положениях).

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

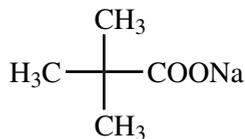
C – триметилуксуная кислота, то A, C и D это:



A



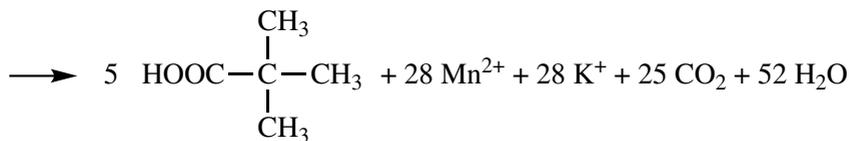
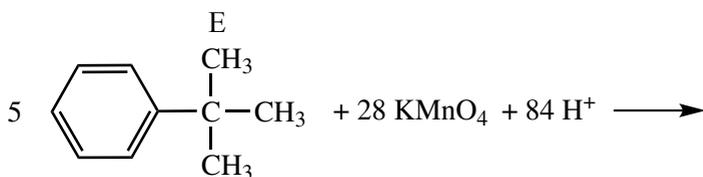
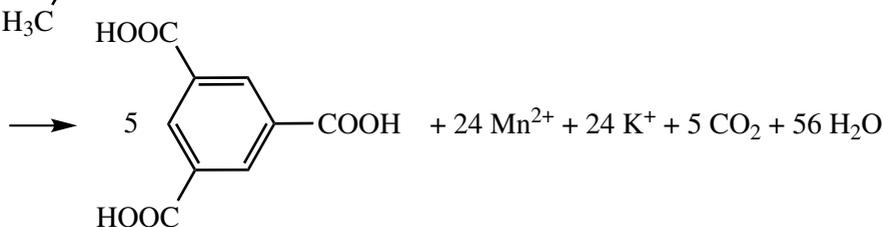
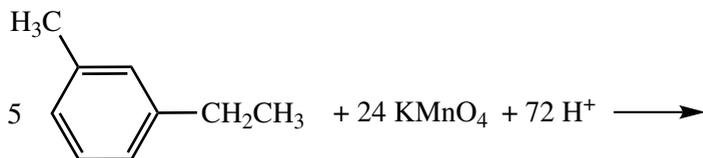
C



D

Возможны также другие решения. Например C – уксусная кислота, D – ацетат натрия, A – 2,4,6,8 – декатетраен.

b. Коэффициенты в уравнениях подбираются методом электронно-ионного баланса:

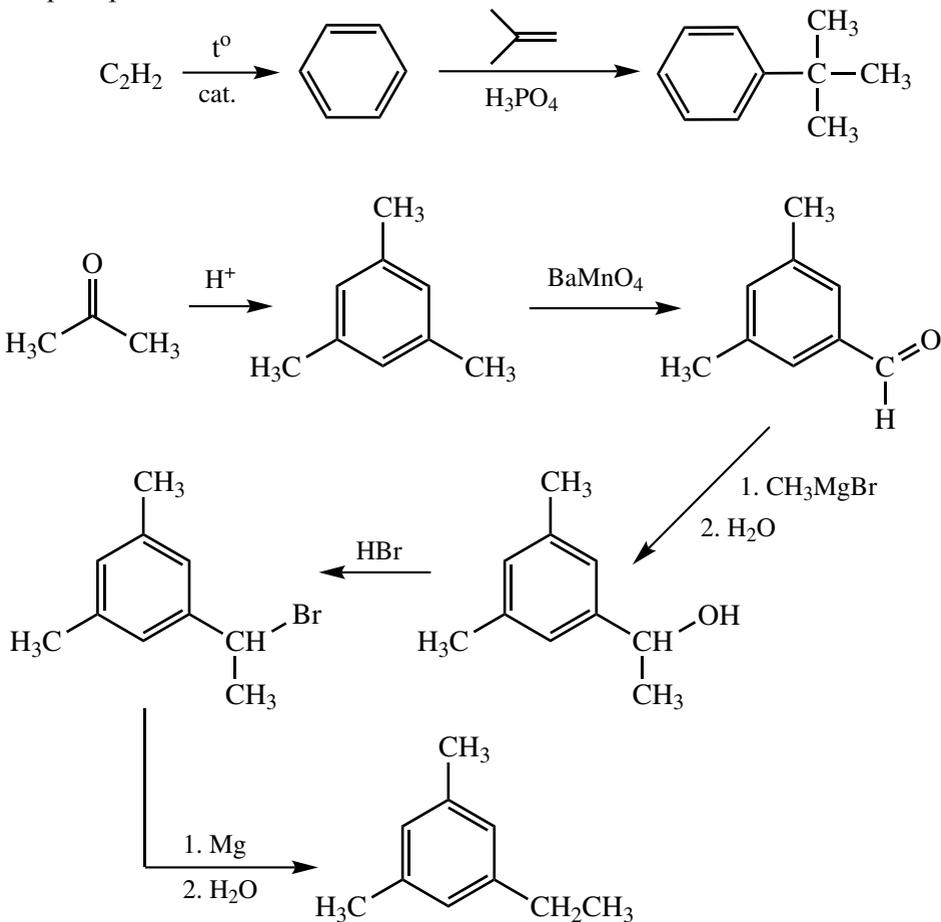


C

c. Методов синтеза существует много. Принимается любой разумный (неразумным считается, например, синтез 1,3-диметил-5-этилбензола три- меризацией пропина и 1-бутина: молекулы не умеют сочетаться как хочется

решателю, здесь правит статистика).

Например:



13. Условию задачи удовлетворяет следующая схема электролиза:



(HX – растворитель)

I II III

катод анод

3 · 12 г углерода в C_3X_8 — 19,2%

8 · A г X в C_3X_8 — 80,85%.

Получаем 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, другие фторпроизводные масляной кислоты.

14. 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 .

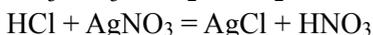
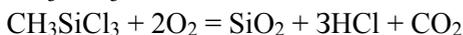
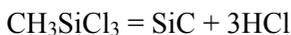
Б: карбид кремния SiC.

В: хлороводород.

Г: хлорид серебра.

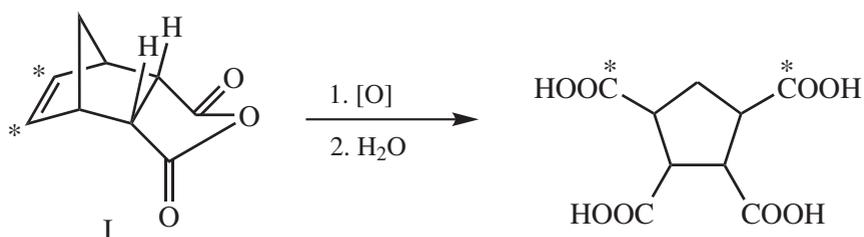
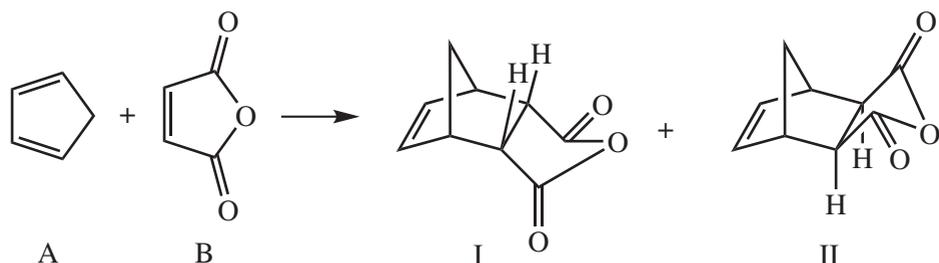
Д: оксид кремния

Реакции:



Формулы изомеров соединения А: CH_3SiCl_3 , CCl_3SiH_3 , $CHCl_2SiH_2Cl$, $CH_2ClSiHCl_2$.

15. Ключ к решению не самый очевидный (для школьного отличника). Но любой хоть немного знакомый с ароматичностью олимпиадник сразу определит, что вещество А является СН-кислотой, и узнает в А циклопентадиен, а в продукте его реакции с натрием – циклопентадиенилнатрий:



Так как из С в результате окисления получается цикlopentan-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8$) 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 – цикlopентадиен-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 $\text{C}=\text{C}$ -связи и являются либо кислотами, либо ангидридами кислот. Состав соединения В говорит о том, что это малеиновый ангидрид. Соединение С имеет бикарбоцикл с $\text{C}=\text{C}$ -связью, озон разрывает один из циклов с образованием двух карбоксильных групп, а второй цикл сохраняется.

Малеиновый ангидрид реагирует с цикlopентадиеном 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).

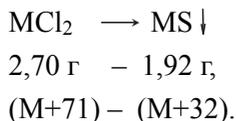
Единственная альтернатива предложенной структуре А – замещенный ацетилен; но соединение А не может быть терминальным алкином, так как такие алкены реагируют с малеиновым ангидридом только в жестких условиях и с образованием совсем других продуктов.

2.4. 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 ключевого 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:

5. Известная соль X при нагревании до 250°C разлагается, образуя ряд газообразных при этой температуре продуктов А, Б, В и Г, каждого по 1 моль на моль X. 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 X, так и вещества X и Д дают осадки с известковой водой. О каких веществах идет речь? Написать уравнения всех приведенных реакций.

6. 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).

7. 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.

8. 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 дибрида А приводит к образованию ациклического углеводорода и 17,5 г бромиды цинка.

- Установите структуру исходного углеводорода.
Запишите уравнения описанных в задаче реакций.

9. 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.

10. При сжигании 1,06 г жидкого органического вещества Х (выделяющегося при коксовании угля) было получено 0,90 г воды и 3,52 г диоксида углерода. Плотность паров вещества Х в 3,79 раз выше плотности азота. При окислении вещества Х 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 У 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 Х. Ни одна из этих формул не соответствует строению Х, поскольку до сих пор эти два гипотетических изомера не были получены.

Хайман и Витбаут в 1941 году провели озонирование вещества Х в хлороформенном 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 Х.
- 2) На основании условия задачи напишите уравнения реакций получения веществ А, Б и В.
- 3) Приведите реакцию синтеза вещества У и его название.
- 4) Изобразите две формальные структурные формулы соединения Х, 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.

11. 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?

12. 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.

13. Исследователь прокаливал эквимольные 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?

14. 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 Ж (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. Смесь В частично поглощается водным раствором аммиака с образованием темного осадка Д, который отделили фильтрованием. При добавлении к фильтрату Е 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. Напишите уравнения протекающих реакций. Объясните происходящие изменения и подтвердите ответ расчетом.

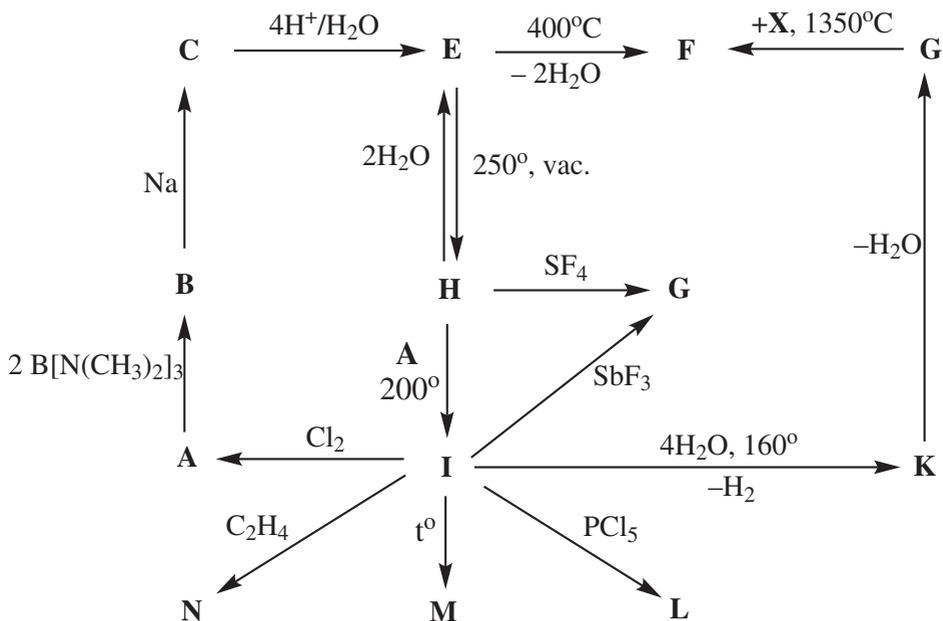
15. Шесть таблеток белого вещества общей массы 9,4 г растворили в воде и добавили порошок оксида марганца (IV). При этом выделилось 1,12 л газа А, который после пропускания через трубку, в которой происходит тихий электрический разряд, уменьшает объем, а полученный газ Б при реакции с раствором йодида 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.

16. 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°C и имеет состав $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Масса последнего соединения D составляет примерно 82% от массы исходного соединения A. Соединение D реагирует с бромоводородом, образуя вещество E состава $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, и при нагревании с концентрированной серной кислотой выделяет газ F, способный при реакции с бромоводородом образовывать соединение G, имеющее состав $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, но отличающееся по свойствам от вещества E. Установить строение всех названных веществ, написать уравнения происходящих реакций и объяснить описанные явления. Как можно синтезировать соединение A.

17. Расшифруйте следующую схему:



Соединение A - галогенид X, содержащий 9,21% X. Буквами обозначены вещества, в состав которых входит элемент X.

- Какой галоген входит в A?
- Установите формулу вещества X.
- Определите все остальные соединения, обозначенные на схеме буквами.

18. Бесцветное кристаллическое вещество 1 имеет молекулярную формулу $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$. 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.

19. Жидкость X, выделенная из природного сырья, представляет собой сложную смесь многих веществ. В число этих веществ входит соединение A, являющееся основным компонентом X, и небольшое количество оптически активного соединения B.

Из продуктов кислотного гидролиза A выделена природная кислота C, масса которой составляет примерно 95% массы A. Среди продуктов кислотного гидролиза B, наряду с той же кислотой C (ее масса около 80% от массы B), обнаружена также и фосфорная кислота. Если кислоту C длительное время нагревать с алюмосиликатным катализатором, то из продуктов превращения можно выделить две кислоты D и E, которые являются основными продуктами превращения C. При каталитическом гидрировании равных количеств кислот C, D и E происходит присоединение равных количеств водорода с образованием одной и той же кислоты F. При кипячении кислоты C 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 A–I. Подтвердите свои выводы необходимыми уравнениями реакций и расчетами.

2. Приведите тривиальные и систематические названия природных кислот C, F и I.

3. Предложите одно из возможных тривиальных названий жидкости X и систематические названия соединений A и B.

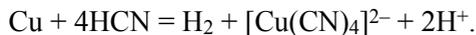
4. Объясните, почему происходит превращение C преимущественно в D и E.

5. Вещество X рекомендуется хранить в плотно закрытых склянках из темного стекла. Какие процессы могут происходить при нарушении этих рекомендаций?

Решения.

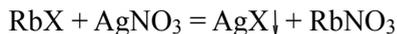
1. Еще один вариант задачи, где ни из чего не следует, что мы имеем право считать растворитель водой.

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. 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 .

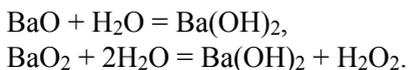
3. Общая формула гидроксидов металлов – $\text{X}(\text{OH})_n$.

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, A – BaO, Б – BaO₂, В – Ba(OH)₂.

4. 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, 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:

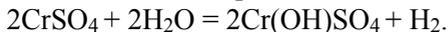


Кристаллогидрата было $8,22/(x + 222)$ моль, $\text{M}(\text{OH})\text{SO}_4$ – столько же, водорода выделилось $8,22/2(x + 222)$ моль, или $8,22/(x + 222)$ г, тогда масса раствора равна $(50 + 8,22 - 8,22/(x + 222))$ г, и в нем содержится $((x + 113) \cdot 8,22/(x + 222))$ г $\text{M}(\text{OH})\text{SO}_4$.

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 – $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:



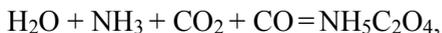
благодаря восстанавливающим свойствам двухвалентного хрома, водород воды получает электрон.

5. 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 .

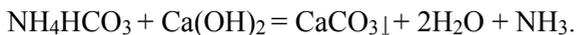
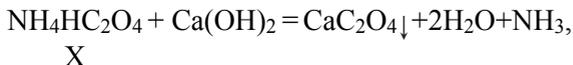
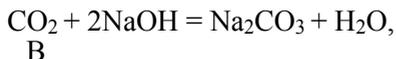
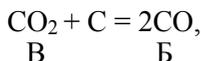
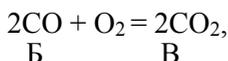
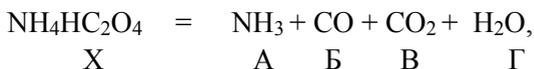
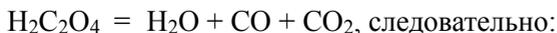
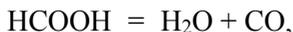
Таким образом, разложение происходило по схеме



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:



6. При пропускании через щелочь объем газовой смеси уменьшился на $\frac{1}{4}$, 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 :



(если щелочь холодная)

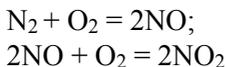


(горячая щелочь)

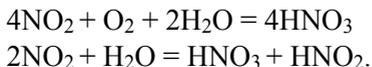
0,2 моль исходной соли выделили 0,1 моль Cl_2 , значит, 1 моль исходной соли содержит 1 моль атомов хлора. Поскольку соль дает при разложении воду, то она содержит еще водород Н и кислород О. Из числа возможных вариантов исключаем кристаллогидраты, т.к. это не приводит к решению.

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

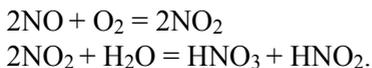
металла. Такими катионами могут быть: NH_4^+ , N_2H_5^+ , NH_3OH^+ и т.д.
 Значит, смесь 3-х газов – это N_2 , Cl_2 и O_2 . После поглощения Cl_2 через смесь N_2 и O_2 пропустили электрический разряд:



При растворении в воде в присутствии O_2 протекают следующие процессы:

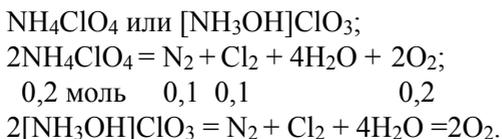


Эквимольярная смесь HNO_2 и HNO_3 образуется только в том случае, если весь NO прореагировал полностью с O_2 , давая NO_2



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:



7. Придется порассуждать логически. Очевидно, что жидкость **A** (легколетучая) образована неметаллами (например, X, Y, Z ...), и тогда при взаимодействии с алюминием она дает соединения алюминия Al_aX_b , Al_cY_d , Al_eZ_f ... Для проведения реакций было взято $m(\mathbf{A}) = 5 - 2,7 = 2,3$ г **A**.

Продукты реакции при внесении в кислоту (соляную) могут образовать газ либо кислого характера (H_2S , H_2Se , H_2Te), либо газы нейтрального характера (H_2 , CH_4 , PH_3).

Общее количество газа **C**: $n(\mathbf{C}) = 2,688/22,4 = 0,12$ моль, и его кислым компонентом является сероводород в количестве меньшем, чем $n(\text{H}_2\text{S}) = n(\mathbf{S}) < 2,3/32 < 0,07$ моль.

При внесении того же образца в раствор щелочи могут выделяться газ основного характера (аммиак) и газы нейтрального характера. Количество газа $n(\mathbf{B}) = 1,344/22,4 = 0,06$ моль.

Объем газов нейтрального характера не зависит от того, происходит взаимо-

действие продуктов реакции с раствором кислоты или с раствором щелочи. Поэтому, если газ **В** содержит аммиак, количество газов нейтрального характера будет меньше, чем 0,06 моль, и в газе **С** количество сероводорода при этом должно превысить 0,06 моль. Если же газ **В** не содержит аммиака, а содержит только газы нейтрального характера, то разность между объемами газов **В** и **С** равна количеству выделившегося сероводорода, и тогда его количество $n(\text{H}_2\text{S}) = 0,12 - 0,06 = 0,06$ моль.

Тогда газ **В** содержит 0,06 моль H_2S , а в состав жидкости **А** входит 0,06 моль серы массой $m(\text{S}) = 32 \cdot 0,06 = 1,92$ г. Тогда на долю другого элемента (или других элементов), входящих в состав **А**, приходится $m(\text{Y}) = 2,3 - 1,92 = 0,38$ 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 **А** 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:



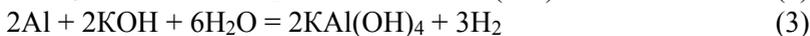
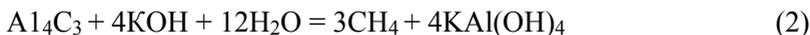
При проведении опыта было взято

$$n(\text{Al}) = 2,7/27 = 0,1 \text{ моль алюминия и}$$

$$n(\text{CS}_2) = 2,3/76 = 0,03 \text{ моль сероуглерода.}$$

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**: $\varphi(\text{H}_2) = \varphi(\text{CH}_4) = 0,5$, или по 50% водорода и метана.

При внесении того же образца в соляную кислоту происходят следующие реакции:





По уравнениям реакции (5)–(7)

0,01 моль Al_4C_3 даст 0,03 моль CH_4 ;

0,02 моль Al_2S_3 дадут 0,06 моль H_2S

0,02 моль Al дадут 0,03 моль H_2 .

Тогда **состав газа С**:

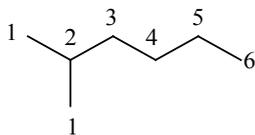
$\varphi(\text{H}_2) = 0,25$, или 25%, $\varphi(\text{CH}_4) = 0,25$, или 25%, $\varphi(\text{H}_2\text{S}) = 0,5$, или 50%.

Совместное пропускание газовой смеси **С** и паров CS_2 ($V(\text{C}):V(\text{CS}_2) = 4:1 = 0,12$ моль:0,03 моль) над нагретой металлической медью приводит к образованию метана по уравнению:

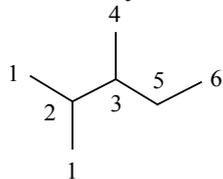


0,03 моль CS_2 и 0,06 моль H_2S (из 0,12 моль газа **С**) образуют 0,03 моль CH_4 . Следовательно, исходные CS_2 и H_2S прореагируют полностью, тогда **состав газовой смеси D**: 0,03 моль H_2 (из газа **С**) или 33,3%, 0,03 моль метана (из газа **С**) и 0,03 моль метана (по реакции 8), или всего метана – 66,7%.

