

— Sorosovskaya 1997

Пятый (заключительный) этап

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

IX класс

9.1. С твердым веществом X было сделано пять однотипных опытов. Навеску вещества помещали в фарфоровую лодочку, которую ставили в кварцевую трубку и прокачивали в токе различных газов. На выходе из трубки стоял поглотитель, заполненный некоторым веществом, и определялся состав газа, выходящего из поглотителя. Результаты приведены в таблице.

Газ на входе	Изменение массы вещества, %	Газ на выходе
N_2	-38,0	N_2
$N_2 + NH_3$	-51,8	$N_2 + NH_3$
O_2	-31,1	O_2
HCl	+ 9,5	—
HCl + Cl_2	-100	—

Задание

Определите вещество X и объясните результаты экспериментов.

9.2. Фторид азота может быть получен при взаимодействии аммиака с фтором, однако реакционную смесь следует сильно разбавлять азотом для предотвращения протекания побочных реакций, снижающих выход конечного продукта. При нагревании смеси фторида азота с углем получается еще один фторид с содержанием азота 26,9 %.

Задания

А. Какова структура молекулы фторида азота? Одинаков ли валентный угол в молекуле этого соединения и в молекуле аммиака? Дайте обоснованный ответ.

Б. Сравните полярность молекул аммиака и фторида азота. Какое из этих соединений кипит при более низкой температуре и почему?

В. Имеются ли различия во взаимодействии фторида азота и хлорида азота с водой? Какие именно? Приведите уравнения реакций.

Г. Напишите уравнения реакций получения фторида азота и одной из главных побочных реакций.

Д. Что представляет собой второй фторид азота? Приведите его формулу (учтите, что он диамагнитный) и изобразите структуру Льюиса.

Е. Рассчитайте плотность последнего соединения при $127^\circ C$ и давлении 570 мм рт.ст. и напишите уравнение реакции его синтеза.

9.3. В 1875 г. молодой французский ученый, исследуя спектр цинковой обманки, привезенной из Пьерфитта, обнаружил новую спектральную линию, принадлежащую новому элементу. Выделенный металл имел плотность $4,7 \text{ г/см}^3$, удельную теплоемкость $0,08 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, его хлорид содержал 60 % хлора. Спустя некоторое время первооткрыватель получил странное письмо, автор которого усомнился в правильности определения плотности металла — по его собственной, мало кому известной теории, плотность должна быть около 6 г/см^3 . Действительно, повторное, более тщательное исследование дало значение плотности $5,9 \text{ г/см}^3$.

Спустя 100 лет после этого профессор Московского педагогического института Б.Н.Иванов-Эмин, исследуя амфотерные свойства этого элемента, обнаружил, что его гидроксид способен растворяться в растворах гидроксида таллия(I). Образующееся при этом соединение содержит 68,19 % таллия, 18,68 % кислорода, 1,50 % водорода. При $110^\circ C$ соединение теряет 3 % массы, а при $650^\circ C$ общая убыль массы достигает 48,9 %.

Задания

А. Какой же элемент был открыт в 1875 г.? Учтите, что в соответствии с правилом Дюлонга — Пти его молярная теплоемкость примерно равна $6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.

Б. Назовите фамилии первооткрывателя и его корреспондента. На какую теорию ссылался автор письма?

1

В. В 1879 г. этот же ученый открыл еще один редкий элемент, дав ему имя по названию минерала, в котором он был обнаружен. Сам же минерал был назван в честь замечательного русского горного инженера. Назовите минерал, элемент и фамилию инженера.

Г. Установите состав продукта взаимодействия амфотерного гидроксида с гидроксидом таллия(I). Какова схема процесса его термического разложения? Предложите координационную формулу этого соединения, укажите симметрию ближайшего окружения центрального атома.

Д. Амфотерный гидроксид растворяют в растворе гидроксида таллия(I). Изобразите схематически на графике зависимость содержания неизвестного металла в растворе от концентрации гидроксида таллия(I). На этом же графике изобразите аналогичную кривую для растворения гидроксида алюминия в растворе гидроксида таллия(I). Поясните рисунок.