8. Расчет показывает, что 17,5 г бромиды цинка соответствуют 0,0777 моля 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:

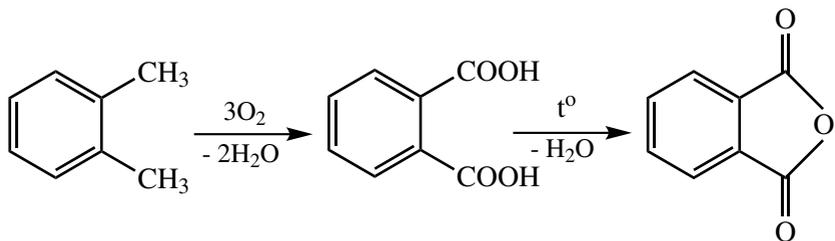


(1)



(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 дибромиды. В случае (1) явного количественного преобладания одного из дибромидов над другими не будет. Схемы реакций:

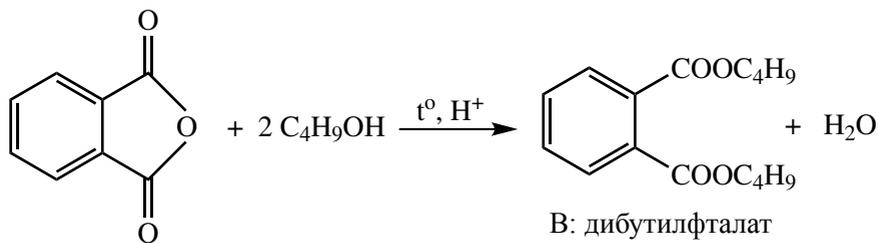
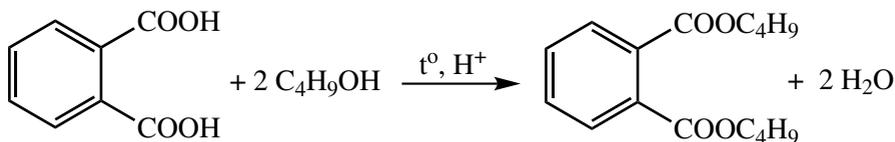


о-ксилол
(1,2-диметилбензол)

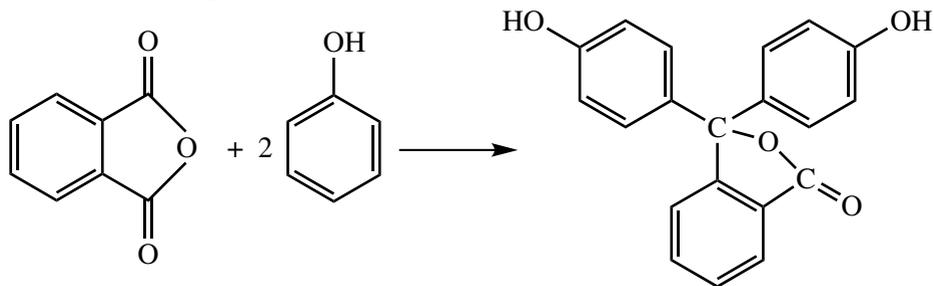
фталевая кислота;
(1,2- бензолдикарбо-
новая кислота

фталевый ангидрид

Фталева кислота (А), а также ее ангидрид (Б) реагируют с бутиловым спиртом в присутствии кислотного катализатора с образованием дибутилового эфира фталевой кислоты – В.

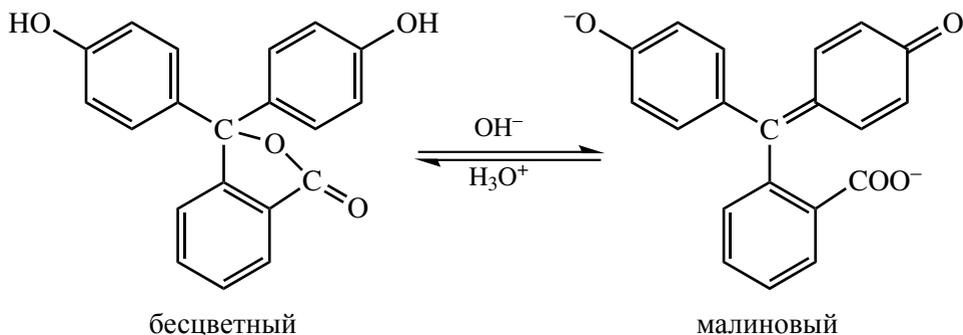


3) Конденсация фталевого ангидрида с фенолом в присутствии H_2SO_4 или безводного $ZnCl_2$:

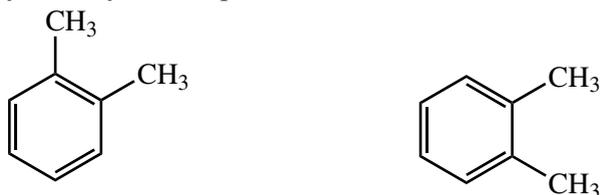


У – фенолфталеин

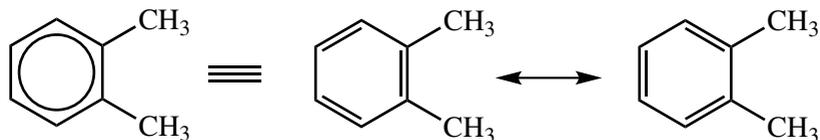
Фенолфталеин используется в качестве кислотно-основного индикатора – он бесцветный в кислой среде и малиновый в щелочной.



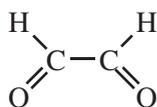
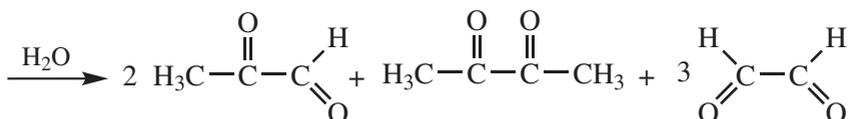
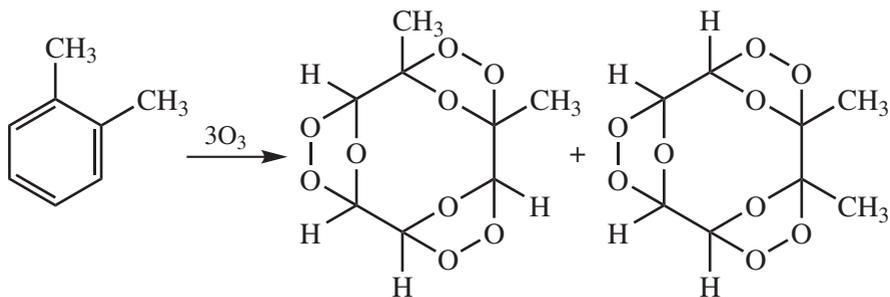
4. Формулы Кекуле для орто-ксилола:



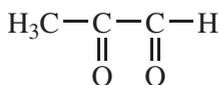
приводят к предположению, что это вещество существует в виде двух изомеров. Однако такие изомеры получены не были, поскольку С–С связи в бензоле эквивалентны. Поэтому формулу ксилола можно изобразить следующим образом:



Такое изображение означает, что π -связи равномерно распределены по всему кольцу, и в этом случае должен существовать только один орто-диметилбензол. В 1941 году Хайман и Витбаут получили подтверждение эквивалентности С–С связей в бензольном кольце. Они провели реакцию *o*-ксилола с озоном и получили два различных триозонида в соотношении 1:1. После разложения водой было получено три вещества:



(Г) – этандиаль, глиоксаль;



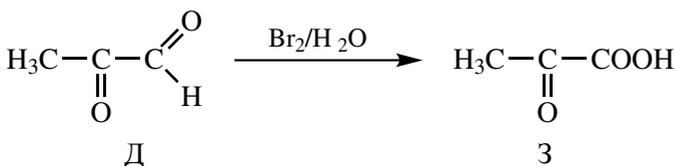
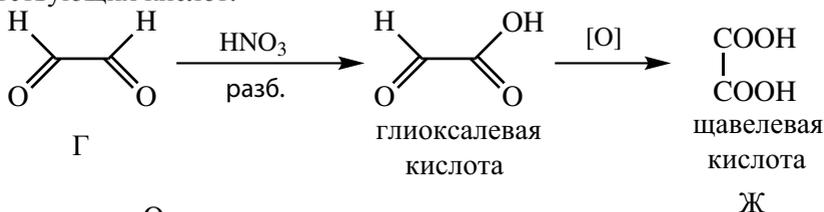
(Д) – пропанональ, метилглиоксаль;



(Е) – бутандион, диацетил;

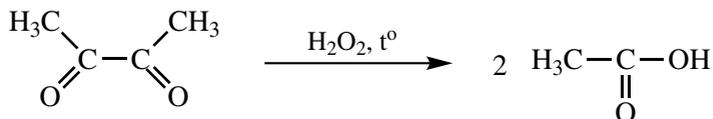
Соотношение продуктов озонирования – 3:2:1 – подтверждает эквивалентность С–С связей в бензольном кольце.

6) Из трех веществ Г, Д и Е только первые два легко окисляются до соответствующих кислот:



α -кетопропионовая кислота

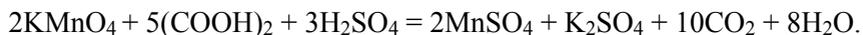
Соединение E требует более сильных окислителей, таких как H_2O_2 , HIO_4 и т.д.



E

И: этановая (уксусная) кислота

Щавелевая кислота применяется в качестве стандарта при приготовлении раствора KMnO_4 точной концентрации:



Экспериментальные данные по определению вещества Ж титрованием 0,05M раствором KMnO_4 подтверждают, что Ж является щавелевой кислотой.

$$\eta_{\text{KMnO}_4} = C \cdot V = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,0256 \text{ л} = 0,00128 \text{ моль};$$

$$\eta_{(\text{COOH})_2} = 5/2 \cdot 0,00128 \text{ моль} = 0,0032 \text{ моль},$$

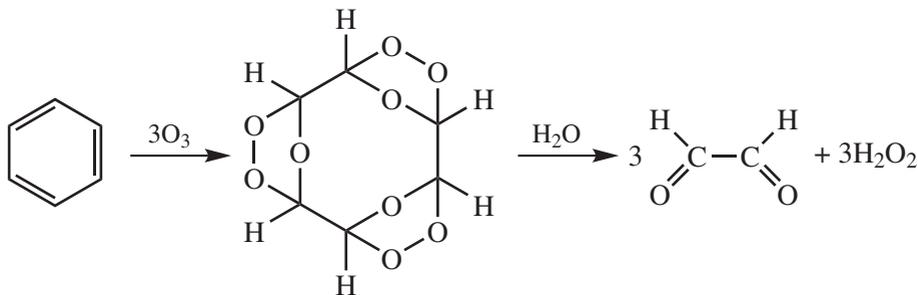
это соответствует 0,288 г вещества Ж, что согласуется с условием задачи.

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:



11. Углеводород ненасыщенный, примем его молекулярную массу за x . Тогда молекулярная масса дихлорида:

$$x + 2 \cdot 35,5 = x + 71;$$

тетрахлорида:

$$x + 4 \cdot 35,5 = x + 142.$$

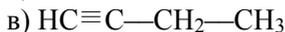
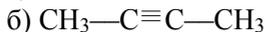
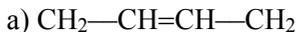
По условию, $(x + 71)/(x + 142) = 0,637$.

$$x + 71 = 0,637x + 0,637 \cdot 142 = 0,637x + 90,8,$$

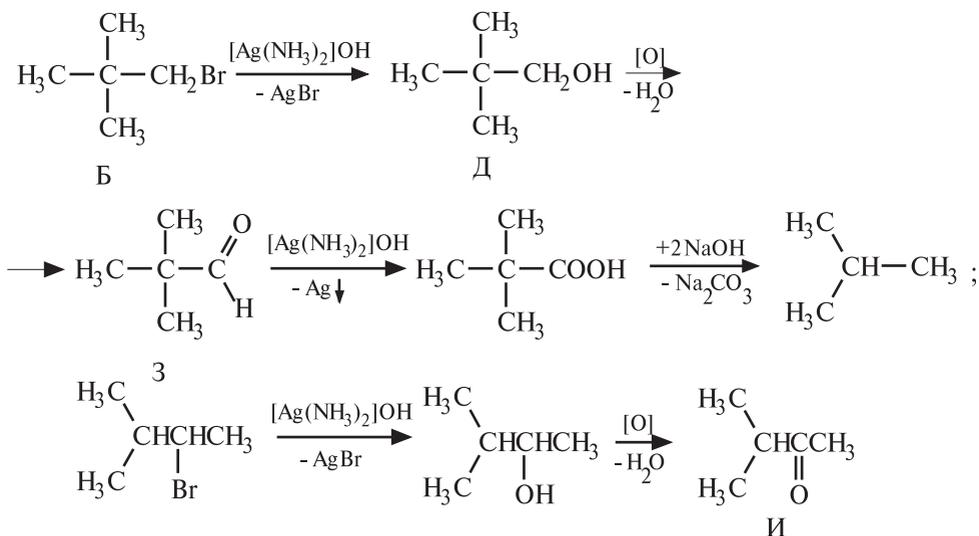
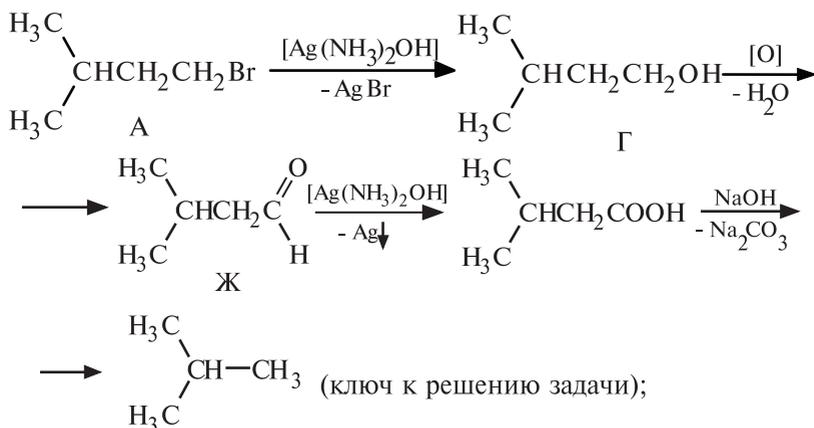
отсюда $0,363x = 19,6$

$x = 54$. Это должен быть углеводород состава C_4H_6 .

Могут быть следующие структуры:

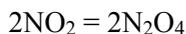


12. Легко сосчитать, что осадок – бромид серебра. Тогда легко выстраивается вся цепочка, где вещества Ж, З, И, – два альдегида и один кетон:



13. 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 бурю окраску, немного – например NO₂, Br₂. При охлаждении конденсируется в бурю жидкость и далее димеризуется с образованием бесцветных кристаллов:



В таком случае А – нитрат цинка:

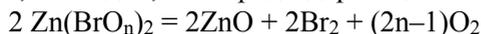


Проверяем это предположение: молекулярная масса нитрата цинка – 189, NO₂ – 46.

пусть 2 · 189 г нитрата — 100% массы
тогда 4 · 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 = у, брома – 160, тогда

у г соли — 100%
160 г брома — 48–50%
если 48%, то у = 333 г,
если 50%, то у = 320 г
т.е. M_{соли} = 320 – 333 г.

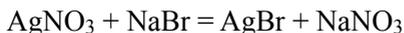
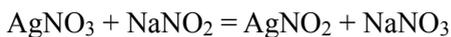
Из возможных кислородсодержащих кислот брома – HBrO, (HBrO₂), HBrO₃, HBrO₄, (существуют только 3 из них, но на решение это никак не влияет) – соли цинка имеют молекулярные массы 257, 321, и 353, соответственно. По условию подходит только бромат цинка:



и далее:



При действии AgNO₃ на продукт взаимодействия NO₂ и Br₂ со щелочью выпадают осадки желтоватого цвета

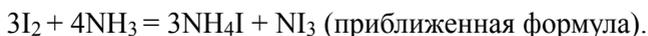


При взаимодействии NO_2 и Br_2 со щелочью в обоих случаях протекает реакция диспропорционирования. Из уравнений реакций видно, что из одного моля нитрата цинка образуется один моль нитрита натрия, а из одного моля бромата цинка образуется $5/3 = 1,7$ моль бромида натрия. Во втором случае выделится больше осадка, тем более что нитрит серебра заметно растворим в воде, в отличие от бромида. В случае недостатка нитрата серебра выделится по массе больше бромида, так как его молекулярная масса больше.

14. Заданные количества веществ:
 железа $2,23/44,8 = 0,0400$ (моль);
 персульфата калия $21,63/270,4 = 0,0800$ (моль);
 вещества Ж: $v = PV/RT = (101,3 \cdot 3,04/8,31) \cdot 1000 = 0,0371$ (моль)
 и вещества В: $v = (101,3 \cdot 2,51/8,31) \cdot 1000 = 0,0471$ (моль).

Так как вещество Ж образуется из вещества А, отношение количеств вещества Ж 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, которое из аммиачного раствора выделяет темно-коричневый осадок, может быть сублимированный иод:

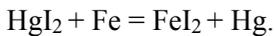


Это согласуется с реакцией с концентрированной азотной кислотой:



Отсюда следует, что вещество А содержит иод.

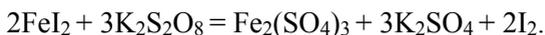
Красный иодид, который при нагревании обратимо становится желтым, – иодид ртути(II). При нагревании исходных веществ протекает реакция:



Таким образом, вещество Ж – это ртуть.

Масса иодида ртути равна $v(\text{HgI}_2) \cdot M(\text{HgI}_2) = 0,0371 \cdot 454,3 = 16,85$ (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:



v 0,0371 0,0556 0,0185 0,0556 0,0371

Количество сульфата железа(III) $0,5 \cdot 0,371 = 0,185$ (моль), а сульфата калия $1,5 \cdot 0,371 = 0,556$ (моль). Происходит также окисление железа:



v 0,0029 0,0044 0,0015 0,0044

Общее количество сульфата железа(III) равно $0,185 + 0,0015 = 0,1865$ (моль), а его масса: $0,1865 \cdot 399,9 = 74,98$ (г). Общее количество сульфата калия равно $0,556 + 0,0044 = 0,5604$ (моль), а его масса: $0,5604 \cdot 174,2 = 97,61$ (г). Персульфата осталось $0,0800 - (0,0556 + 0,0044) = 0,0200$ (моль). При нагревании он разлагается:



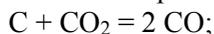
v 0,0200 0,0200 0,0100

Масса пиросульфата калия: $0,0200 \cdot 254,3 = 5,086$ (г). Сумма масс сульфата железа(III), сульфата калия и пиросульфата калия $74,98 + 97,61 + 5,086 = 177,676$ (г) соответствует условиям задачи. Сумма количеств испаренного иода и кислорода $0,0371 + 0,0100 = 0,0471$ (моль) – также соответствует данным задачи.

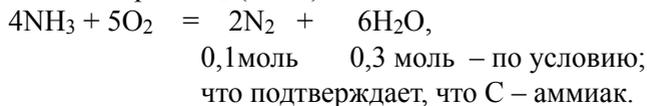
15. Ключиков в этой задаче авторы натолкали от души. Тут и явный углекислый газ, вытесняемый соляной кислотой на последней стадии, и совершенно школьная реакция сгорания аммиака, и, самое главное, газ X имеет молярную массу 28 (1,25·22,4), что с большой вероятностью указывает на азот, если, к примеру, решатель не знает, как горит аммиак без катализатора.

Двигаемся от конца:

Газ Y – очевидно, CO₂. Тогда увеличение его объема при прокаливании с углем описывается реакцией:

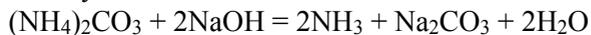


опускаем уравнение осаждения CaCO₃ и переходим к газу C, дающему при сжигании в кислороде N₂ (газ Y):



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:

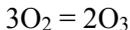


Оставим пока вопрос, откуда взялся карбонат аммония, и выясняем, что такое газ A. Из того, что мы знаем, получается, что диоксид марганца никак в реакции не преобразовался, а газ выделился. По всем признакам – разложился

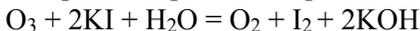
пероксид водорода. Твердый пероксид водорода? Уже интересно.



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 – современному школьнику этого вещества 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 можно изобразить только так: $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$ (мочевина). Становится понятно, откуда аммиак – от гидролиза аминокуппы, а карбонат натрия и углекислый газ – из образующейся при гидролизе угольной кислоты:

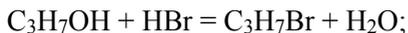


В составе исходного комплекса с пероксидом этого компонента – 0,1 моль, т.е. общая формула комплекса – $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$. Действительно, когда-то такие таблетки под названием «гидроперит» продавались в аптеках, и раскупались в основном для обесцвечивания волос.

16. Ключ к решению – масса $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, которая составляет 82% от массы исходного. Логично предположить, что в молекуле А содержится два фрагмента из D, причем без одного атома водорода.

Проверяем: $2 \cdot M_{\text{C}_3\text{H}_7\text{O}} / M_A = 0,82$, и структура исходного А очевидна – два пропиловых остатка, один углерод и один кислород. А – $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{C}=\text{O}$ – 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 пропиловые остатки входят в состав А, можно понять из остальных условий задачи. Понятно, что спирт при реакции с HBr образует алкилбромид:

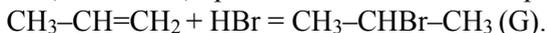


а при реакции с серной кислотой отщепляет воду:

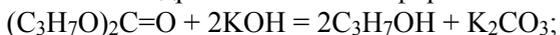


А вот присоединение HBr с образованием G ($\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$), отличающегося от E с тем же составом, заставляет вспомнить правило Марковникова и понять, что такое возможно, только если пропилен исходных соединений – это н-пропилен.

При этом E, очевидно, представляет собой изомер $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, 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 оловорганических катализаторов.

17. 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 = $\text{BCl}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$, C = $\text{B}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, E = $\text{B}_2(\text{OH})_4$, F = $(\text{BO})_n$, G = B_2O_3 , H = B_2O_2 , I = B_2Cl_4 , J = B_2F_4 , K = $\text{B}(\text{OH})_3$, L = $(\text{PCl}_4^+)_2(\text{B}_2\text{Cl}_6)^-$, M = B_4Cl_4 , N = $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{BCl}_2$.

18. 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 I – 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 исушенный распознает как признак иодоформной реакции.

Такую реакцию дают соединения, содержащие группировку $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-$ или $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-$. При этом кроме йодоформа образуются соли карбоновых кислот $\text{R}-\text{COONa}$. 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

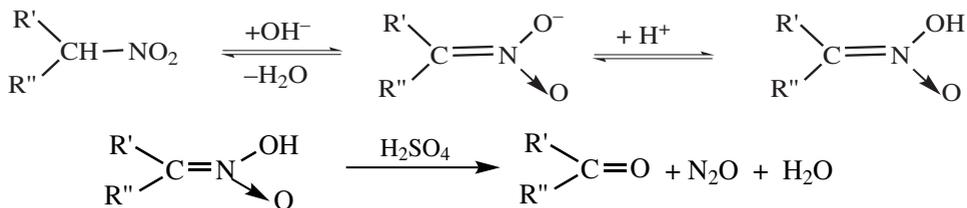
растворялось в щелочах).