9.4. Оксид металла массой 3,299 г при интенсивном охлаждении (-80°C) обработали азотным ангидридом, одновременно пропуская озон. При последующем нагревании в вакууме до 40°C подвергли возгонке 0,933 г бесцветного кристаллического вещества, являющегося нитратом, со степенью окисления металла, отличающейся от исходной в оксиде на единицу. Выход нитрата составил 12% от теоретически возможного.

Небольшое количество полученного нитрата с целью изучения процесса термического разложения нагрели на воздухе до 100°C . При этом получили продукт светло-зеленого цвета, а при пропускании выделившихся при этом газов через крепкий раствор щелочи объем газовой смеси уменьшился на $2/3$.

При дальнейшем нагревании, вплоть до 350°C , светло-зеленый порошок непрерывно терял массу. На одной из промежуточных стадий часть продукта растворили в воде. Прозрачный раствор разделили на две равные части. Одну часть обработали щелочью и прокипятили со сплавом Дебарда (Al, Cu, Zn), выделившийся при этом аммиак раство-

рили в 100 мл 0,1 М HCl. Избыток кислоты нейтрализовали 35 мл 0,2 М KOH. Прилив 12 мл 0,01 М раствора перманганата калия в кислой среде ко второй части раствора, обнаружили, что произошла реакция.

Окончательный продукт термического разложения является смешанным оксидом, содержащим суммарно 82,77% металла в двух степенях окисления.

Задания

А. Ответьте, о химии какого элемента идет речь в задаче.

Б. Приведите схему процесса термического разложения исходного нитрата, напишите уравнения всех реакций.

В. Установите состав всех соединений, упомянутых в задаче.

9.5. Два твердых вещества, взаимодействуя друг с другом, образуют смесь двух газов плотностью по воздуху 4,21. После пропускания газовой смеси через воду объем смеси уменьшился на $1/3$, а плотность возросла на 7,42%.

Задания

А. Определите, какие газы образовались в результате взаимодействия твердых веществ.

Б. Предположите, какие вещества могут находиться в растворе после пропускания газовой смеси.

В. Напишите уравнения всех описанных реакций.

9.6. При действии 50%-ного раствора серной кислоты на насыщенный водный раствор роданида аммония NH_4CNS образуется газ X плотностью по воздуху 2,07 ($t_{\text{пл}} = -50^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -139^{\circ}\text{C}$). Влажный газ быстро гидролизуется, образуя смесь газообразных продуктов, плотность которой в 1,54 раза меньше плотности газа X. При нагревании X до 300°C образуются газ, плотность которого в 2,14 раз меньше плотности X, и простое вещество. Смесь газа X с воздухом взрывоопасна, если концентрация X в пределах 11,9—28 объемных процентов.

Задания

А. Определите состав X.

Б. Напишите уравнения получения и гидролиза X.

В. Напишите уравнение реакции, происходящей при взрыве X с воздухом.

Г. Какими веществами может быть загрязнен X при получении? Предложите способы очистки X от примесей (в форме уравнений химических реакций).

X класс

10.1. На соль серебра, содержащую 80,6 % серебра и 10,4 % азота (по массе), подействовали бромом. При этом выделился газ, относительная плотность которого по воздуху равна 1,8. Этот газ пропустили через 5 %-ный раствор горячей серной кислоты. При охлаждении раствора образовались бесцветные кристаллы вещества, раствор которого имеет кислую среду. Навеску полученных кристаллов массой 0,02 г растворили в 5 мл 10 %-ной серной кислоты и добавили 5 мл воды. Эту смесь оттитровали 0,0055 М раствором перманганата калия (до появления бледно-розовой окраски). Анализ повторили три раза. На титрование было израсходовано в среднем 11,54 мл титранта.

Задания

А. Определите формулу соли серебра.
Б. Напишите уравнения описанных реакций.

В. Определите формулу выпавшего кристаллического вещества.

Г. Напишите уравнения реакций выделившегося газа со щелочью, водородом, бромом.