Так как в процессе переходов $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 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 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ маловероятна, то возможно только выделение CO_2 или N_2O , причем отщепление двух молекул CO_2 также невозможно.

Условия реакции $1 \rightarrow 2$ характерны для декарбоксилирования карбоновых кислот с активизированной группой, реакция же $2 \rightarrow 1$ не может быть декарбоксилированием, так как число углеродов в молекуле не изменяется, а азот исчезает; более того, кислотой обрабатывают не само вещество **2**, а его щелочной раствор.

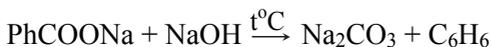
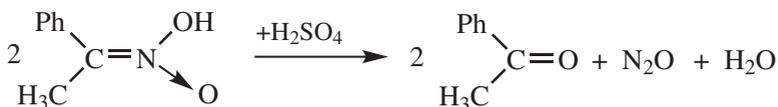
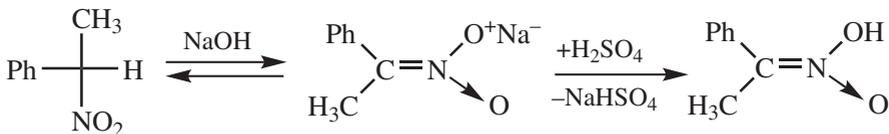
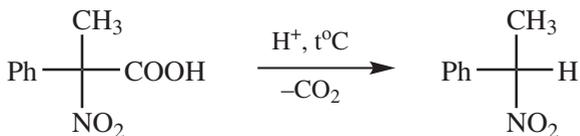
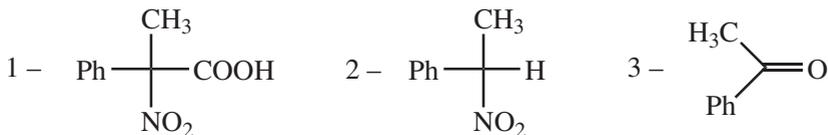
Аци-формы нитросоединений при обработке разбавленными кислотами образуют альдегиды или кетоны, выделяя при этом закись азота N_2O :



Изомеризация при растворении в щелочах с последующей обработкой кислотами характерна для первичных и вторичных нитросоединений (особенно – для α -нитрофенилпроизводных):

Значит, **3** – ацетофенон ($\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R}'' = \text{Me}$), а вещество **2** – Ph-CH(NO₂)-Me. Так как **2** получается декарбоксилированием в мягких условиях, то единственно возможная структура **1** – Ph-C(COOH)(NO₂)-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:

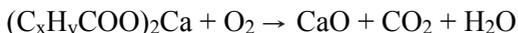


19. Превращение при гидрировании С, D и E в одну и ту же кислоту F указывает на то, что все кислоты имеют одинаковый углеродный скелет, а сами кислоты С, D и E являются изомерами положения двойной связи или геометрическими изомерами. Деструктивное окисление непредельных кислот протекает по схеме



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:



$$M(\text{соли}) = 24x + 2y + 88 + 40, M(\text{CaO}) = 56 \text{ следует, что}$$

$$56/(24x + 2y + 128) = 10,2/100,$$

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 $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ получена при окислении цис-транс-изомеров 2-октадеценовой (β - n -пентадецилакриловой)

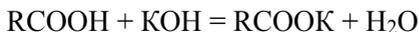
кислоты n - $C_{15}H_{31}CH=CHCOOH$ (кислоты D и E).

Кислота C отличается от них положением двойной связи, так как C, D и E при гидрировании дают стеариновую кислоту F:



Положение двойной связи в C 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 $HOOC(CH_2)_7COOH$. По схеме окисления (1) следует, что C имеет строение 9-октадеценовой кислоты $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$. 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 A представляет один из олеатов глицерина, то по уравнению гидролиза



$$M = 281n + 41 + 17(3-n); \quad M=282$$

следует:

из $(264n + 92)$ г глицерида образуется $282n$ г кислоты;

из 100 г образуется 95 г кислоты;

отсюда $n \approx 3$,

то есть A представляет собой, в основном, триолеат глицерина $(C_{17}H_{33}COO)_3 C_3H_5$, а X – растительное масло.

При гидролизе B наряду с олеиновой кислотой образуется также и фосфорная, и можно предположить, что он представляет собой смешанный эфир глицерина с фосфорной и олеиновыми кислотами:



$$x+y+z = 3, x \neq 0; y \neq 0.$$

B не может быть моноолеатом, т.к. если 1 моль B дает 1 моль C ($M = 282$), то

$M(B) = 282/0,8 = 352 < (2,81 + 41 + 97y + 17z)$. Если В является диолеатфосфатом глицерина ($x = 2, y = 1, z = 0$), то

$$M = 2 \cdot 282/0,8 = 705 \approx (2 \cdot 281 + 41 + 97) = 710.$$

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 изомеризовывать 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).

2.5. 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/моля (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 явля-

ются 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 ($N_3B_3H_6$) показало, что если источником дейтерия является избыток DCl , DCN или ND_3 , образуется вещество (I) состава $N_3B_3H_3D_3$. 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 $B-C$ и не содержит связи $N-C$. Сравните скорости реакций с бензолом при прочих равных условиях боразола и соединений (I) и (II).

2. Соединение А ($C_4H_8O_3$) оптически активно, хорошо растворимо в воде (дает раствор, имеющий кислую реакцию) и при сильном нагревании переходит в соединение Б ($C_4H_6O_2$), которое не обладает оптической активностью, умеренно растворимо в воде (дает кислую реакцию на ламус) и намного энергичнее реагирует с перманганатом калия, чем соединение А. При окислении А разбавленным раствором хромовой кислоты оно превращается в летучую жидкость В ($C_3H_6O_2$), 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?

3. Углеводород А по данным элементного анализа содержит 92,3% углерода. В спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) вещества при $-60^\circ C$ имеются два сигнала протонов при $\delta -1,8$ м.д. и 8,9 м.д. с соотношением интенсивности 1:2; при нагревании образца до $40^\circ C$ сигналы протонов исчезают, а при $110^\circ C$ 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:



4. 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 р-комплекса с AgNO_3 . Позже при обработке дигалогенпроизводного углеводорода Y (массовая доля хлора 57,7%) нонакарбониллом железа был получен комплекс этого соединения с карбониллом 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?

5. С целью получения изотопно-меченого 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.

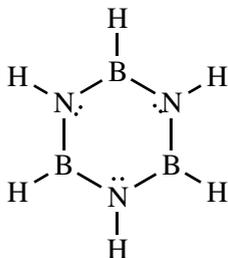
Объясните полученные результаты.

Напишите необходимые уравнения реакций.

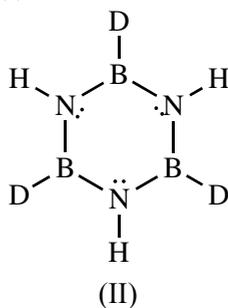
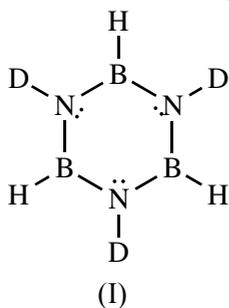
Определите содержание дейтерия в полученной жидкости, если в каждом случае вместо толуола использовать этилбензол.

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.



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 скоростьопределяющей стадии. Если же эта стадия медленная и скоростьопределяющая, то соединение (II), содержащее связи B–D, будет реагировать медленнее боразола и соединения (I), содержащих только связи B–H.

2. 1) А: $CH_3-^*CHON-CH_2-COOH$
Б: $CH_3-CH=CH-COOH$
В: $CH_3-C(O)-CH_3$

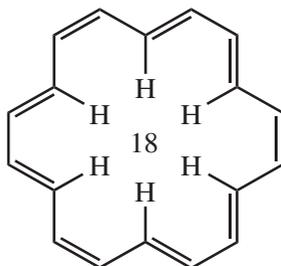
Соединение А достаточно однозначно определяется приведенным описанием. Никакая другая оксипутановая кислота не может быть оптически активной и дегидратироваться при нагревании в α,β -ненасыщенную кислоты (соединение Б).

3. Исходя из содержания углерода можно рассчитать, что в молекуле вещества соотношение углерода и водорода равно 1, и простейшая формула вещества C_xH_x . Вещество А 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 перекрытия 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:

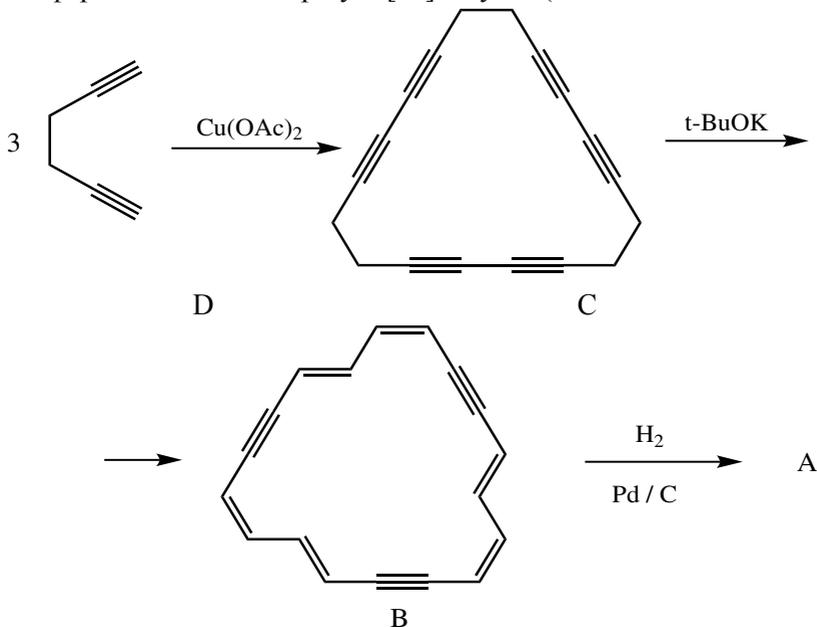
Как видно из рисунка, для конформации *цис, транс, транс*- отталкивание между внутренними атомами водорода минимально, а соотношение интенсивностей внутренних и внешних протонов составляет 1 : 2. Поэтому углево-

дород 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 °С они не сольются с фоном, а при более высоких температурах обмен становится столь быстрым, что в спектре наблюдается только один усредненный сигнал.

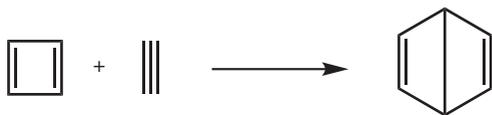
Схема синтеза А:

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 °С 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%).



4. Ключ к решению – «топологический изомер» бензола. Топологическое оно или нет, но ничего кроме бензола Дьюара придумать невозможно; а раз

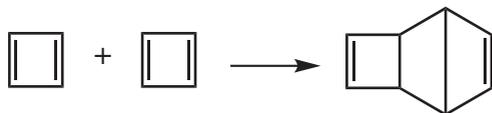
это бензол Дьюара, то минус ацетилен получим циклобутadiен:



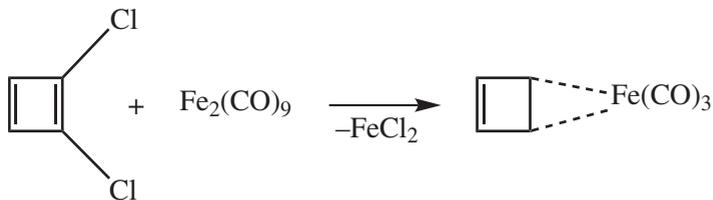
Циклобутadiен - плоская молекула с четырьмя π -электронами. Такая структура, согласно правилу Хюккеля ($4n+2$), является антиароматичной и, как следствие, чрезвычайно нестабильной.

При образовании комплексов с карбонилами металлов π -электронная система производного циклобутadiена 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 реальности. Олимпиадные задачи подобного плана даются по большей части для активизации работы мозга решателя, а не для получения им нобелевской премии (это – чуть позже).

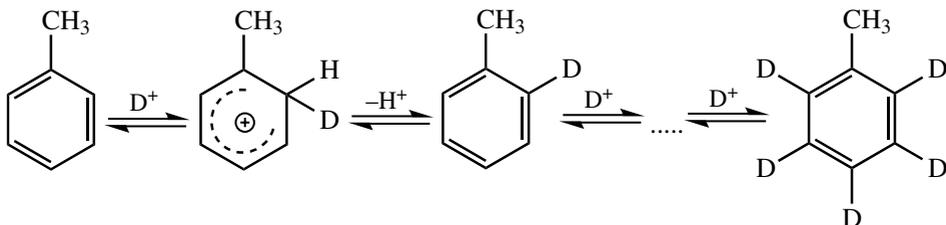
В описанных реакциях происходит замещение атомов водорода в молекуле толуола на атомы дейтерия. Определить среднее содержание атомов дейтерия в молекуле можно по уравнению:

$$\frac{x \cdot M(D)}{7 \cdot M(C) + 8 \cdot M(H) - x(M(H) - M(D))} = y \quad (1)$$

где x - среднее число атомов дейтерия в одной молекуле,
 y - массовая доля дейтерия в образце.

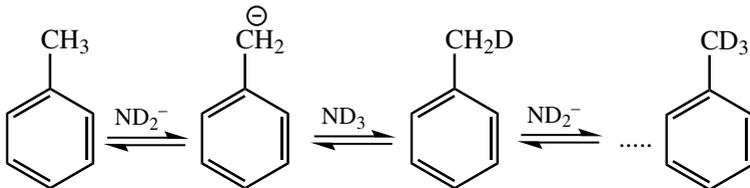
В молекуле толуола атомы водорода можно грубо разделить на два вида, существенно отличающихся по своим химическим свойствам: три атома боковой цепи и пять атомов, связанных с ароматическим кольцом. Можно предположить, что в одном случае обмениваются атомы водорода первого типа, а в другом - второго.

При кипячении в кислой среде замещаются атомы водорода, связанные с бензольным ядром:



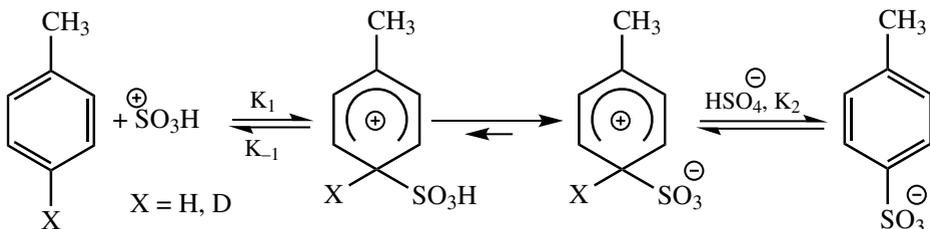
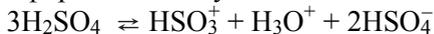
При большом избытке ионов дейтерия равновесие сдвинуто вправо, и образуется 2,3,4,5,6-пентадейтеротолуол. Расчет по формуле (I) подтверждает этот вывод, для $y = 0,101x = 5$.

В высокоосновной среде, содержащей амид-ионы:



При большом избытке дейтероаммиака равновесие сдвинуто вправо, и образуется 1',1',1'-тридейтеротолуол, что также подтверждается расчетом по формуле (I), для $y = 0,065x = 3$.

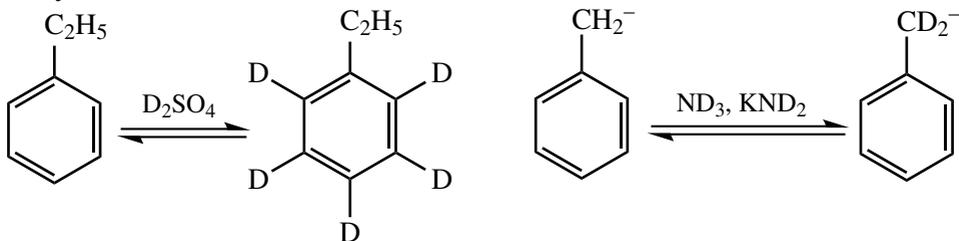
При сульфировании полученных соединений:



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 $K_1^D = K_1^H$. При этом вторичными изотопными эффектами можно пренебречь. Итак, $K_2^H > K_2^D$ и 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 металльной 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 $y = 0,091$.

2.6. 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. Не расшифровать цепочку или найти вещество по продуктам его превращений, не рассчитать продукт реакции, а продемонстрировать логическое мышление на основе фактов, известных из книг или из условия 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.)

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, ацети-

ленового, ароматического рядов с эквивалентными атомами водорода? Как можно доказать эквивалентность атомов водорода в этих соединениях?

3. 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.

4. 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)?

5. *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

6. 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, Ce.

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.

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) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \text{ конц.} \longrightarrow$
- 2) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \text{ разб.} \longrightarrow$
- 3) $\text{Fe} + \text{HNO}_3 \text{ разб.} \longrightarrow$
- 4) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \text{ оч.разб.} \longrightarrow$
- 5) $\text{P} + \text{HNO}_3 \text{ конц. (+H}_2\text{O?)} \longrightarrow$
- 6) $\text{S} + \text{HNO}_3 \text{ конц. (+H}_2\text{O?)} \longrightarrow$
- 7) $\text{P}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \text{ конц. (+H}_2\text{O?)} \longrightarrow$
- 8) $\text{P}_2\text{S}_5 + \text{HNO}_3 \text{ конц. (+H}_2\text{O?)} \longrightarrow$
- 9) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 \text{ конц. (+H}_2\text{O?)} \longrightarrow$
- 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) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \text{ конц., изб.} \longrightarrow$
- 14) $\text{NH}_4\text{HS} + \text{HNO}_3 \text{ конц., изб.} \longrightarrow$
- 15) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 \longrightarrow$
- 16) $\text{Ag}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \text{ конц.} \longrightarrow$
- 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) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (изб.)} \longrightarrow$
- 21) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow$
- 22) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \text{ (без кат.)} \longrightarrow$
- 23) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \text{ (кат.)} \longrightarrow$
- 24) $\text{NH}_3 + \text{NaOCl} \longrightarrow$
- 25) $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \text{ конц.} \longrightarrow$
- 26) $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t^\circ}$

- 27) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t^\circ}$
 28) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \longrightarrow$
 29) $\text{HN}_3 \xrightarrow{t^\circ}$
 30) $\text{NH}_4\text{N}_3 \xrightarrow{t^\circ}$
 31) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NO}_2 \longrightarrow$
 32) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 \longrightarrow$
 33) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4$ (без добавления к-ты или щелочи) \longrightarrow

В последнем случае не забывайте, что в результате реакции никогда не образуется смесь кислоты и щелочи, кислой соли и щелочи, основной соли и кислоты.

2. 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.

3. В результате взаимодействия водных растворов двух солей, в состав которых входит один и тот же металл, выпал осадок. Какие пары солей могли прореагировать?

4. Какие вещества можно получить, располагая сухим нитратом натрия, концентрированной серной кислотой и водным раствором аммиака? Приведите уравнения химических реакций.

5. Какие новые вещества можно получить, используя хлор, серу, нитрат серебра, воду и продукты их превращений? Приведите уравнения химических реакций.

6. 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?

7. 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.

Вопросы:

- 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?

8. 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.

9. Обработкой красного гидроксонитрата церия(IV) конц. азотной кислотой и нитратом аммония получают жёлтый гексанитратоцерат(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 исчезающее красное окрашивание? Объясните, почему водные растворы формальдегида и ацетальдегида также дают положительную реакцию с этим реактивом.

10. 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 Б, а из раствора при осторожном выпаривании можно получить 0,278 г зеленых кристаллов В. О каких веществах идет речь?

11. Известно, что 2-бромциклогексанон под действием оснований, например, метилата натрия, образует производные циклопентанкарбоновой кислоты (перегруппировка Фаворского).

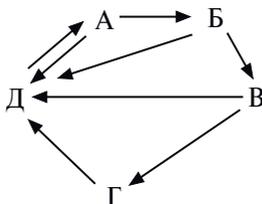
а) Где окажется изотопная метка при перегруппировке 2-¹³С-бромциклогексанона? Предложите механизм реакции.

б) Какие продукты образуются под действием электрического тока на раствор метилбензилкетона в метаноле в присутствии каталитических количеств бромида натрия? Предложите механизм реакции.

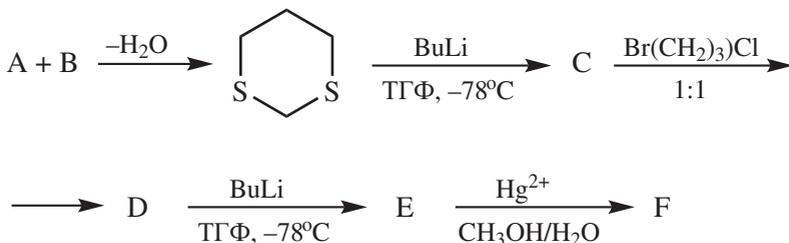
12. 0,271 г галогенида некоторого элемента, летучие соединения которого окрашивают пламя горелки в зеленый цвет, обработали избытком воды, полученный кислый раствор оттитровали 0,106 М раствором NaOH по индикатору метиловому оранжевому, причем затрачено 28,3 мл этого раствора (выделения осадка при титровании 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.

Цепочки:

1. 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.
2. Как осуществить превращение циклогексанона в циклопентанон и обратно?
3. Предложите вещества, химические свойства которых соответствуют приведенной схеме превращений (при действии других веществ или изомеризации). Число промежуточных веществ в цикле не ограничено.



4. Вещество F было впервые синтезировано по приведенной ниже схеме (выход 50%):



Само же вещество F может быть легко (в одну стадию) превращено в циклобутан.

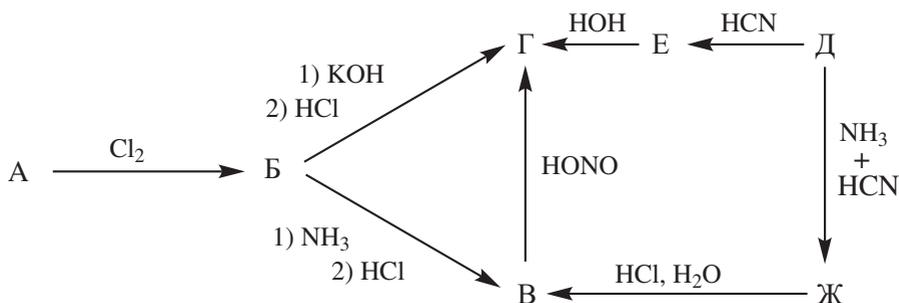
Вопросы:

- Расшифруйте схему синтеза.
- Предложите наилучший способ превращения вещества F в циклобутан.
- Как получить циклобутан в одну стадию из E?

5. Превратить акриловую кислоту, меченую ^{13}C по второму атому углерода: $\text{CH}_2=\text{C}^*\text{H}-\text{COOH}$ в меченую по третьему атому, полностью сохранив метку и не разбавив продукт немеченым соединением. Можно использовать любые вещества, не содержащие метку ^{13}C .

6. Превратить акриловую кислоту, меченую ^{13}C по третьему атому углерода: $\text{C}^*\text{H}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ в меченую по второму атому, полностью сохранив метку и не разбавив продукт немеченым соединением. Можно использовать любые вещества, не содержащие метку ^{13}C .

7. Вещество Г может быть получено из веществ А и Д несколькими способами согласно следующей схеме:



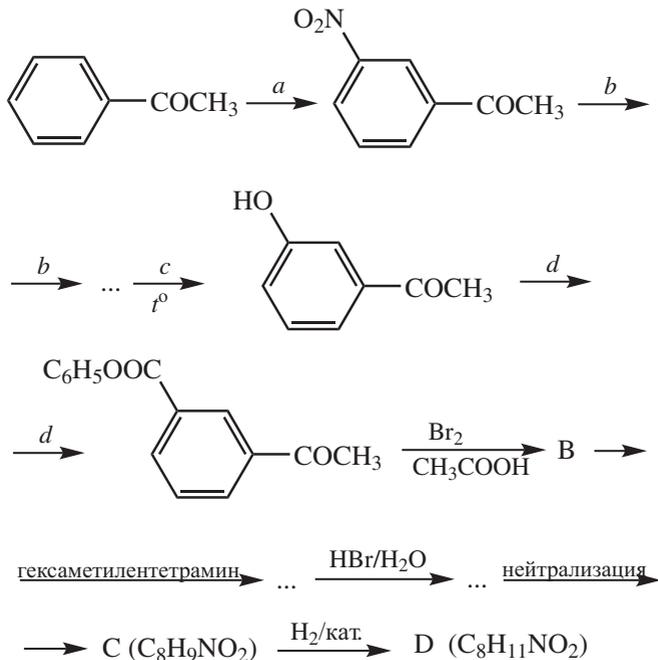
В соединении А массовая доля углерода составляет 48,60 %, водорода – 8,10 %, кислорода – 43,30 %. При взаимодействии этого соединения с порцией свежеприготовленного гидроксида серебра (I) образуется нерастворимая соль.

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?

8. 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:

чески активного соединения Д по схеме:



- Напишите структурные формулы соединений В, С и D.
- Какие вещества были использованы на стадиях a, b, c, 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.

13. 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:

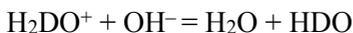
- под действием 30%-ной серной кислоты оно дегидратируется и перегруппировывается в соединение Е.

- 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 статических задач.

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:



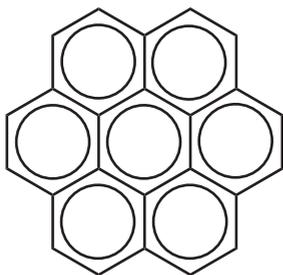
если продукты получатся пропорционально составу исходных, т.е. 3:1, то все связи химически равноценны.

2. Для определения эквивалентных атомов водорода проще всего разрисовать симметрию молекул на бумаге: эквивалентными будут водороды в полностью метилированных производных этилена, ацетилена 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 водородов 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 водороды эквивалентны, в любом случае получится лишь один монозамещенный изомер. Для алифатических углеводородов наиболее удобной реакцией получения монозамещенных производных является фотохимическое хлорирование. В ароматическом ряду возможны и другие реакции.

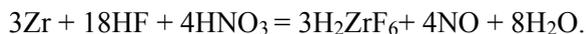
3. На Всесоюзной олимпиаде, с которой взята данная задача, предполагалось простое решение – фосфат и дигидрофосфат натрия. Первый гидролизуется, давая щелочной раствор, второй – кислый (кстати, почему?). Но есть и другие варианты, такие, как ацетат натрия и ацетат алюминия и др. сочетания слегка кислая – слегка щелочная соль, ведь речь идет о лакмусе с его широким рН перехода красного цвета в синий между 5 и 8.

4. 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:

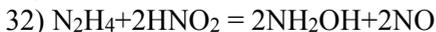
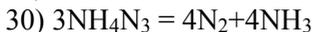
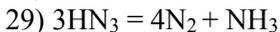
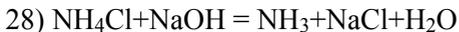
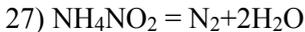
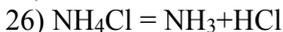
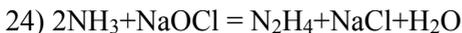


5. С решением задач 5–6 ничем помочь не можем, ищите сами. Можем отослать к библиографической редкости – книге М. Джуа «История химии». — М.: Мир, 1966, а можем и в поиск по сети – например, http://ru.wikipedia.org/wiki/История_химии. Читайте, наслаждайтесь – история химии столь же увлекательна и всегда так же предвзято изложена, как и история общества.

6. См. задачу 5. 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.

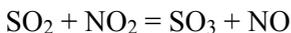
Решения динамических задач.

- 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) $3\text{Ag}_2\text{S} + 14\text{HNO}_3 = 6\text{AgNO}_3 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
- 17) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2 \text{ (p-p)}$.
- 18) $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
- 19) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- 20) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$
- 21) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$
- 22) $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- 23) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

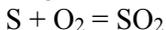


33) Подсказка в условии есть, сами думайте.

2. Хороший способ вспомнить 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»:



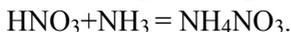
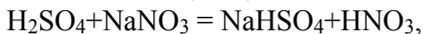
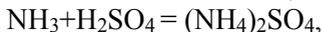
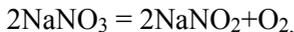
SO_2 получаем из серы и кислорода, образовавшегося при разложении нитрата серебра:



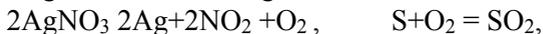
Дальше – по учебнику: триоксид серы вовсе не растворяем в воде, а поливаем душем из разбавленной серной кислоты (начальная порция – из прямого растворения SO_3 в воде, но с последующими – только так), получаем олеум, который при необходимости разбавляется водой до серной кислоты нужной концентрации.

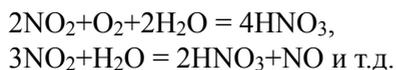
3. $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ и ZnCl_2 ; $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и AlCl_3 ; FeCl_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; MnSO_4 и KMnO_4 ; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и MgCl_2 .

4. Уравнения возможных химических реакций:



5. $4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2 + 4\text{HNO}_3,$



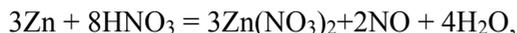


6. В первой пробирке сначала образуется разбавленная азотная кислота, реагирующая с цинком с образованием нитрата аммония:



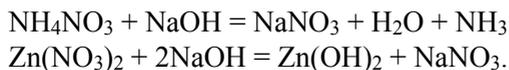
и по мере добавления кислоты ее концентрация растет, что приводит к протеканию других реакций и образованию других продуктов (например, азота и оксида азота(II)).

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 шло образование ионов аммония.

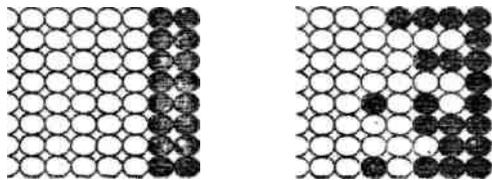
Таким образом, ионы аммония присутствуют только в первой пробирке и могут быть обнаружены по выделению аммиака при действии щелочи:



7. 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 различными, 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.

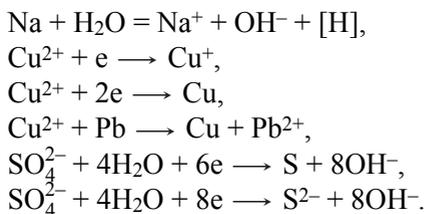


а)

б)

а) электро-, б) термохромирование (светлые кружки – атомы Fe, темные – атомы Cr).

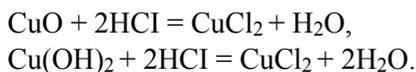
8. В растворе преобладает вода. Натрий, входящий в состав сплава, является сильнейшим восстановителем и реагирует как с водой, так и со всеми ионами, имеющимися в растворе:



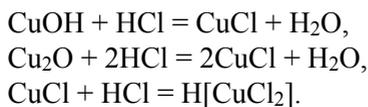
Появляющиеся в растворе ионы OH^- , S^{2-} , Cu^+ , Pb^{2+} будут реагировать, вызывая образование осадков $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO (за счет теплоты реакции натрия с водой), $\text{Cu}(\text{OH})$ и Cu_2O , CuS и PbS . (Образованием $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и PbSO_4 можно пренебречь, т.к. раствор 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 .

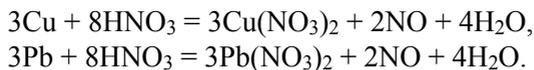
При действии разбавленной HCl из осадка удалятся CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



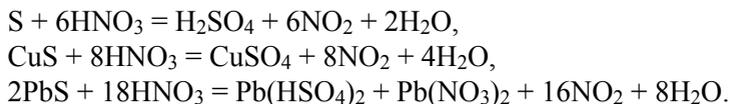
Соединения Cu (I) при действии разбавленной HCl превратятся в нерастворимый CuCl , который растворится в концентрированной HCl :



Cu и Pb растворятся в разбавленной HNO_3 :



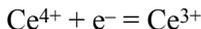
Сера и сульфиды меди и свинца растворятся при кипячении с HNO_3 :



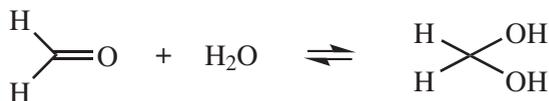
9. Комплексное соединение, получаемое из гидроксонитрата церия(IV) – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Очевидно, при реакции со спиртами идет замещение нитрат-иона на алкокси-группу, и появление окраски связано с образованием комплексного аниона: $\text{Ce}(\text{OR})_x(\text{NO}_3)_{6-x}^{2-}$ (аналогия с $\text{CeOH}(\text{NO}_3)_3$).

Отличие третичных спиртов от первичных и вторичных связано с повышенной стойкостью первых к окислению. Значит, исчезновение красной

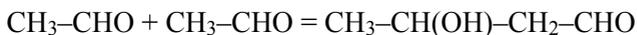
окраски связано с окислительно-восстановительной реакцией:



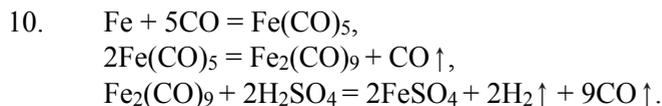
В водных растворах альдегидов присутствует гидратная форма:



В водном растворе ацетальдегида, кроме того, имеет место реакция альдольной конденсации:

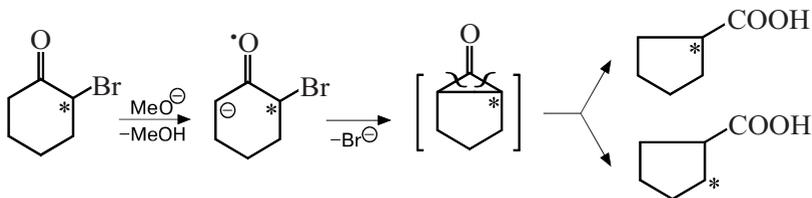


Образующиеся спирты могут давать окраску с гексанитроцереатом аммония.



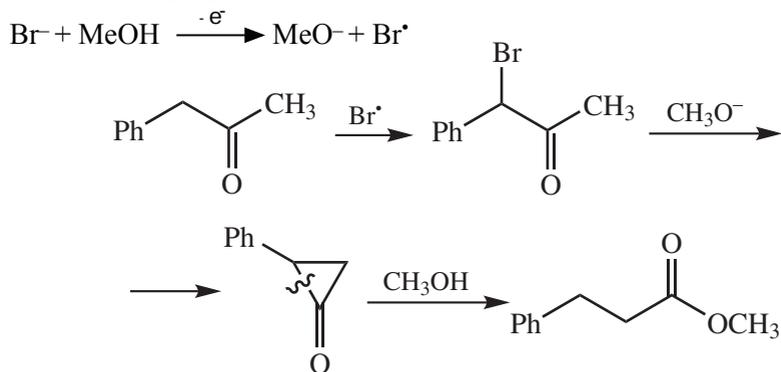
При разложении $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ серной кислотой на каждые 0,278 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выделяется 0,123 л H_2 и CO .

11. а) Механизм перегруппировки Фаворского для меченого соединения:



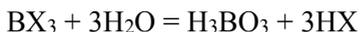
Очевидно, метка распределяется поровну между положениями 1 и 2 в молекуле продукта.

б) Происходит аналогичная реакция: на аноде окисляется бромид-ион, образующийся атом брома способен галогенировать $\alpha\text{-CH}_2$ -группу кетона, далее происходит перегруппировка Фаворского.



12. Решить эту задачу может только гигант мысли, который точно знает, что зеленое окрашивание пламени – свойство не только ионов натрия. Он прочитал в учебнике по качественному анализу, что в зеленый цвет пламя горелки окрашивают также 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 (надо знать еще и интервал титрования данного индикатора).

Определим, какое количество щелочи затрачено на первое титрование гидролизата:

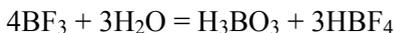
$$0,0283 \text{ л} \cdot 0,106 \text{ М/л} = 0,003 \text{ М едкого натра.}$$

Следовательно, в продуктах гидролиза содержится 0,001 М борной кислоты, 0,003 М галогеноводородной кислоты, и по уравнению реакции гидролизова-лось 0,001 М галогенида бора, отсюда:

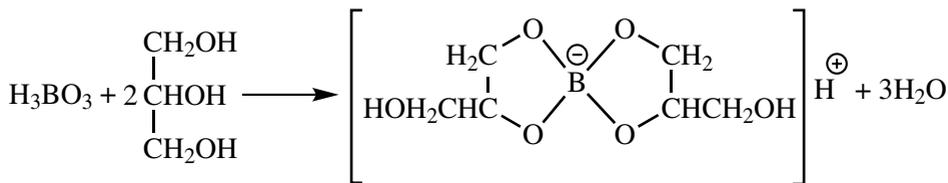
$$\begin{array}{rcl} 0,271 \text{ г галогенида} & \text{—} & 0,001 \text{ М} \\ x \text{ г галогенида} & \text{—} & 1 \text{ М} \\ x = 271 \text{ г.} \end{array}$$

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 B–O, и тогда, чтобы получилась одноосновная кислота, бор должен координироваться с четырьмя атомами кислорода молекул глицерина:

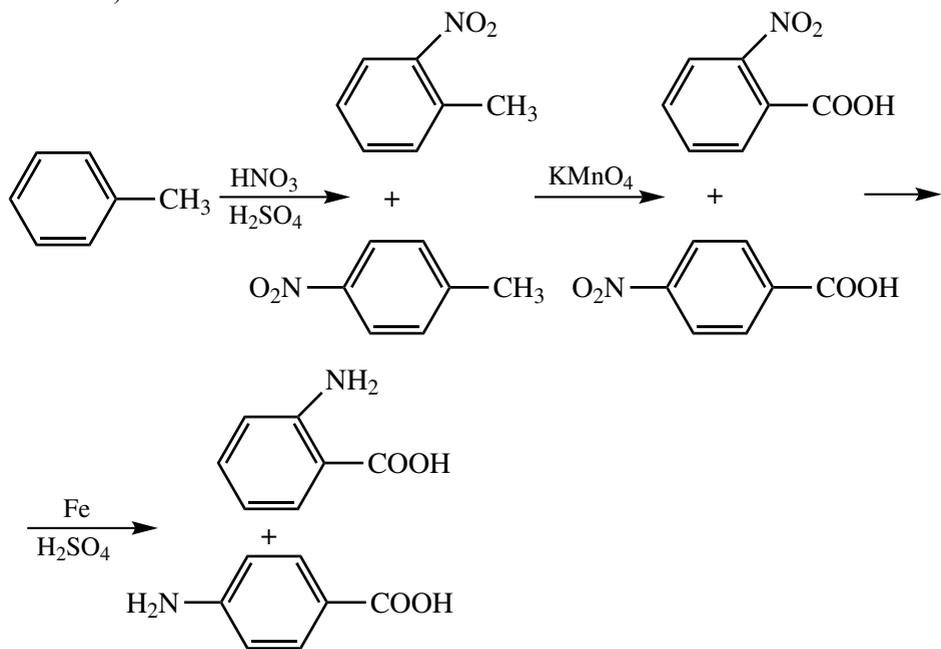


Расшифровки цепочек:

1. а) Синтез этилбензоата:

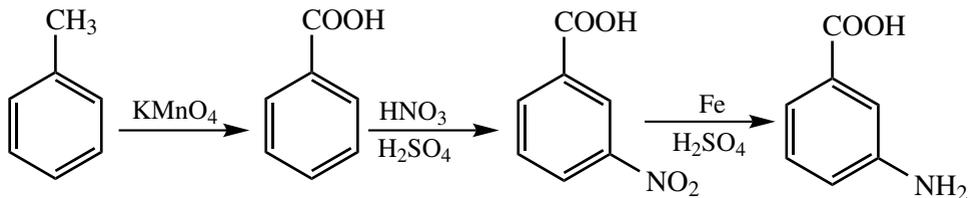


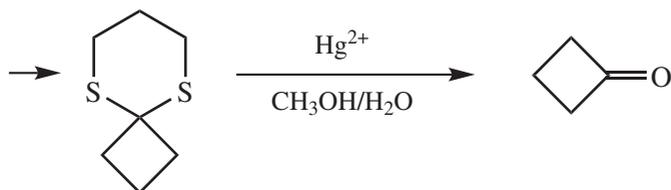
б) Синтез о- и п-аминобензойных кислот:



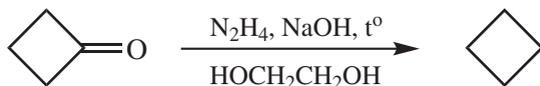
в)

синтез м-аминобензойной кислоты:

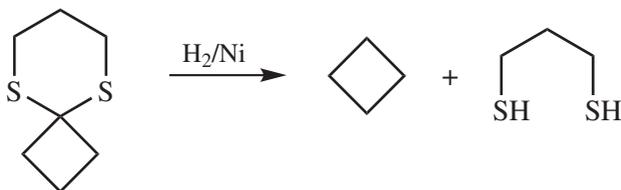




б) Лучший вариант восстановления циклогексанона в циклогексан – восстановление по Кижнеру–Вольфу:

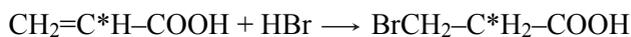


Циклобутан можно получить в одну стадию из Е осторожным гидрированием на никеле:

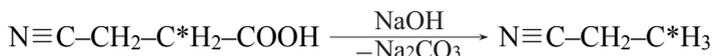
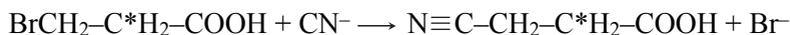


5. Глобально стоит задача изменить положение заместителя, не меняя количество атомов углерода.

Для решения этой задачи необходимо вспомнить, что правило Марковникова – не догма, и в присутствии электроноакцептных 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 декарбосилировании «старой» COOH , затем в гидролизе нитрила. Ну, а нитрильная группа легко вводится замещением брома:



Дальше галогенируем в альфа-положение, отщепляем HNaI и гидролизуем нитрил:





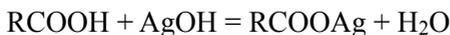
Можно и проще – на стадии декарбоксилирования сразу подставить галоген:



после чего отщепить НВr и гидролизом получить искомый продукт.

6. Все то же самое, только метка на другом атоме углерода.

7. На основании элементного состава соединения А и его способности давать соль с гидроксидом металла, можно заключить, что вещество А – органическая кислота. Взаимодействие ее с гидроксидом серебра протекает по уравнению:



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 целочисленным значениям, а именно: 3:6:2. Такому отношению соответствует пропановая (пропионовая) кислота

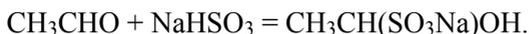


По элементному составу вещества Д и его способности присоединять гидросульфит натрия NaHSO_3 можно заключить, что вещество Д – карбонильное соединение (альдегид или кетон).

Находим мольное соотношение углерода, водорода и кислорода в молекуле вещества Д (расчет аналогичен приведенному выше):

$$\begin{aligned} n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) &= \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{\omega(\text{O})}{M(\text{O})} = \\ &= \frac{54,54}{12} : \frac{9,09}{1} : \frac{36,37}{16} = 4,54:9,09:2,28 = 2:4:1 \end{aligned}$$

Этим данным удовлетворяет этаналь (ацетальдегид) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, или CH_3-CHO ($M = 44 \text{ г/моль}$). Для этого альдегида реакция с гидросульфитом натрия протекает согласно уравнению:

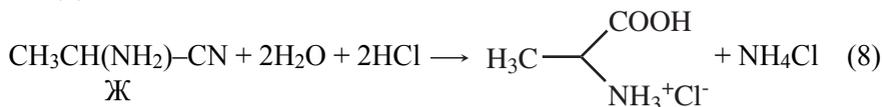
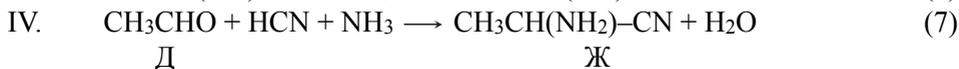
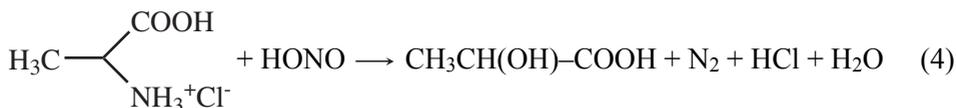
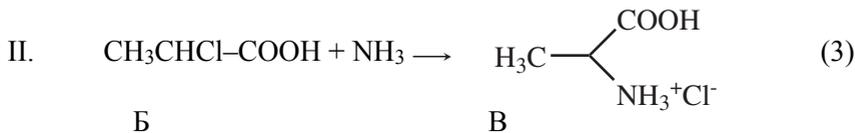


Массовая доля серы в 1 моль продукта этой реакции ($M = 148$ г/моль) равна:

$$\omega(S) = 32/148 = 0,216 \text{ или } 21,6 \%$$

Полученное значение хорошо согласуется с массовой долей серы в этом продукте, указанной в условии задачи, что подтверждает правильность вывода о химической природе соединения Д.