10.2. При действии фтора на иодид палладия(II) образуются только два продукта: черный порошок А и бесцветные кристаллы В, легко возгорающиеся при атмосферном давлении и температуре 5 °С. Бесцветные кристаллы — сильный фторирующий агент. При действии его на стехиометрическое количество SiO₂ на холоду образуются вещества С и D, причем масса конденсированной фазы уменьшается на 17,93 %. Черный порошок А при обменной реакции с сильными кислотами дает два ряда солей, а при действии водного раствора гид-

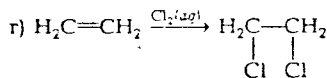
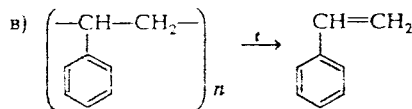
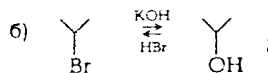
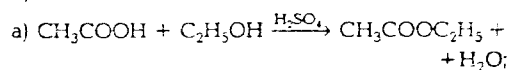
роксида натрия образует темный осадок Е, содержащий 0,72 % водорода и 23 % кислорода. При нагревании (350 °С) вещества Е массой 1,013 г в литровом герметически закрытом сосуде с воздухом образуется твердое вещество F, а давление в сосуде составляет 259,5 кПа.

Задания

А. Установите формулы всех указанных в условии веществ А — F и напишите уравнения упомянутых реакций.

Б. Нарисуйте пространственное строение молекулы бесцветных кристаллов.

10.3. Укажите, какие побочные процессы могут протекать при проведении следующих реакций (если они возможны):



Напишите уравнения (схемы) соответствующих реакций.

10.4. Плотность паров по водороду жидкости А равна 20,5, она устойчива к длительному нагреванию и способна гореть на воздухе коптящим пламенем. Под действием алюмогидрида лития А превращается в газообразное вещество Б плотностью по водороду 22,5. Не более чем в три стадии из А можно получить газы В (D_{r12} = 15,5), Г (22) и Д (14). В одну стадию из А можно получить твердое, растворимое в воде вещество Е с молекулярной массой 53,5.

Задания

А. Расшифруйте вещества под буквами А — Е.

Б. Напишите схемы всех превращений с указанием используемых реагентов. (Агрегатные состояния веществ приведены для 20 °С.)

10.5. Вещество А представляет собой ядовитый желтый газ плотностью по водороду 21. Один из способов его получения сводится к реакции хлороформа с гидразином в присутствии гидроксида калия. При фотолизе А образуется нейтральная реакционноспособная частица Б. Частица Б существует в двух различных формах. В одной форме, называемой синглетной, два внешних электрона спарены. В другой, триплетной, форме они не спарены. Эта форма представляет собой бирадикал. При фотолизе образуется более реакционноспособная синглетная форма, которая самопроизвольно переходит в более устойчивую триплетную.

Задания

А. Приведите молекулярную формулу А. Назовите вещество А. Напишите уравнение образования А. Представьте А как резонансный гибрид нескольких структур.

Б. Что представляет собой Б? Приведите его название, молекулярную формулу и название класса, к которому он относится.

В. Требуется изучить различия в реакциях синглетной и триплетной форм с алкенами. Объясните, в каком случае фотолиз смеси вещества А с алкеном нужно проводить в растворе, а в каком — в газовой фазе при низких давлениях реагентов и в присутствии инертного газа.

Г. При изучении реакции Б с алкенами выяснили, что синглетная форма присоединяется стереоспецифично, а триплетная — нестереоспецифично. Так, реакция триплетной формы с *цис*- или *транс*-алкеном приводит в обоих случаях к смеси *цис*- и *транс*-циклопропанового производного. Синглетная же форма образует *цис*-производное из *цис*-алкена и *транс*-производное из *транс*-алкена. Объясните происходящие явления, приведите механизмы протекающих процессов. Напишите схему химической реакции получения *транс*-1,2-диметилциклопропана и укажите условия ее проведения.

Д. Подумайте, какие побочные процессы могут мешать получению желаемого продукта в реакции присоединения.

XI класс

11.1. Условие см. в заданиях для X класса.

11.2. Условие см. в заданиях для X класса.

11.3. Перед вами справочная таблица:

Вещество	Теплота сгорания, кДж/моль	Энтальпия, Дж/(моль·град)
C (тв.)	393,5	—
H ₂ (г.)	285,8	—
H ₂ O (ж.)	—	70,0
C ₂ H ₅ OH (ж.)	1366,8	160,7
CH ₃ COOC ₂ H ₅ (ж.)	2247,7	259
CH ₃ COOH (ж.)	873,7	159,8

Задания

А. Вычислите теплоты образования (энтальпии образования) органических соединений.