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 (I) – радикальное замещение (без катализатора),

реакция (2) и (3) – нуклеофильное замещение,

реакция (4) – окислительное расщепление,

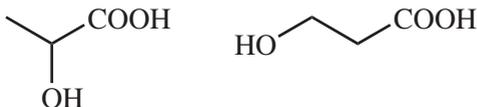
реакция (5) – нуклеофильное присоединение,

реакции (6) и (8) – кислотный гидролиз,

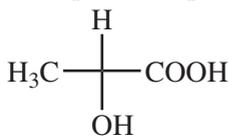
реакция (7) – нуклеофильное присоединение.

Синтезируемое органическое соединение Г имеет две функциональные группы (ОН и СООН), и асимметрический атом углерода, из чего следует, что для Г возможна изомерия двух типов:

а) изомерия положения:



б) стереоизомерия:



D (+), L (-) – изомеры и рацемат.

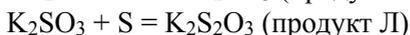
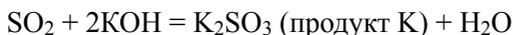
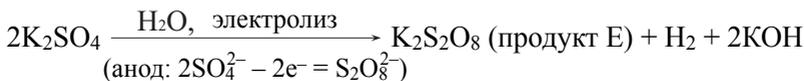
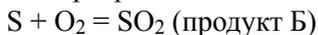
8. Анализ схемы химических превращений вещества А показывает, что это вещество способно окисляться, причем возможно ступенчатое окисление ($A + O_2 \rightarrow B$, $B + O_2 \rightarrow V$), и восстанавливаться ($A + H_2 \rightarrow Ж$). Такие окислительно-восстановительные свойства характерны для простых 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).

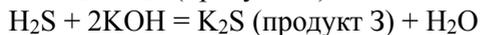
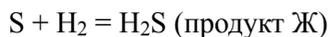
Тогда вещество Г – угольная либо серная кислота. Какая из этих кислот соответствует веществу А, можно установить, анализируя превращения $B \rightarrow Г$ под действием иода в водном растворе.

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.

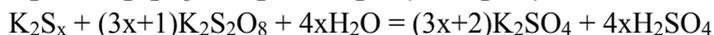
Таким образом, приходим к выводу, что исходное простое вещество А – сера. С ее участием в качестве исходного вещества протекают следующие процессы:

а) по схеме превращений вещества А (серы)

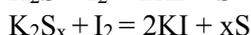
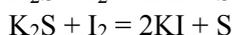
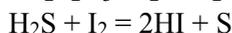
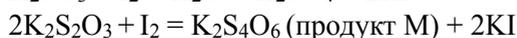
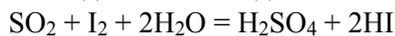




б) при взаимодействии с продуктом Е (пероксодисульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)



в) при взаимодействии с иодом



9. 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:

$$\begin{aligned} n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) &= \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{\omega(\text{O})}{M(\text{O})} = \\ &= \frac{40,0}{12} : \frac{6,66}{1} : \frac{53,34}{16} = 3,33:3,66:3,33 = 1:2:1 \end{aligned}$$

Отсюда следует простейшая формула CH_2O ; истинная формула вещества Е будет $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

Далее можно предположить, что исходное вещество А, подвергнутое щелочному омылению, представляет собой сложный эфир, поскольку реакция омыления характерна для этого класса органических соединений. Один из продуктов омыления — вещество Б в результате цепи последовательных превращений (окисление, бромирование, гидролиз) переходит в другой продукт омыления – 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 $\text{RNH}_2 \rightarrow \text{ROH}$. Согласно условию задачи, при количественном протекании этой реакции соотношение масс аминопроизводного (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

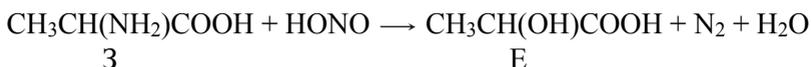
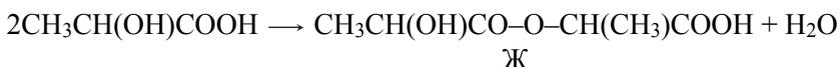
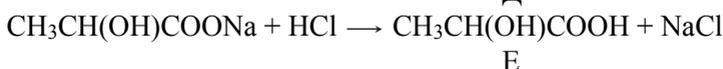
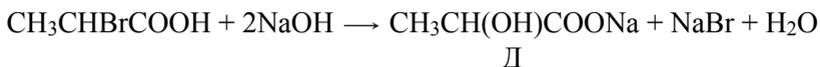
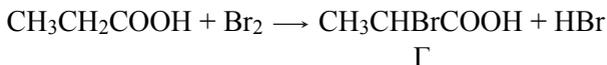
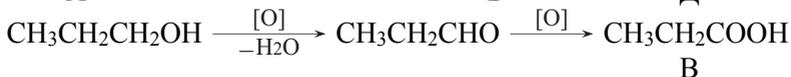
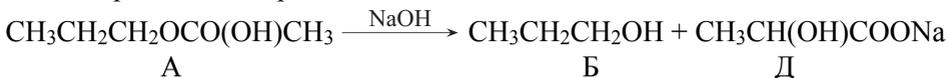
$$M(\text{З}) : M(\text{Е}) = M(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2) : M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 89 : 90$$

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 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$), а, 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 – это 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:



Молочная кислота – один из промежуточных продуктов обмена веществ в живых организмах. Поскольку в ее состав входят спиртовая и кислотная функциональные группы, при хранении она легко образует межмолекулярные сложные эфиры, в том числе циклические. Эфир Ж – только один из возможных продуктов конденсации.

10. Явных сведений, из которых следует структура какого-либо из соединений, указанных буквенными символами в условии задачи, нет. Логический анализ представленной схемы дает следующие данные.

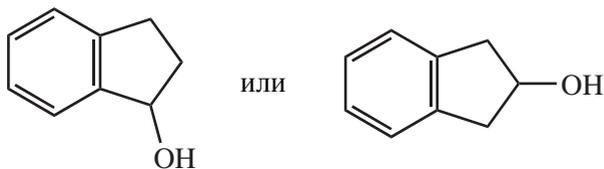
Преобразование $A \rightarrow B$, протекающее с участием магния в среде диэтилового эфира, – это реакция получения реактива Гриньяра, следовательно, исходное вещество A представляет собой арил- или алкилгалогенид. Известно, что взаимодействие реактива Гриньяра с этиленоксидом (реакция $B \rightarrow C$) приводит к образованию первичного спирта (продукт C), при этом углеродная цепь продукта удлиняется на два атома углерода.

Реакция $C \rightarrow D$ при участии трибромида фосфора – один из способов получения из спирта арилалкил- и алкилгалогенидов, значит вещество D – алкил- или арилалкилоромид, 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:

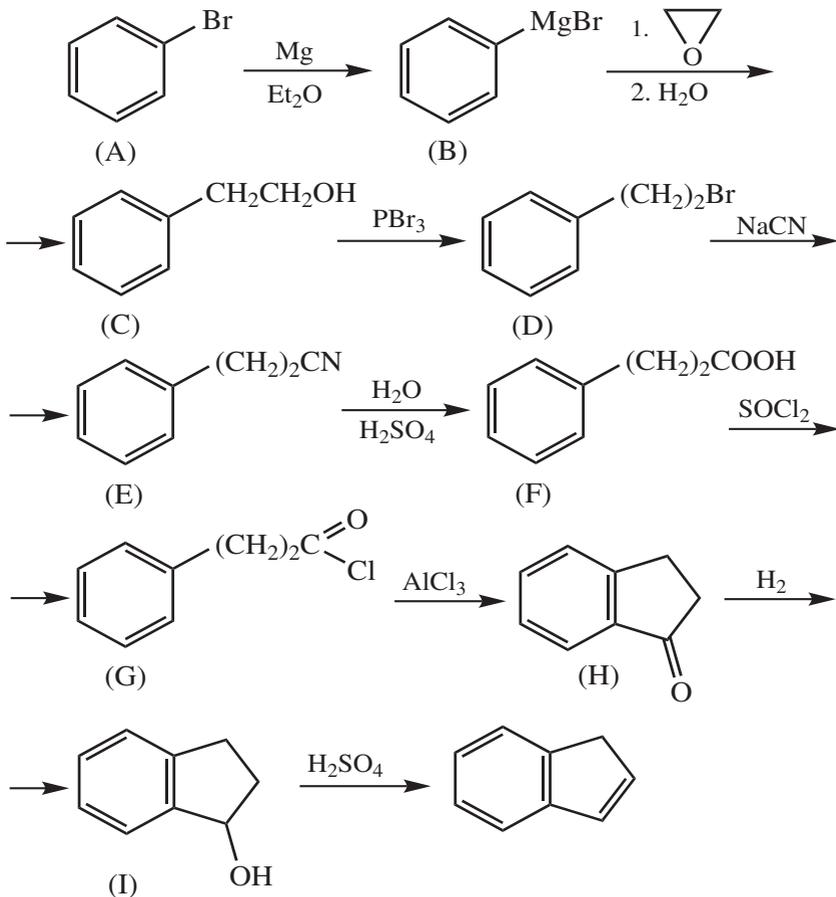


Из обоих изображенных веществ в итоге может образоваться последнее

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 СОС1, содержит легко отщепляемый галоген; эта группа образуется в реакции соответствующей кислоты с тионилхлоридом. Из приведенных рассуждений следует, что соединение G – хлораигрид 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 галогенпроизводное бензола. С исходным, например, бромбензолом, согласно схеме протекают следующие реакции:



11. Из суммарной формулы C_7H_7NO веществ А и Б 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 $H \rightarrow M$ 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 $C_6H_5NH_2$, что подтверждается соответствием указанного значения $M = 93$ со значением, рассчитанным по составу:

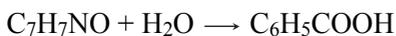
$$M(C_6H_5NH_2) = 6 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 14 + 2 \cdot 1 = 93$$

Тогда превращение $M \rightarrow L$ – это реакция разложения диазосоединения, т. е. взаимодействие диазосоединения $C_6H_5N_2Cl$ (продукт М) с водой с образованием фенола C_6H_5OH (продукт Л).

Согласно схеме фенол получается также декарбоксилированием вещества К (превращение $K \rightarrow L$), значит, соединение Л – гидроксибензойная кислота $HO-C_6H_4-COOH$.

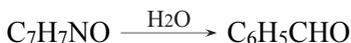
В свою очередь, гидроксибензойная кислота К может быть получена по схеме двумя способами. Один из них – это последовательность превращений $Z \rightarrow I \rightarrow K$, включающая диазотирование вещества З и взаимодействие полученного диазосоединения И с водой (гидролиз). Из этого можно сделать заключение, что вещество З – аминокислота, которая получается каталитическим восстановлением продукта Ж, т. е. нитробензойной кислоты. Нитробензойная кислота Ж получается нитрованием вещества Г (превращение $G \rightarrow Z$), следовательно, Г – бензойная кислота C_6H_5COOH . Как известно, при нитровании производных C_6H_5COOH нитро-группа входит в *m*-положение бензольного ядра. Это указывает на то, что все рассмотренные вещества (продукты Е – К, Р, С) являются *m*-дизамещенными бензолами.

Анализируя превращение $B \rightarrow G$ (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:

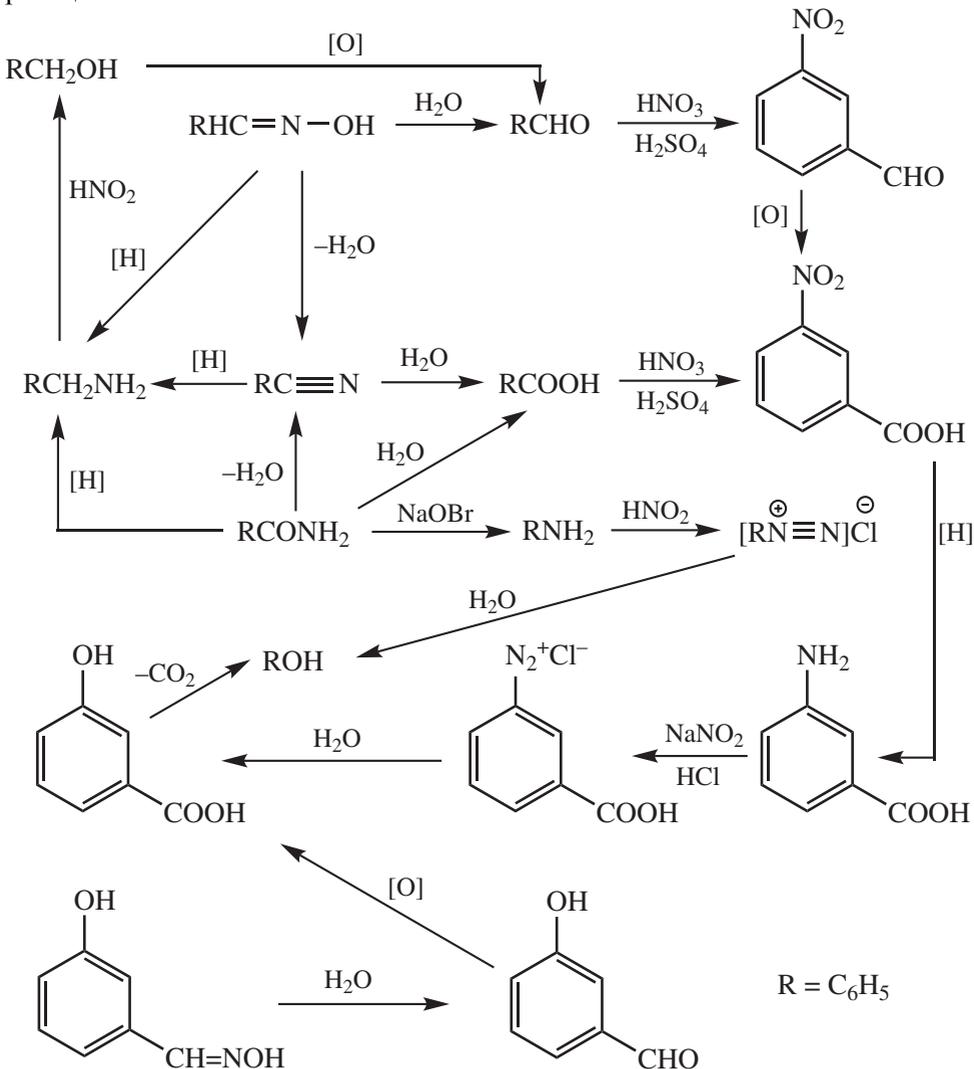


Следовательно, А содержит легкорасщепляемую связь $C=N$ и является оксимом бензальдегида $C_6H_5CH=N-OH$.

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).

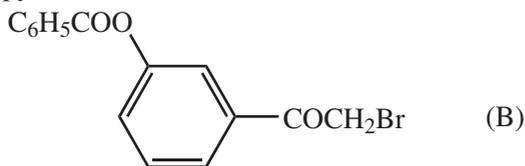
Остальные вещества легко идентифицируются при составлении уравнений реакций согласно схеме:



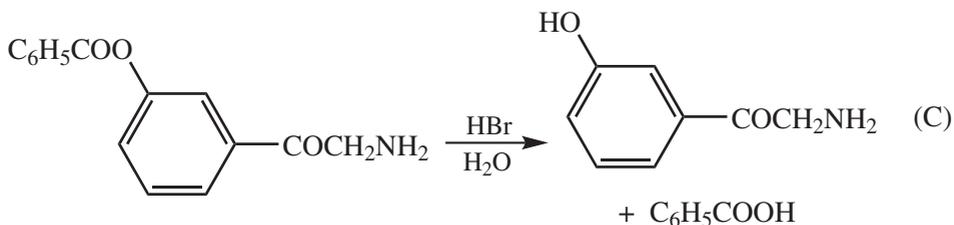
12. Для установления структуры веществ В, С и D следует использовать принцип «от противного», ставя вопрос «какие соединения не могут образоваться на соответствующих стадиях?»

При бромировании последнего из соединений, формула которого изображена, бром не может замещать водород в ароматическом ядре, и, следовательно,

бромруется CH_3 -группа. Таким образом, вещество В должно иметь такую структуру:

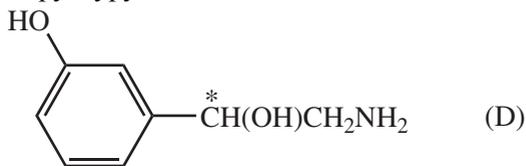


Гексаметилентетрамин — аминирующий агент, значит, при его действии из вещества В должно получиться соединение, в котором бром замещен на NH_2 -группу. Реагент HBr в водном растворе не может выступать как бромлирующий агент по отношению к ароматическому кольцу или CH_2 -группе. Вероятно, его воздействие 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:



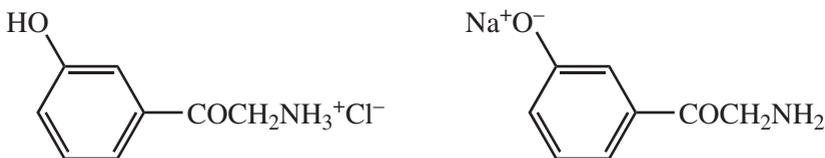
Суммарная формула, соответствующая этой структуре — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (такая же формула указана в условии задачи).

На стадиях синтеза а — d должны быть использованы следующие реагенты:

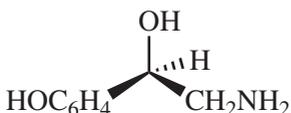
- а — нитрующая смесь $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$,
- б — восстановитель — железо(порошок) и вода,
- с — диазотирующий агент $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$,
- д — алкилирующий агент — бензилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$.

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:

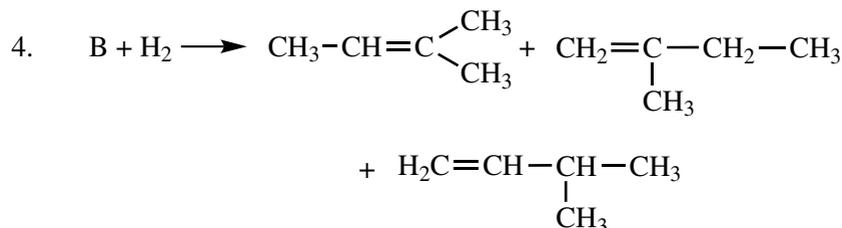
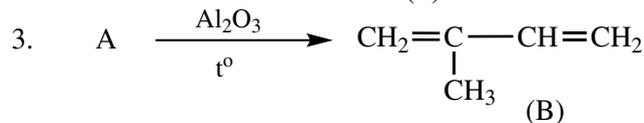
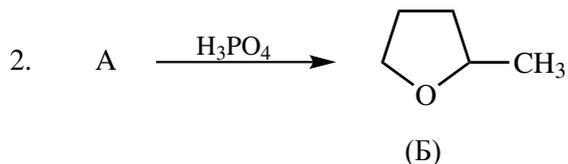


В молекуле соединения D имеется асимметрический атом углерода, поэтому соединение D имеет оптические изомеры. Приведем в качестве примера его R-форму:

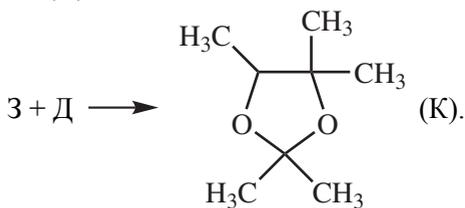
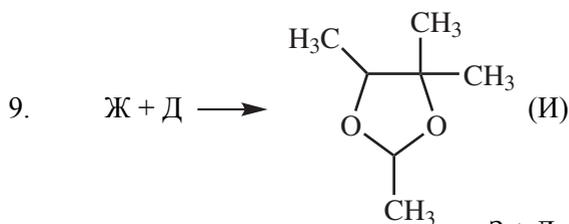
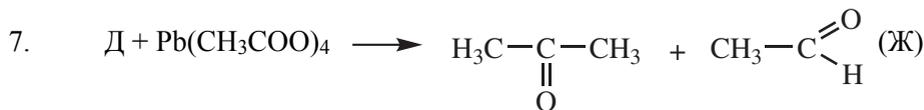
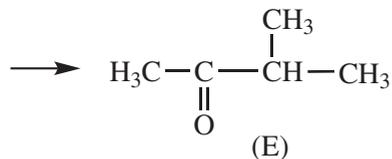
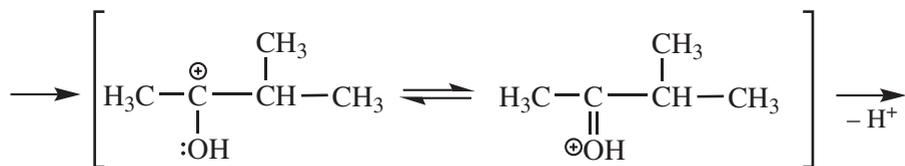
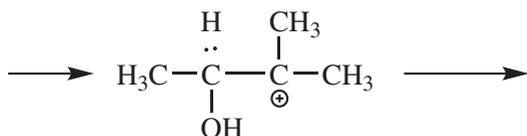
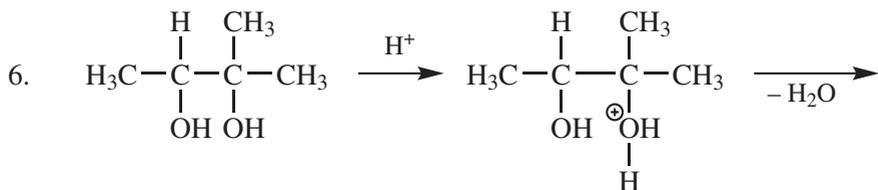
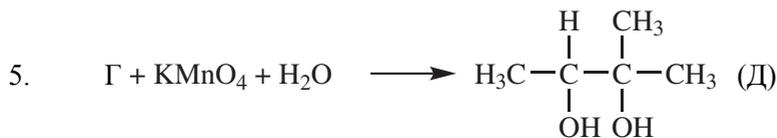


Соединение D – физиологически активное вещество, оно действует на симпатическую нервную систему.

13. Отвечаем на вопросы последовательно:



Наиболее устойчив самый замещенный при двойной связи изомер.



Раздел III. Задачи-эссе. Научные проблемы в виде задач химических олимпиад

1. Даже в сугубо научных проблемах 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 свежим взглядом 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 пьезоизлучателя с стандартной резонансной частотой 400 КГц и подключил его к усилителю сигнала. Мгновенно водный раствор посинел. Очевидно, что синее окрашивание означает появление свободного иода в результате химической реакции. Также 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: $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$.

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 пьезоколечка (400 КГц) никак не резонирует с частотой колебаний химической связи $\text{C}-\text{Cl}$, 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 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». – М.: Высшая школа, 1984. Библиографическая редкость, но найти можно; а уж по количеству парадоксов (часто необъяснимых) воздействие ультразвука, излучения различной частоты, магнитного поля на течение химической реакции превышает 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 1. Попытки синтеза частицы С 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 G, 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 С (в результате бета-распада полученного изотопа). Дополнительно известно, что суммарный заряд всех ядер, входящих состав частицы G 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 С?

Какая связь между составом ядер и распространенностью того или иного изотопа элемента в природе?

Какой состав и заряд частицы G?

Запишите уравнения реакций, проведенных при получении С (включая и ядерную).

Какие вещества образуются при взаимодействии частиц С 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, С 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 С разница между числом электронов и протонов составляет $68 - 67 = 1$. Значит С – 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 $A = \sum \gamma_i A_i$

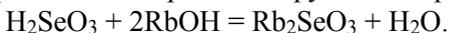
Где γ_i – молярные доли изотопов с массовыми числами A_i , отсюда $A = 79$ (точное значение – 78,96). Изотопов с четным числом нейтронов значительно больше, чем с нечетным.

“Для опытов использовался препарат, обогащенный ^{82}X ” – при облучении нейтронами образовался селен-83.

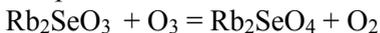
Очевидно, что при растворении селена в азотной кислоте получается селенистая кислота (в отличие от серы). Да зачем тогда нужно было проводить озонирование раствора?



После реакции с гидроксидом рубидия образовался селенит рубидия:



Продуктом реакции с озоном является селенат рубидия:

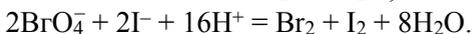


Таким образом, бета-распаду подвергается изотоп селена, входящий в состав иона SeO_4^{2-} :



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 - 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.

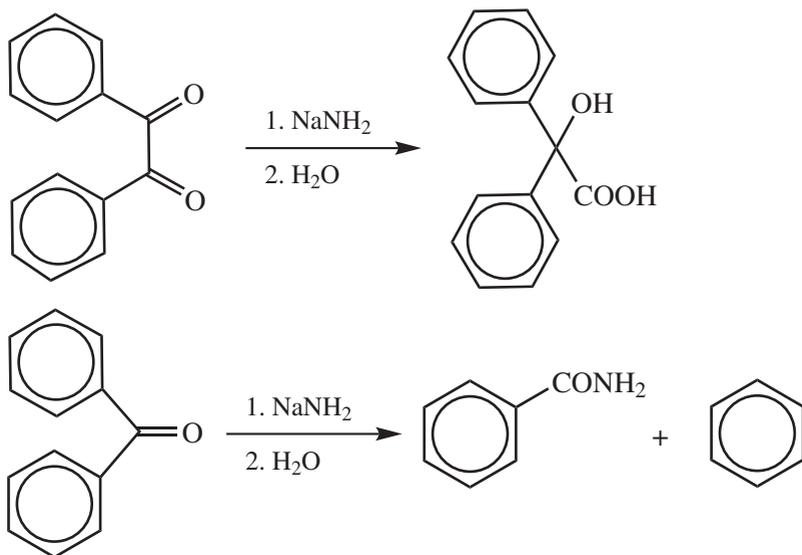
3. При сжигании 1 л бутана (н.у.) в избытке кислорода выделяется 128,5 кДж, а при сгорании 1 г циклогексана в тех же условиях выделяется 47,1 кДж.

1. Вычислите средние энергии связей С–С и С–Н, 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)

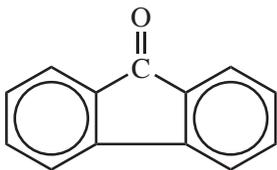
2. Объясните, почему по этим данным можно вычислить только примерные средние значения энергии разрыва и образования связей.

3. Применимы ли полученные Вами значения для циклопропана и циклобутана? Ответ мотивируйте.

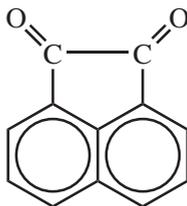
4. Известно, что карбонильные соединения I и II при кипячении в ароматических растворителях с амидом натрия с последующей обработкой избытком воды образуют продукты исключительно в соответствии со схемами:



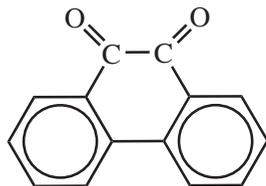
Предположите, какие продукты образуются в тех же условиях из флуоренона III, аценафтадиона IV, и фенантренина V:



III



IV



V

Подтвердите свои предположения рассуждениями.

5. 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?

6. 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.

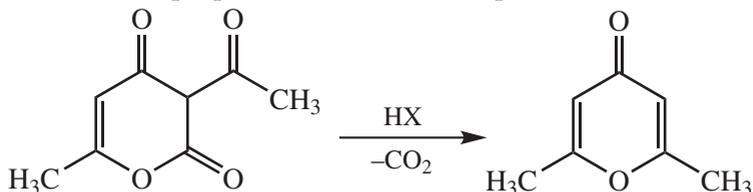
7. Образование 2,2-диметилпентана происходит при пропускании пропена через смесь изобутана с концентрированной серной кислотой при низкой температуре. Тот же изомер образуется также и при введении бромоводорода, разбавленного сухим воздухом, в смесь тех же углеводородов, если реакционную смесь облучают 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?

8. Дегидрацетовая кислота под действием концентрированных галоидо-водородных кислот превращается в диметилпирон:



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)?

9. 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.

10. 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»

- Какое количество стереоизомеров имеет 2-хлор-3-фенилбутан?
- Напишите уравнение реакции гидролиза.
- В чем состоит «аномальность» полной рацемизации продукта реакции?
- Предложите механизм, объясняющий появление этой «аномалии».

11. На планете Θ средняя температура составляет -60°C , самая распространенная жидкость на ней – аммиак. На ее спутнике Ω средняя температура -100°C , 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 ?

12. Периодическая система элементов в нашем трехмерном мире базируется на четырех квантовых числах, описывающих пространственное распределение электронов вокруг ядра атома (корни уравнения волновой функции):

$$n = 1, 2, 3, \dots; \quad l = 0, 1, \dots, n-1;$$
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l; \quad m_s = \pm 1/2.$$

Представим себе некоторую страну «Плосколандию» – двумерный мир, где периодическая система элементов основана только на трех квантовых числах:

$$n = 1, 2, 3, \dots; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1);$$
$$m_s = \pm 1/2.$$

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 законы 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»?

13. 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)?

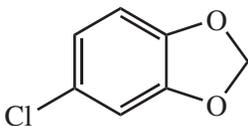
г) Предложите механизм превращения (II) под действием серной кислоты в (III). Объясните превращение (II) в (IV) на оксиде алюминия. Зачем в этой реакции необходимо присутствие аммиака?

- 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.

14. 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 и 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 Х 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 $C_2H_2O_2$.

15. 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, удастся выделить только 1,2-диокси-4-хлорбензол и

жидкость, содержащую 15,38% углерода, 3,21% водорода и иод.

- а) Каков состав реакционной массы до обработки водой?
- б) Установите строение изомерных веществ, полученных из 4-хлорбензодиоксида после обработки водой;
- в) Напишите уравнения упомянутых химических реакций.

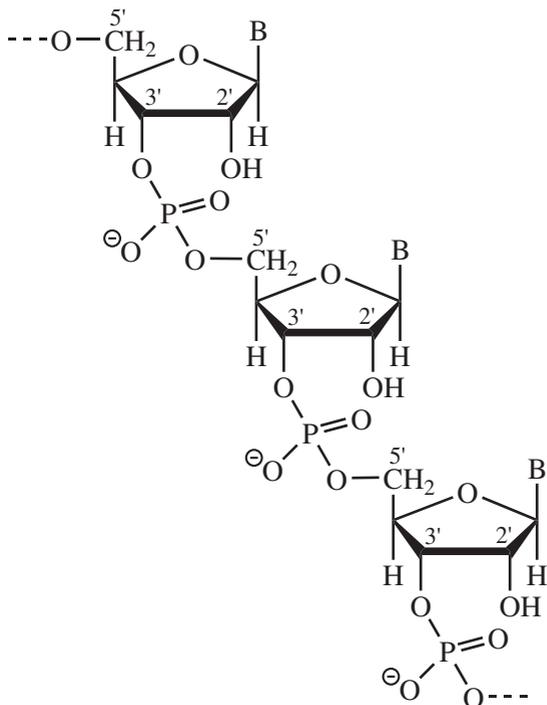
16. При исследовании белков часто применяют реагенты, селективно присоединяющиеся к одной или нескольким аминокислотам, входящим в состав белковой цепи. Одним из таких реагентов-модификаторов является ацетилацетон (пентадион-2,4). Он присоединяется к основным аминокислотам аргинину ($C_6H_{14}N_4O_2$) 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.

- а) Напишите структурные формулы аргинина и лизина.
- б) Как присоединяется реагент к аргинину и лизину?
- в) Который из продуктов присоединения реагента устойчив к действию гидроксилamina и почему?
- г) Как реагирует с гидроксилamiном второй продукт присоединения реагента?
- д) С какой целью при исследовании белков применяют реагенты-модификаторы?

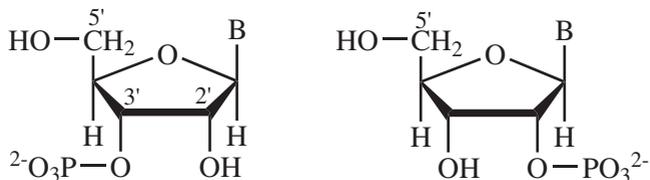
17. Предложите механизмы отравляющего действия следующих широко-известных ядовитых веществ, исходя из их химических свойств. Предложите химические способы нейтрализации этих ядов при попадании в организм человека. Приведите химические реакции, поясняющие ваши рассуждения.

- а) KCN; б) $HgCl_2$; в) CO; г) CH_2O ; д) H_2S ; е) иприт.

18. Такова структура цепи биополимера - рибонуклеиновой кислоты (РНК):



Биополимер дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) отличается от РНК только отсутствием ОН-групп в 2'-положениях во всех звеньях цепи. Как видно из рисунка, эти вещества представляют собой полимерные диэферы фосфорной кислоты. Расщепление цепи РНК в щелочной среде (щелочной гидролиз) протекает легко и приводит к образованию смеси равных количеств следующих веществ:

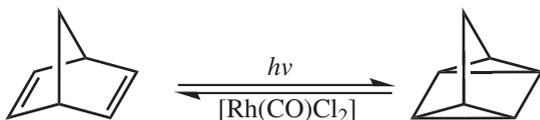


ДНК в щелочной среде не гидролизуется.

- Предложите механизм щелочного гидролиза РНК, объясняющий образование смеси продуктов.
- Объясните причину значительно большей устойчивости ДНК к щелочному гидролизу.
- Какое строение имеют заместители, обозначенные на рисунках символом «В»?

19. Непредельный углеводород норборнадиен при освещении изомеризу-

ется в предельный углеводород квадрициклан, а при действии катализатора протекает обратная реакция:



Эта реакция может быть использована в фотохимических аккумуляторах солнечной энергии.

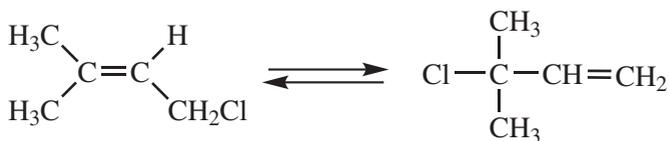
При полном сгорании 1,00 г норборнадиена и квадрициклана выделяется соответственно 39,8 и 41,9 кДж теплоты.

- 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 \cdot с, скорость света $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

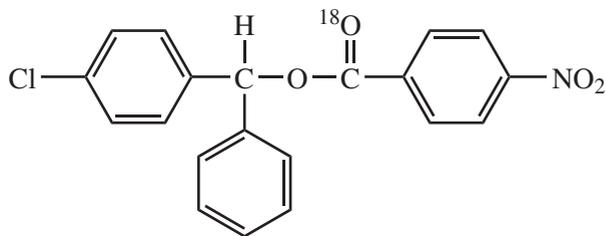
20. Теоретические представления о механизмах нуклеофильного замещения были разработаны в 20-х годах англичанином Ингольдом. Однако уже в середине столетия более тщательные исследования показали, что классические механизмы S_N1 и S_N2 являются скорее исключениями, чем правилами. Вот некоторые из полученных тогда результатов:

I.

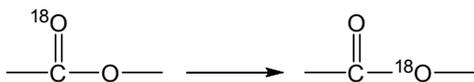


Такое равновесие устанавливается, например, в ацетоне. Причем обмен хлора на меченый изотоп не наблюдается, если добавить к раствору $LiCl^*$.

II. Для соединения

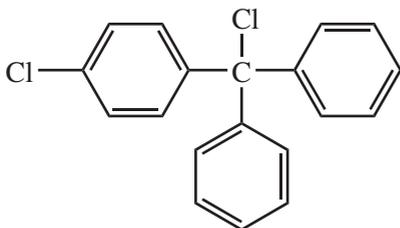


в растворителе ацетон-вода (9:1) были измерены скорости рацемизации (V_{rac}), гидролиза (V_{solv}) и эквilibрирования (переходов) метки (V_{eq}):



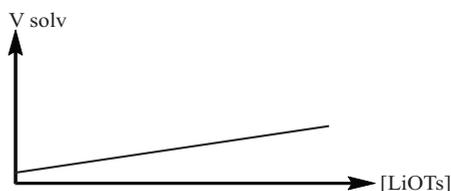
а также их зависимость от концентрации добавляемого азидата натрия (нуклеофильный агент). При этом оказалось, что $V_{\text{eq}} > V_{\text{rac}} > V_{\text{solv}}$ и V_{eq} не зависит от концентрации N_3^- , а V_{rac} и V_{solv} уменьшаются при возрастании $[\text{N}_3^-]$.

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:

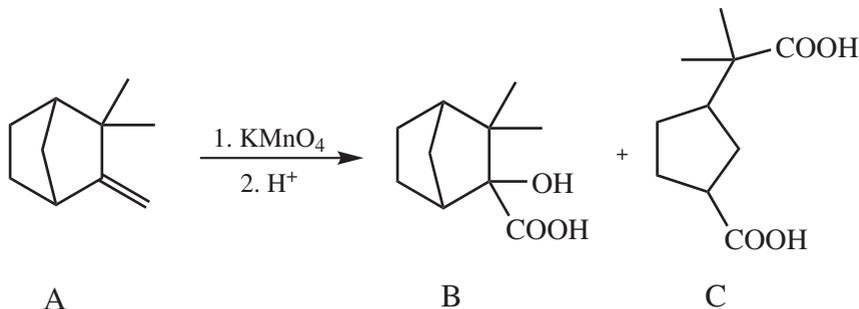
- Что это могут быть за частицы?
- Опираясь на выдвинутое Вами предположение, объясните все приведенные выше экспериментальные факты.

21. Реакция опубликована в 2011 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?

22. 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.

23. Исследуется строение углеводорода Х. Масс-спектр его содержит молекулярный пик 130; в спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) при 100°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 различных группы сигналов: аллильные протоны, два винильных и циклопропановые. Вещество Х термически устойчиво и легко возгорается.

Х 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 Х 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 Х без охлаждения имеет эквивалентные атомы водорода?

24. 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 электроноракцептором (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?

25. 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?

26. При исследовании некоторого гептапептида получены следующие результаты:

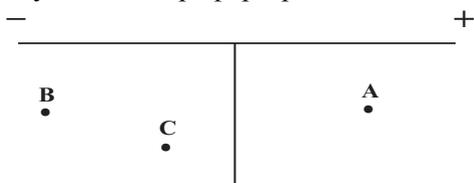
1) После полного его гидролиза обнаружены аминокислоты: валин, тирозин, лизин и глутаминовая кислота.

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?

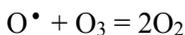
е) Какова первичная структура гептапептида?

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:

$$[O^\bullet] = K \cdot [O_3] / [O_2]$$

$$V_2 = k \cdot [O^\bullet][O_3]$$

$$V_2 = k \cdot K \cdot [O_3]^2/[O_2]$$

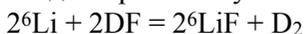
Полученное выражение аналогично данному в условии ($k' = k \cdot K$), поэтому вышеизложенный механизм следует считать правдоподобным.

2. Какой-то не слишком большой выбор веществ с молекулярной массой 4 предоставляет таблица Менделеева: гелий, дейтерий, HT, где T – тритий; и все, собственно.

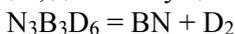
Попробуем смоделировать реакции, продуктом которых является

– гелий и что-то с молекулярной массой 25: что-то не очень получается; даже с таблицами Туровой ничего кроме десорбции гелия из нитрида бора не придумывается, но это, строго говоря, не является химической реакцией.

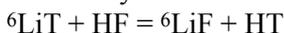
– с дейтерием получше:



И, по идее, должна существовать реакция дегидрирования боразола ($\text{N}_3\text{B}_3\text{D}_6$):



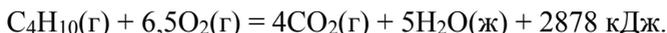
– HT получают аналогично:



3. Вычислим мольную энергию сгорания бутана

$$Q_1 = 128,5 \cdot 22,4 = 2878 \text{ кДж.}$$

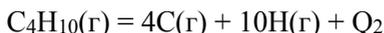
Из полученного значения энергии сгорания можно вычислить теплоту образования бутана. Бутан сгорает по уравнению:



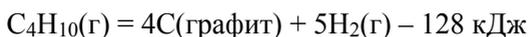
Теплота образования бутана $Q(\text{C}_4\text{H}_{10})$ может быть вычислена как разность между теплотами образования CO_2 и воды и общей теплотой сгорания (с учетом коэффициентов):

$$\begin{aligned} Q(\text{C}_4\text{H}_{10}) &= 4Q(\text{CO}_2) + 5Q(\text{H}_2\text{O}) - 2878 = \\ &= 4394 + 5286 - 2878 = 128 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Для расчета энергии разрыва C–H и C–C 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:



$$C(\text{графит}) = C(\text{г}) - 715 \text{ кДж} \quad (1)$$

$$H_2(\text{г}) = 2H(\text{г}) - 436 \text{ кДж} \quad (2)$$

Суммируя эти уравнения, получим:

$$Q_2 = 4 \cdot (-715) + 5 \cdot (-436) - 128 = -5168 \text{ кДж}.$$

Обозначим энергию разрыва связей углерод–углерод $Q(C-C) = x$ и энергию разрыва связей углерод–водород $Q(C-H) = y$.

В молекуле бутана происходит разрыв 3 связей C–C и 10 связей C–H.

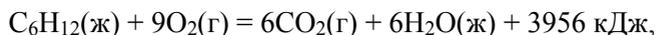
Отсюда получаем уравнение:

$$3x + 10y = -5168 \text{ (кДж)} \quad (A)$$

Теплота сгорания моля циклогексана ($M=84$):

$$Q_3 = 47,1 \cdot 84 = 3956 \text{ (кДж)}.$$

Исходя из уравнения сгорания циклогексана



вычислим теплоту образования циклогексана:

$$\begin{aligned} Q(C_6H_{12}) &= 6Q(CO_2) + 6Q(H_2O) - 3926 = \\ &= 6 \cdot 394 + 6 \cdot 286 - 3956 = 124 \text{ (кДж)}. \end{aligned}$$

Как и в случае бутана, вычислим теплоту атомизации циклогексана по уравнению $C_6H_{12}(\text{ж}) = 6C(\text{г}) + 12H(\text{г}) + Q_4$.

Комбинируя уравнения разложения циклогексана:



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 C–C и 12 связей C–H.

Отсюда следует второе алгебраическое уравнение:

$$6x + 12y = -7030 \text{ кДж} \quad (B).$$

Решая систему алгебраических уравнений A и B, получаем:

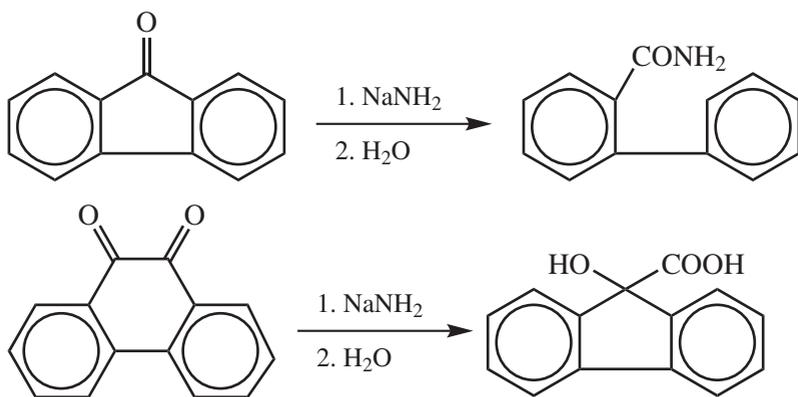
$$x = (5Q_4 - 6Q_3)/12 = -345 \text{ кДж/моль (энергия разрыва связей C–C)},$$

$$y = (2Q_3 - Q_4)/8 = -413 \text{ кДж/моль (энергия разрыва связей C–H)}.$$

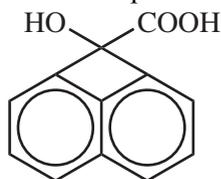
Вычисленные величины весьма приблизительны, так как расчет проведен в предположении, что энергии разрыва и образования любой C–C и C–H связи в молекуле одинаковы. В то же время известно, что энергии разрыва C–H связи при первичном, вторичном и третичном атомах углерода отличаются примерно на 10%. Кроме того, последующий отрыв атомов водорода от возникающих радикалов, например, переходы $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH \rightarrow C$ 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.

4. 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:

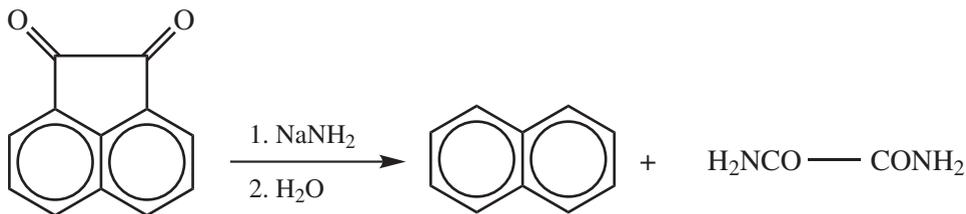


Превращение вещества IV по типу дикетонов не представляется возможным из-за высокой напряженности в гипотетическом продукте перегруппировки:

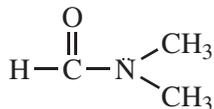


Наиболее вероятно поэтому протекание реакции по типу кетонов.