Б. Установите, является ли реакция этерификации экзо- или эндотермической.

В. Вычислите константу равновесия реакции этерификации для этилацетата.

Г. Вычислите возможное содержание этилацетата в равновесной смеси, которая может быть получена при взаимодействии 100 мл 96 %-ного этанола ($\rho = 0,80$ г/мл) и 200 мл 80 %-ной уксусной кислоты ($\rho = 1,07$ г/мл). Все термодинамические характеристики приведены для стандартных условий (25 °С).

11.4. Органическое соединение А представляет собой летучую жидкость ($t_{\text{кип}} = 37$ °С, $p = 16$ мм рт. ст.) с резким неприятным запахом, пары которой примерно в 4 раза тяжелее воздуха. При сжигании 52,8 г вещества А в избытке кислорода образуются не имеющий запаха газ и 64,32 г водного раствора некоторой кислоты с массовой долей кислоты 73,13 %. Для полной нейтрализации кислоты требуется 720 мл 2 М раствора гидроксида калия. Если полученный газ пропустить через баритовую воду, то выделится 548,45 г белого кристаллического осадка. Чтобы получить еще 16,91 г того же осадка, полученный осадок необходимо отфильтровать, а фильтрат прокипятить.

4

Задания

А. Определите вещество А, напишите уравнения описанных реакций.

Б. Подумайте, какое из хорошо известных по школьной программе веществ вы можете предложить в качестве ближайшего аналога соединения А.

В. Сравните: а) пространственное строение молекул соединения А и его аналога; б) распределение электронной плотности в этих молекулах; в) реакционную способность соединения А и его аналога в реакциях бромирования и нитрования.

11.5. Соединение А состава C_4H_8O реагирует с водным раствором перманганата калия, бромной водой и газообразным бромоводородом, образуя соединения Б, В, Г. При нагревании Б, В, Г с водой во всех трех реакциях обра-

зуется органическое соединение Д. При этом в двух водных растворах содержится вещество Е, а в третьем — вещество Ж, одно из веществ (Е или Ж) при взаимодействии с Д в присутствии кислоты образует соединения Х и У состава $C_4H_{10}O_2$ и $C_4H_{14}O_2$.

Задания

А. Напишите структурные формулы всех устойчивых ациклических соединений состава C_6H_8O .

Б. Выберите из этих изомеров формулы тех соединений, которые будут реагировать со всеми тремя названными реагентами.

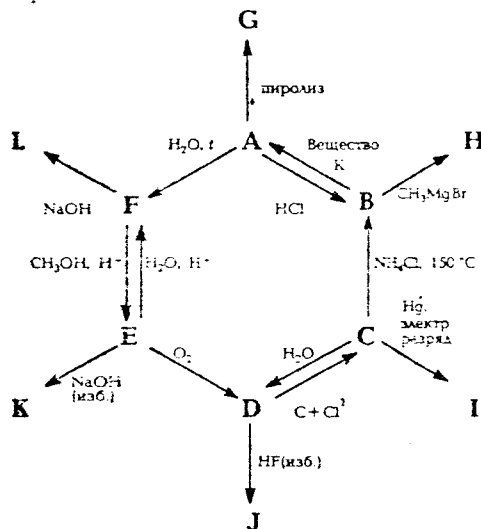
В. Установите структурную формулу вещества А.

Г. Напишите схемы описанных в задании превращений.

Д. Предложите несколько способов получения вещества А.

ЗАДАЧИ ПО ВЫБОРУ

1. Ниже на схеме приведены некоторые превращения соединений А — Л, содержащих один и тот же элемент.



Отметим, что А — жидкость, J — сильная одноосновная кислота, G — белое твердое вещество, в одной из модификаций — ну очень твердое, L — соль, получающаяся при кристаллизации в определенных условиях. Геометриче-

ское строение аниона этой соли можно представить как комбинацию двух кислородных тетраэдров и двух кислородных треугольников с общими вершинами. Атом неизвестного элемента находится в центрах этих полиэдров. Г — жидкость, это соединение было получено первым в серии подобных веществ с интереснейшими строением и свойствами.