Исходя из данных задачи, дикетоны не образуют продуктов разрыва связи CO—CO. Учитывая эквивалентность обоих карбонильных групп в молекуле IV, записываем:

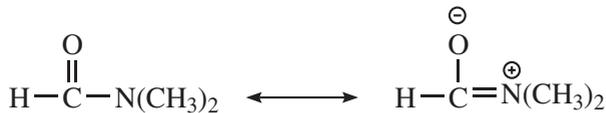


5. При 80°C в молекуле диметилформаида (ДМФА)



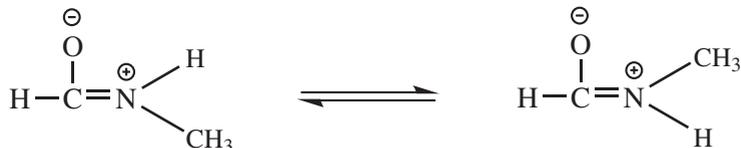
обе метильные группы эквивалентны.

При низких температурах (-70°C) затрудняется вращение вокруг связи $\text{C}-\text{N}$, так как увеличивается вклад второй предельной структуры:



и метильные группы становятся неэквивалентными.

Для N -метилформаида CH_3NHCHO при низкой температуре:

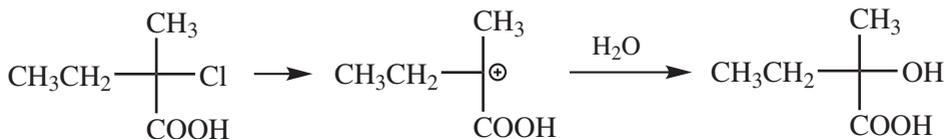


Для каждой из структур характерно по три типа разных протонов, т.е. в сумме шесть типов протонов.

6. Изменение угла вращения в случае расхождения оптически активного соединения происходит при образовании: а) рацемата; б) оптически активно-го соединения другой конфигурации; в) оптически активного соединения той же конфигурации, но с другой абсолютной величиной угла вращения.

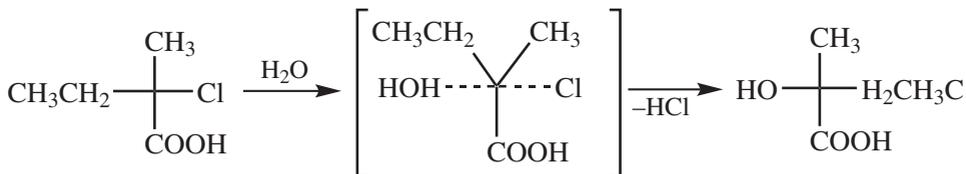
Объем раствора, равный 2,07 мл, содержит $0,1 \cdot 2,07/170 = 0,00122$ моль AgNO_3 . Следовательно, в 5 мл реакционной смеси находится 0,00122 моль Cl^- . При полном протекании реакции образуется $0,1 \cdot 5/136,5 = 0,00369$ моль продукта и столько же Cl^- . Реакция проходит на $0,00122/0,00369 = 0,333$, 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 атакой воды, приводящей к рацемической смеси:



рацемат

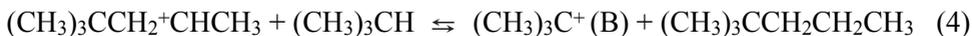
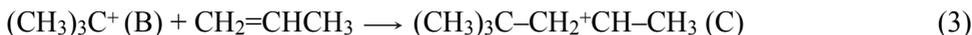
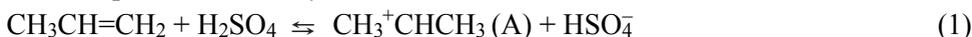
По механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ происходит синхронное замещение с образованием продукта с противоположным знаком вращения (обращение конфигурации):



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 $\text{S}_{\text{N}}2$. Тогда доля продукта по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ 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 $\text{S}_{\text{N}}2$ равна 0,134, а по $\text{S}_{\text{N}}1$ – 0,200. В конце реакции (при сохранении соотношения механизмов) доля $\text{S}_{\text{N}}2$ составит $0,134 \cdot 1/0,333 = 0,4$. Тогда угол вращения после окончания реакции $0,4 \cdot (-2,5^\circ) = -1^\circ$.

7. Для образования 2,2-диметилпентана в присутствии серной кислоты можно предложить следующий механизм:

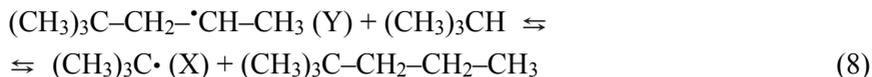
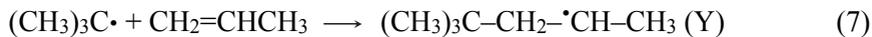


Реакции (1) и (2) можно рассматривать как шипирование цепного ионного процесса (3)–(4)–(3)–(4)–... В этом процессе менее стабильные вторичные карбокатионы (A) и (C) отрывают гидрид-ион от молекул углеводорода с образованием более стабильных третичных карбокатионов (B).

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



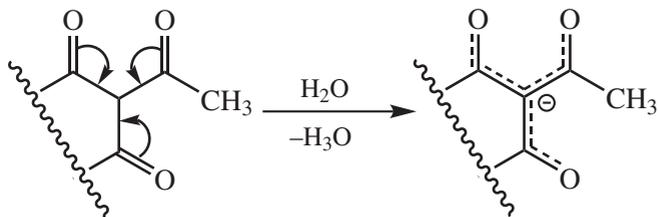
Атомы брома вызывают образование радикалов $C_3H_5\cdot$, $C_4H_9\cdot$, $C_4H_6Br\cdot$.
Образование того же изомера гептана проходит по схеме:



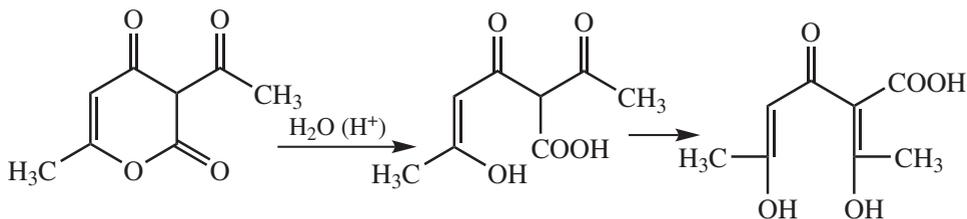
После стадий инициирования (5) и (6) реакция развивается как цепной свободнорадикальный процесс (7)–(8)–(7)–(8)–..., в котором менее стабильные вторичные радикалы (Y) превращаются в более стабильные третичные радикалы (X).

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).

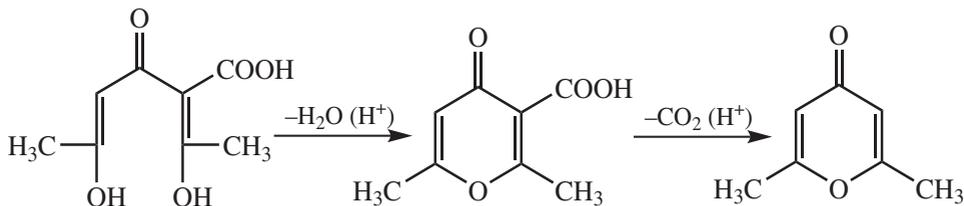
8. Раствор дегидрацетовой кислоты в воде имеет кислую реакцию. Это происходит потому, что водород при атоме углерода в 3 положении соседствует с тремя карбонильными группами, и за счет их электроноакцепторных свойств и устойчивости образующегося карбаниона становится кислым и диссоциирует.



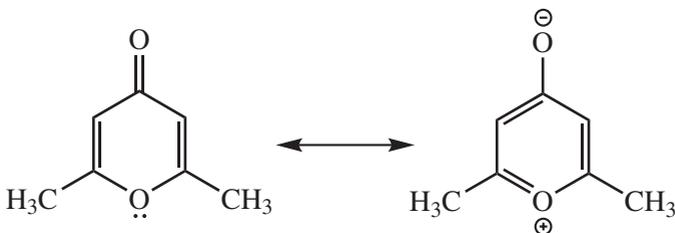
Учитывая, что при превращении этой кислоты в диметилпирон отщепляется только CO_2 , возможна следующая схема:



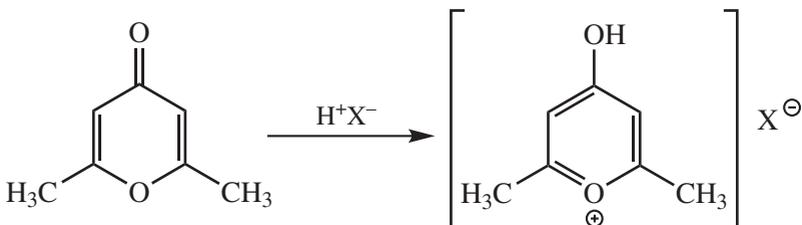
затем:



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 диметилпирония:



с фиксированной ароматической структурой, что объясняет их устойчивость.

9. При 600°C равновесие реакции германия с иодом сильно смещено 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:



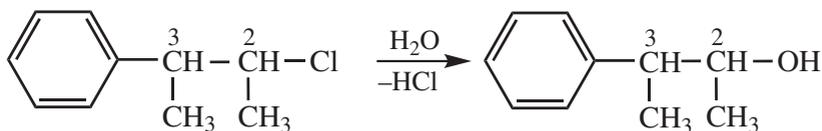
Очевидно, что первая реакция осуществляется при 300°C. Когда пары GeJ_2

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, GeI₄ является переносчиком германия.

В трубке находятся $1,450/72,5 = 0,02$ моль Ge и $0,063/127 = 0,005$ моль J₂. Если произвести откачку паров из сосуда при 300°C, когда в газовой фазе будет находиться GeJ₂, 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.

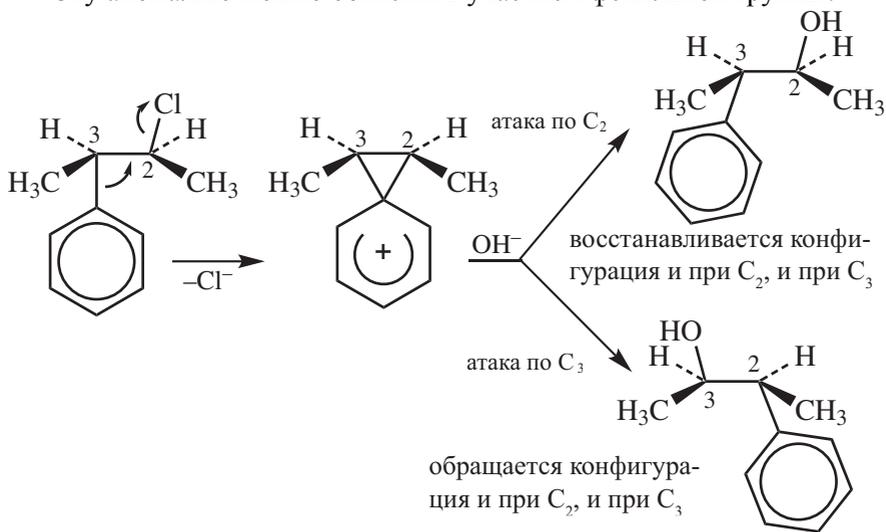
10. а) В молекуле имеются два неэквивалентных хиральных атома углерода – C₂ и C₃, поэтому 2-хлор-3-фенилбутан имеет четыре стереоизомера.



б)

в) При механизме S_N1 рацемизуется только C₂, при этом должна сохраняться оптическая активность за счет C₃. При механизме S_N2 обращение конфигурации при C₂ тоже не влечет за собой потери оптической активности, так как C₂ и C₃ неэквивалентны и их удельная вращательная способность должна быть различной. Следовательно, полная рацемизация действительно аномальна.

г) Эту аномалию можно объяснить участием фенильной группы:



Как видно, при этой реакции образуются энантиомеры, а так как промежуточный ион симметричен, они образуются в равных количествах, и происходит полная рацемизация.

11.



– 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 , $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ и др.;

б) кислоты – те же, что и в воде: HNO_3 , H_2O , HBr ;
щелочи: NaCl , BaCl_2 и др.

– Реакции нейтрализации:



– Окислителями могут быть:



12. Переход к «плосколандской» периодической системе элементов, т.е. переход от трехмерного мира к двумерному, 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 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 двумерной 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 двумерной системе сохранит только две соответствующие проекциям *d*-орбитали на плоскость. Поэтому четвертый период «плосколандской» системы, в котором заполняется (как и в обычной трехмерной системе) третий электронный слой атомов переходных элементов, будет насчитывать $6 + 4 = 10$

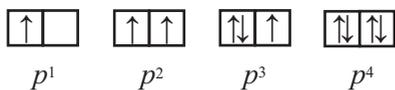
элементов. Таким образом, вместо правил октета и 18-электронной оболочки в «Плосколандии» будут действовать правила секстета и 10-электронной оболочки.

Периодическая система в «Плосколандии» с записью атомных номеров элементов вместо буквенных химических символов 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:



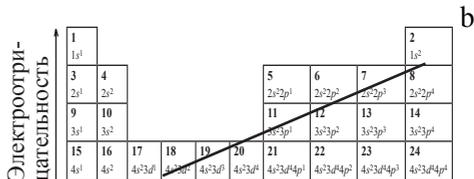
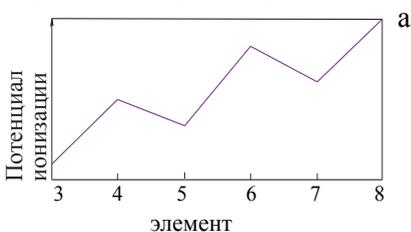
В этом случае исчезает аналог азота с тремя свободными p -электронами, а элемент с электронной конфигурацией p^2 будет иметь формальное сходство как с углеродом, так и с кислородом, но, в отличие от углерода, не будет иметь свободной орбитали, а, в отличие от кислорода, не будет иметь свободной пары электронов.

При замене атомных номеров на буквенные символы элементов трехмерного мира «плосколандская» система не будет включать символы элементов V группы Периодической системы Д. И. Менделеева, 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 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 предположить следующие физические свойства для простых веществ в «Плосколандии»:

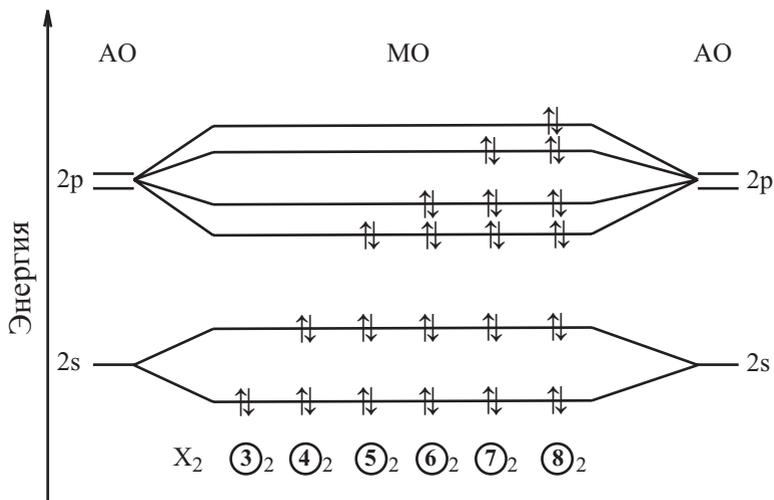
Элементы I—III групп должны образовывать металлоподобные твердые простые вещества. Для элементов V и VI групп второго периода характерны газообразные простые вещества X_2 , а третьего и четвертого периодов – твердые вещества X_n с атомной связью. Элементы IV группы формально могут образовывать газообразные простые вещества Y_2 либо твердые полимерные вещества Y_n .

Потенциал ионизации и электроотрицательность элементов в двумерной 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 -слою потенциалы ионизации должны возрастать, то вполне правдоподобно изменение потенциала ионизации и электроотрицательности для элементов первого и второго периодов:



Изменение потенциала ионизации и электроотрицательности элементов двумерной системы

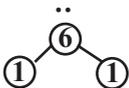
При построении энергетических диаграмм образования гомоядерных двухатомных молекул можно использовать обычные представления о формировании σ - и π -связывающих и разрыхляющих орбиталей. Нестабильными должны быть молекулы, образующиеся при полном заполнении всех σ - и π -орбиталей (порядки связи равны нулю).



Энергетическая диаграмма образования гомоядерных двухатомных молекул в двумерной 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 отгалкивании двухэлектронных связей (ниже цифра в кружке условно означает символ элемента):

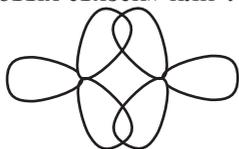
формула	структура по Льюису	геометрия молекулы	аналог в “трехмерной” химии
(3) (1)	(3) : (1) (возможна ионная структура)	(3)—(1)	LiH
(4) (1) ₂	(1) : (3) : (1) (возможна полимерная структура)	(1)—(4)—(1)	BeH ₂
(5) (1) ₃	(1) ⋮ (1) : (5) : (1)	(1) (5) / \ (1) (1)	BH ₃

формула	структура по Льюису	геометрия молекулы	аналог в “трехмерной” химии H ₂ O
⑥ ① ₂	① : ⑥ : ①		H ₂ O
⑦ ①	⑦ : ①	⑦—①	NF

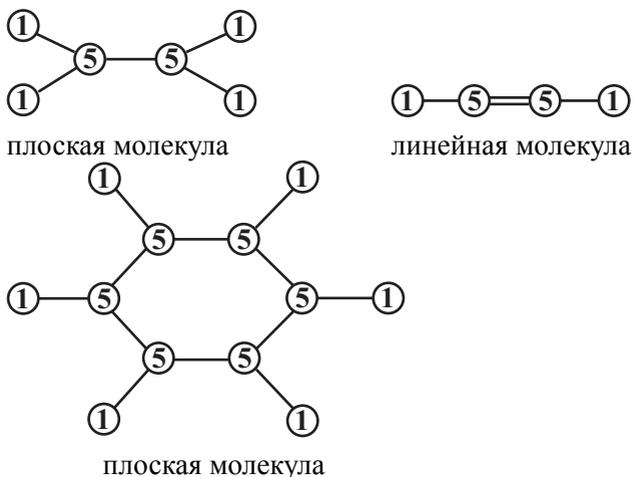
При образовании ковалентных связей в «двумерной» химии возможны два типа гибридизации атомных орбиталей – линейная sp^1 и плоская тригональная sp^2 :



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:

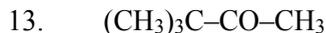


Аналоги этана C₂H₆, этилена C₂H₄ и циклогексана C₆H₁₂ в «Плосколандии» должны иметь формулы:

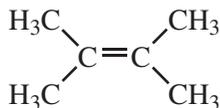


Ароматические структуры типа бензола в «Плосколандии» не существуют, так

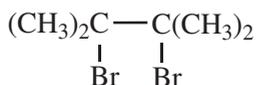
как невозможно образование общего электронного облака, охватывающего скелетные атомы. Использование π -модели предсказывает существование линейных молекул с сопряженными связями, в которых образование плоских циклических фрагментов с общим электронным облаком невозможно.



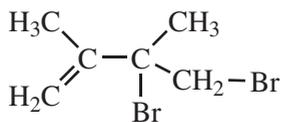
(I) 2,2-диметилбутанон-3



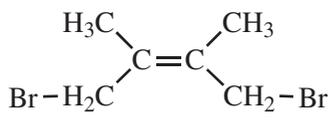
(III) 2,3-диметилбутен-2



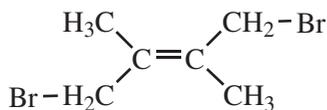
(V) 2,3-дибром-2,3-диметилбутан



(VII) (\pm) -1,2-дибром-2,3-диметилбутен-3



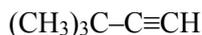
цис-1,4-дибром-2,3-диметилбутен-2



транс-1,4-дибром-2,3-диметилбутен-2



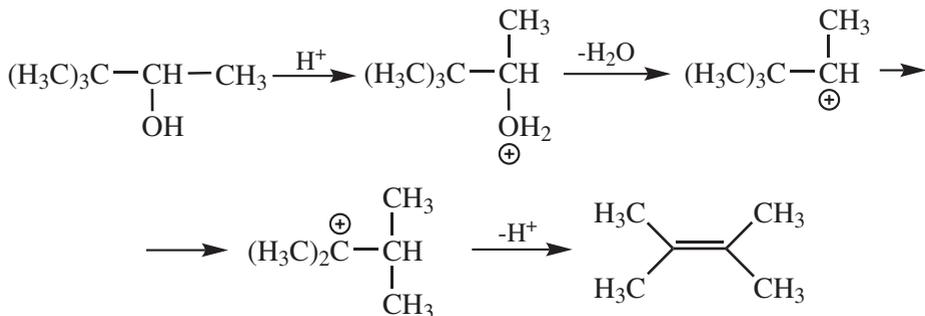
(VIII) (\pm) -1,2-дибром-3,3-диметилбутан



(IX) 3,3-диметилбутин-1

б) обычно используют алюмогидрид лития в эфире.

в) возможно образование двух оптических изомеров, но под действием алюмогидрида лития образуется рацемическая смесь:



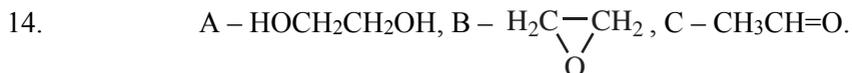
г)

Аммиак нейтрализует кислотные центры на поверхности оксида алюминия. В этих условиях образование катиона, который может претерпевать перегруппировку, не происходит, и меняется направление реакции.

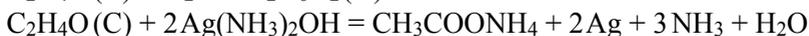
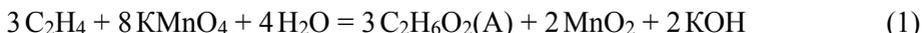
д) От (IV) обе молекулы НВг отщепляются легко, так как образуется сопряженный диен. От (VIII) отщепление первой молекулы НВг происходит достаточно легко, а отщепление второй молекулы затруднено, так как уход иона брома из винильного положения затруднен, а реализации механизма E2 мешает объемистая *трет*-бутильная группа.

Этанол необходим для растворения КОН.

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 (этандиала) $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$. Если проанализировать схему превращения этилена в подобной реакции

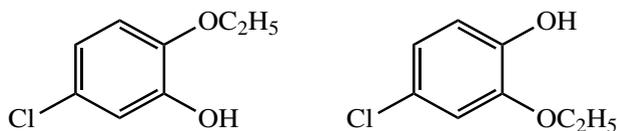


следует сделать вывод, что карбонильные группы образуются по месту разрыва двойной связи. Следовательно, углеводород Y был построен из

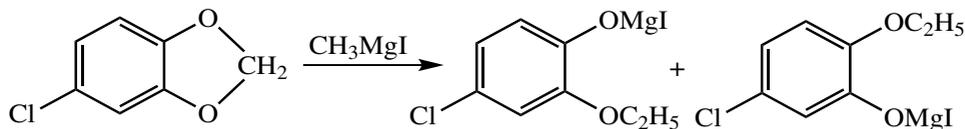
фрагментов $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$, связанных в цикл, и имел молекулярную формулу C_xH_x , или $(\text{CH})_x$. (В структуре исходного углеводорода не могло быть концевых групп $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $\text{RCH}=\text{}$ или $\text{R}_2\text{C}=\text{}$, которые после разрыва связей дали 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.

15. 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.

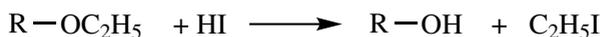
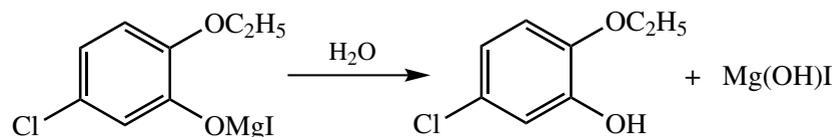
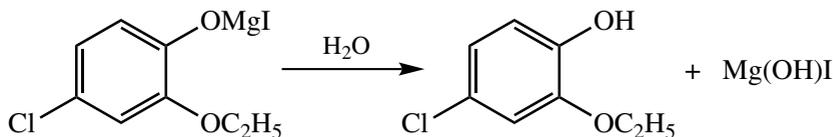
Единственный возможный вариант:



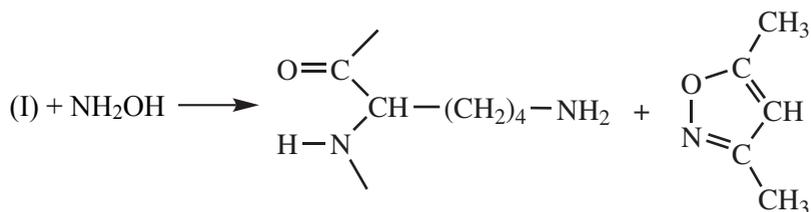
б) Они образуются при обработке водой смеси, полученной из хлорбензодиоксида и избытка реактива Гриньяра:



Уравнения соответствующих реакций:

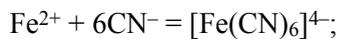


16. а) Структурные формулы аргинина и лизина:

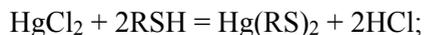


д) Разберем значение реагентов-модификаторов в химии белка на примере данных задачи. Обе модифицируемые аминокислоты в нейтральных растворах несут положительный заряд, в то время как продукты модификации не заряжены. Модификация боковых цепей аминокислот может служить инструментом при установлении структуры белков, при изучении активных центров ферментов и др., за счет изменения заряда или других химических свойств участков белковой молекулы, содержащих модифицируемые аминокислоты.

17. 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.

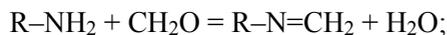


б) образование ковалентных связей с жизненно важными SH-группами некоторых белков. Противоядие – введение пострадавшему большего количества содержащего серу вещества, например, яичного белка.

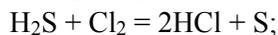
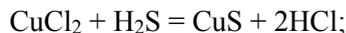


в) образование комплексов с железом, входящим в состав гемоглобина. Вентилировать легкие, пока комплексообразование железа с кислородом не будет преобладать над комплексообразованием с оксидом углерода.

г) образование оснований Щиффа с аминогруппами белковых молекул, нуклеиновых кислот и др. Противоядие – аммиачная вода.

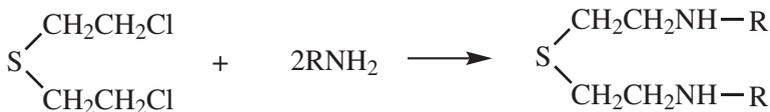


д) связывание ионов металлов (см. а) в виде нерастворимых сульфидов. Противоядие – например, раствор медного купороса или вдыхание окислителей – например, кислорода.

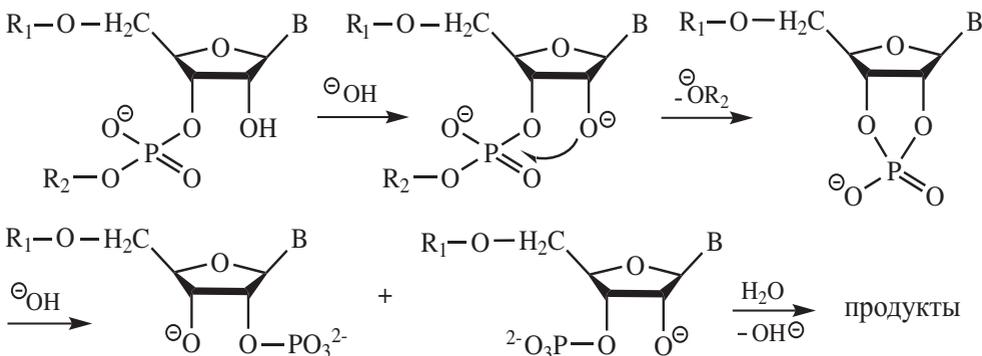


е) алкилирование аминогрупп биомолекул, с учетом бифункциональности молекулы иприта, приведет к образованию сшивок в структуре био-

молекул, например, могут образоваться поперечные сшивки в двойной цепи ДНК, что приведет пораженные клетки к гибели.



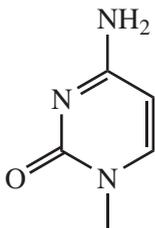
18. а) Так как среди продуктов гидролиза содержится вещество, несущее фосфатную группу в 2'-положении, 2'-гидроксил должен принимать участие в реакции. Объяснить равные количества продуктов гидролиза можно, если предположить образование промежуточного циклического диэфира фосфорной кислоты:



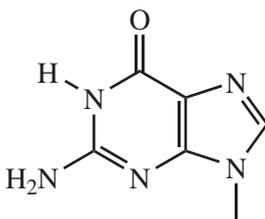
После полного гидролиза цепи образуется смесь (I) и (II).

б) ДНК не имеет 2'-ОН группы, выполняющей роль внутримолекулярного катализатора, поэтому щелочной гидролиз ДНК, в отличие от РНК, не протекает.

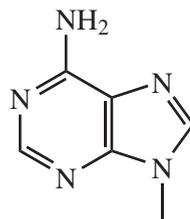
в) Под символом «В» (от английского слова «base» – «основание») скрываются остатки гетероциклических оснований:



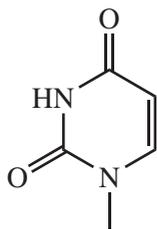
цитозин



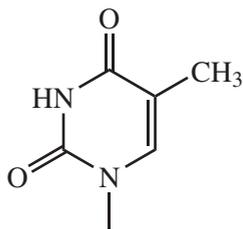
гуанин



аденин



урацил (в РНК)



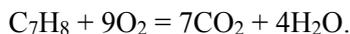
тимин (в ДНК)

В состав некоторых РНК входят и другие, так называемые «минорные» основания.

19. 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 с его в среднем урезанной (по сравнению с *ранешними* временами) эрудицией это уже отнюдь не утешительная задачка.

1) Обе реакции сгорания описываются одним и тем же молекулярным уравнением:



$$2) \quad Q_{(p-ции)} = 7 \cdot Q_{обр.}(CO_2) + 4 \cdot Q_{обр.}(H_2O) - Q_{обр.}(C_7H_8) = \\ = 7 \cdot 393,5 + 4 \cdot 285,8 - x = 3898 - Q_{обр.}(C_7H_8)$$

(по определению теплота образования O_2 равна 0).

Для норборнадиена

$$Q_{(p-ции)} = 39,8 \cdot M(C_7H_8) = 3662 \text{ кДж/моль},$$

откуда

$$Q_{обр.}(норб.) = 3898 - 3662 = 236 \text{ кДж/моль}.$$

Для квадрициклана

$$Q_{(p-ции)} = 41,9 \cdot M(C_7H_8) = 385,5 \text{ кДж/моль},$$

откуда

$$Q_{обр.}(квадриц.) = 3898 - 385,5 = 43 \text{ кДж/моль}.$$

3) Теплота реакции норборнадиен — квадрициклан равна

$$Q = Q_{обр.}(квадриц.) - Q_{обр.}(норб.) = 43 - 236 = -193 \text{ кДж/моль}.$$

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).

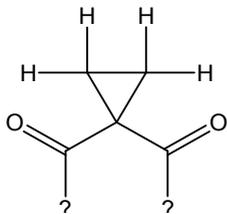
20. Реакция – «внутримолекулярная»; связь С–Сl должна разорваться прежде, чем образуется новая связь. Следовательно, существуют частицы R^+Cl^- , где ионы связаны тесно и не обмениваются с окружающими частицами (так называемые контактные ионные пары).

II. При рацемизации и сольволизе образуются частицы $R^+ \dots X^-$, 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 $[R^+ \dots OTs^-]$ останется прежней, но появляются еще и частицы $R^+ \dots ClO_4^-$.

21. 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:

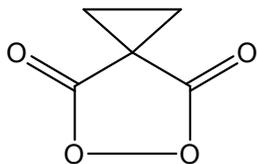
а) дибромэтан присоединился симметрично, так как продукт по определению симметричный. Присоединиться ему есть куда только на 2-С малонового эфира, и тогда фрагмент углеродной цепи выглядит так:



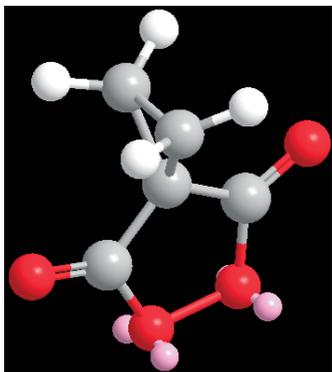
б) этильные фрагменты после гидролиза ушли из молекулы (иначе атомы водорода были бы разных типов).

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:

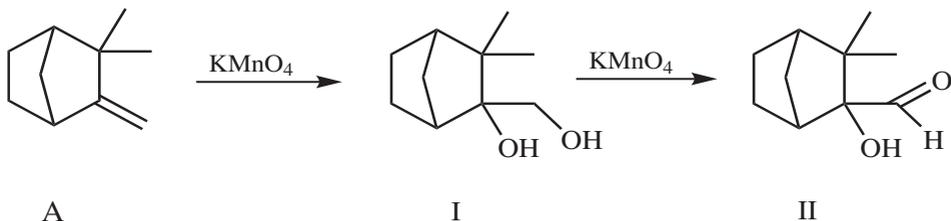


и все атомы водорода отстоят от атомов кислорода более-менее на одинаковом расстоянии.

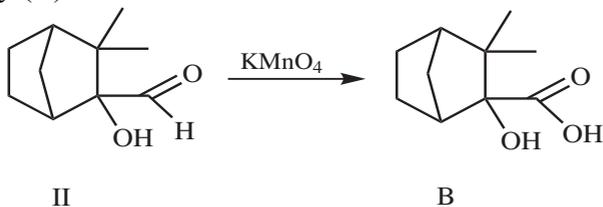
22. Так как окисление проводят перманганатом калия в нейтральной среде, то он восстанавливается до оксида марганца (IV) по такой полуреакции:



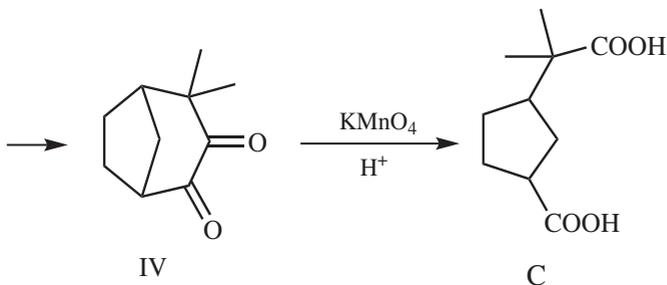
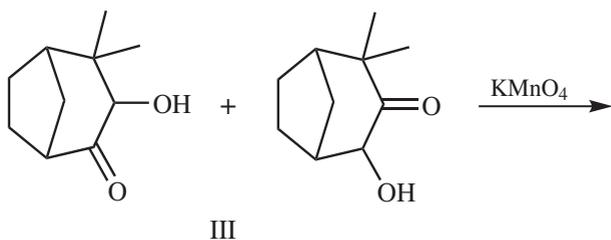
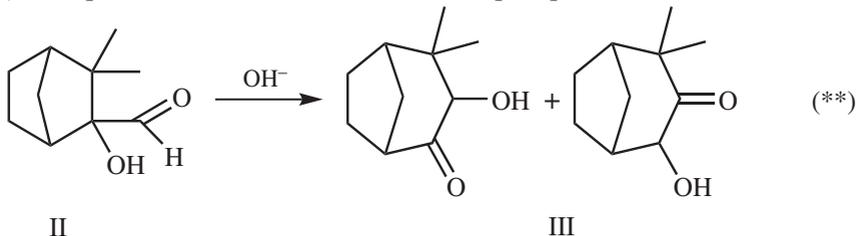
в результате которой среда становится заметно щелочной. В этих условиях на первой стадии образуется гликоль (I), а затем — альдегид (II):



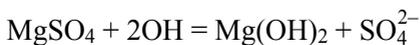
Далее альдегид (II) либо превращается под действием окислителя в кислоту (B):



либо в присутствии основания (OH^-) перегруппировывается в смесь кетолов (III), которые далее также окисляются – с раскрытием цикла:



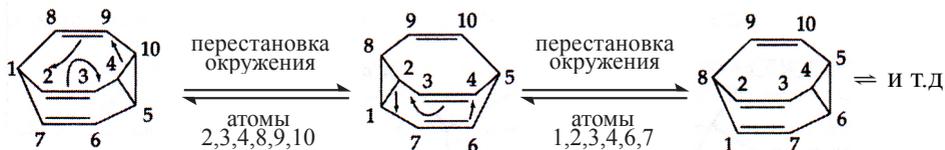
В присутствии MgSO_4 образующаяся в полуреакции (*) щелочь связывается с образованием нерастворимого осадка гидроксида магния;



в результате чего поддерживается нейтральная реакция среды, и перегруппировка (**) не протекает.

23. 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 $C_{10}H_{10}$ и (при охлаждении) с винильными, аллильными и циклопропановыми протонами строится однозначно:

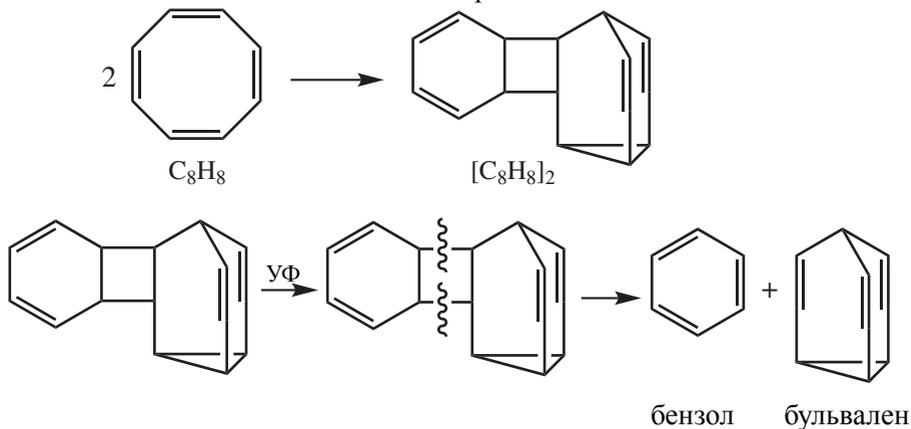


Булльвален

Эта молекула названа так, потому что она, перекатывая циклопропановый фрагмент вперед при непрерывающейся перегруппировке (перегруппировка Коупа), ведет себя как 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 °С эквивалентны в ПМР.

Структура всегда идентична самой себе: постоянно находится между $10^{1/3}$, 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 °С в 9,10-дигидронафталин:и его дегидрирование в нафталин.

24.

а) Мономеры А и В могут образовывать донорно-акцепторный комплекс:
 $A + B \rightleftharpoons (AB)$

Следует предположить, что реакционная способность комплекса выше, чем мономеров в отдельности. Рост цепи в этом случае – это полимеризация комплексов мономеров.

б) Кинетическая схема процесса:

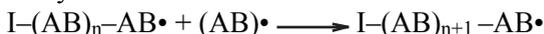
Инициирование (I – инициатор):



Рост цепи:



В общем случае



($I-(AB)_n-AB\cdot$ обозначим $R\cdot$ – радикал роста цепи).

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

$$[R\cdot] = \sqrt{\frac{K_1}{K_3}} [I_2]$$

Скорость полимеризации, равная скорости роста $V = K_2 \sqrt{\frac{K_1}{K_3}} [I_2] [AB]$

Трудно ожидать, что комплекс очень прочен, тогда $[A], [B] \gg [AB]$; При этом

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad \text{и далее } [AB] = K \cdot [A][B]$$

Окончательное кинетическое уравнение:

$$V = K_2 \sqrt{\frac{K_1}{K_3}} [I_2] \cdot K \cdot [AB]$$

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:

$$dv/dA = \text{const} \cdot (1 - ([A]/2)) = 0, \quad \text{откуда } [A] = 1/2, [A] = [B].$$

Таким образом, скорость максимальна при эквимолярном составе смеси.

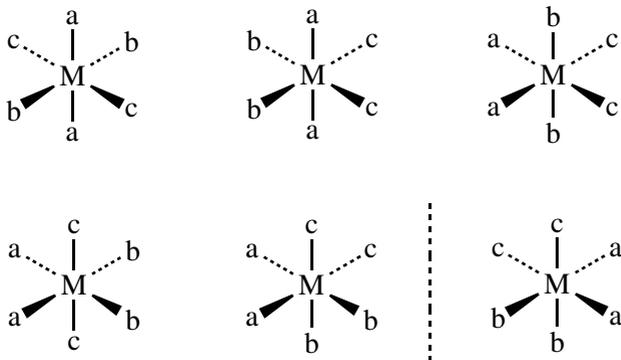
г) Скорость сополимеризации с повышением температуры может падать из-за уменьшения значения константы образования комплекса, которое может быть более резким, чем одновременный рост эффективной константы.

25.

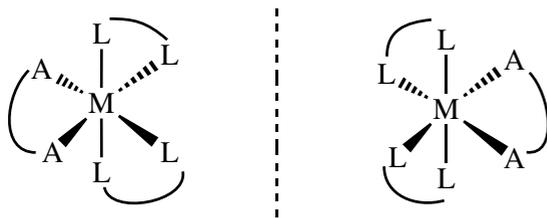
а) Необходимым условием возникновения хиральности является отсутствие в молекуле зеркально-поворотных осей. Рассмотрение вариантов показывает, что в октаэдрических комплексах, содержащих три и более одинаковых лигандов такие оси присутствуют. Хиральными могут быть только комплексы, содержащие не более двух лигандов одного типа – всего четыре варианта состава:



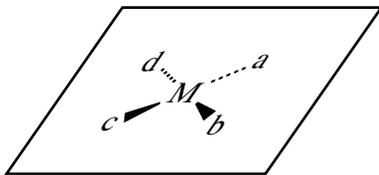
Простейший комплекс, $\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$, имеет 6 изомеров, в том числе одну энантиомерную пару:



б) Для возникновения энантиомерии достаточно двух бидентатных лигандов, так как это уже обеспечивает появление в молекуле спиральной структуры.

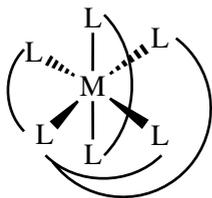


в) Такие комплексы обязательно содержат плоскость симметрии, совпадающую с плоскостью комплекса, следовательно, они всегда ахиральны.

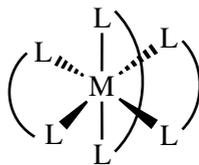


г) В этом случае возможна хиральность комплекса, если лиганды состоят из прохиральных молекул.

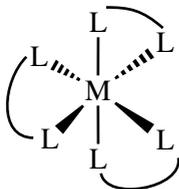
д) Возможны четыре изомера



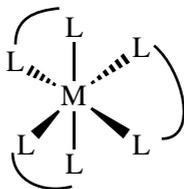
транс-, транс-



транс-, цис-

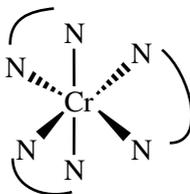
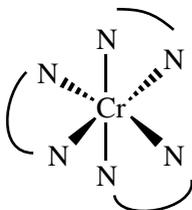


цис-, цис

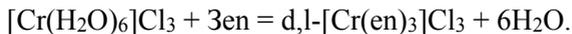


Два *цис-,цис-*изомера образуют энантиомерную пару.

е) В этилендиаминае 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-бромкамфорсульфоокислоты, то оно будет представлять пару диастереомеров, разделяемых по физическим свойствам, например, дробной кристаллизацией.⁸

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.

26. Общая формула α -аминокислот, входящих в состав белков и пептидов: $H_2N-CHR-COOH$.

При $pH=6,5$ 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 $pH=6,5$ будут ионизированы боковые группы у лизина ($R = -(CH_2)_4NH_3^+$) и глутаминовой кислоты ($R = -(CH_2)_2COO^-$) – $pK_a=10$ и 4 соответственно.

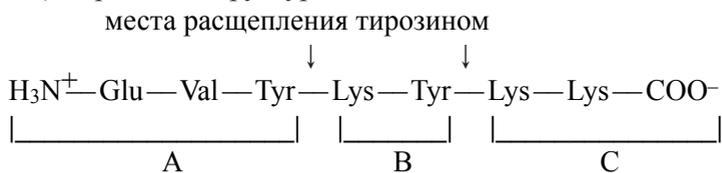
а) То, что при $pH=6,5$ общий заряд равен +2, означает, что число остатков лизина превышает число остатков глутаминовой кислоты на 2, то есть в пептиде содержатся 1 остаток глутаминовой кислот и 3 остатка лизина (2 и 4, 3 и 6 не подходят – не остается места для остальных аминокислот).

б) Так как химотрипсин расщепляет гептапептид на три фрагмента, в его составе должны быть два остатка тирозина ($R = para-CH_2-C_6H_4-OH$). 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 А заряжен отрицательно, поэтому в ее состав входит глутаминовая кислота и две нейтральные аминокислоты (общий заряд -1), причем О-кислота – тирозин, а оставшаяся – очевидно, валин. В и С заряжены положительно, но у В заряд больше. Поэтому в В два лизиновых остатка (общий заряд +2), а в С – один (общий заряд +1).

д,е) Первичная структура гептапептида :



ж) Заряженные группы могут помешать образованию α -спирали из-за электростатических взаимодействий, намного превышающих силу водородных связей, поддерживающих α -спираль. При $pH=6,5$ на пептиде имеются три положительных и один отрицательный заряд. При $pH=12$ аминогруппы лизина практически не ионизированы, но почти полностью ионизирован тирозин (имеющий фенольный гидроксил), общий заряд +3. Таким образом, вероятность образования α -спирали мала в обоих случаях (во втором случае вероятность чуть больше).