Задания

А. Расшифруйте соединения, обозначенные буквами А — Л.

Б. Определите элемент, входящий в состав веществ А — Л.

В. Напишите уравнения реакций, соответствующие превращениям В в А, А в Е, D в J.

Г. Нарисуйте строение продукта присоединения вещества I к циклогексену.

Д. Изобразите геометрическое строение аниона соли L. Учтите, что соль кристаллизуется в виде кристаллогидрата.

Е. Если знаете, приведите технические названия, используемые для G.

2. При исследовании кинетики кислотного гидролиза иона сульфито-пен-

5

таамминкобальта(III) получены следующие результаты:

№ п/п	[Co ²⁺], моль/л	pH	Начальная скорость v, моль/л·с
1	0,100	2	$2 \cdot 10^{-3}$
2	0,200	2	$4 \cdot 10^{-3}$
3	0,200	3	$4 \cdot 10^{-4}$

При проведении реакции в меченой воде H₂¹⁸O оказалось, что в конечном продукте изотоп ¹⁸O отсутствует.

Задания

А. Определите порядок реакции по обоим веществам и напишите кинетическое уравнение реакции.

Б. Вычислите константу скорости реакции.

В. Предложите механизм реакции и укажите лимитирующую стадию.

3. Навеску 2,000 г гексагалогеноиридата(IV) натрия подвергли длительному кипячению с избытком подкисленного раствора нитрата серебра. Выпавший осадок отфильтровали, осторожно высушили и взвесили. Его масса составила 2,615 г.

Задания

А. Определите структуру исходного соединения, если известно, что оно существует в виде двух оптических изомеров, а в спектрах ЯМР на ядрах соответствующих галогенов наблюдаются два пика.

Б. Предложите способ синтеза данного соединения из гидратированного оксида иридия(IV).

В. Приведите структуры веществ, образующихся при взаимодействии этого соединения с эквимолярным количеством аммиака; с двукратным избытком аммиака.

4. В большинстве учебников утверждается, что соли в водных растворах нацело диссоциируют на ионы. Вам предстоит, рассчитав концентрации всех частиц в насыщенном растворе хлорида свинца, подтвердить или опровергнуть это утверждение.

Растворимость хлорида свинца 11,16 г/л. Последовательные константы образования хлоридных комплексов

свинца составляют: $K_1 = 41,7$; $K_2 = 6,62$; $K_3 = 0,40$; $K_4 = 0,09$. Гидролизом ионов свинца пренебречь.

5. На упаковке импортного продукта (пицца с грибами) написано:

Aufbewahrung zu Hause:

Im Kühlschrank (0 °C) 1 Tag
 Fach oder Eiswurfelfach (-6 °C) 1 Woche
 Fach (-12 °C) 2 Wochen
 Fach oder Tiefkühltruhe (-18 °C) 9 Monate

Storage: Refrigerator (0 °C)

Freezer (-6 °C) 1 day
 Freezer (-12 °C) 1 week
 Freezer (-18 °C) 2 weeks
 Freezer (-18 °C) 9 months

Conservation:

au réfrigérateur (0 °C) 1 jour
 compartiment à glace (-6 °C) 1 semaine
 congélateur (-12 °C) 2 semaines
 congélateur (-18 °C) 9 mois

Задания

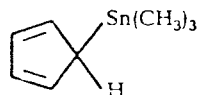
А. Найдите ошибку в текстах и исправьте ее (решение и ответ лучше давать на русском языке).

Б. Определите, при какой температуре следует хранить продукт в течение 4 месяцев.

Примечание: считайте, что скорость порчи продуктов подчиняется обычным кинетическим закономерностям, в том числе закону Аррениуса (скорость реакции пропорциональна $e^{-E/RT} = 10^{-E/2,3 RT}$, где E — энергия активации, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура).

6. Когда аспирант Вася пришел в лабораторию, шеф плакал. На столе лежала запаянная ампула с веществом А, полученным недавно аспиранткой Ксюшей.

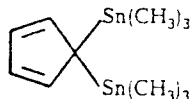
Вася знал, что данные дифракции электронов в газовой фазе свидетельствовали о такой структуре вещества А:



Спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) вещества А состоял из двух одиночных сигналов с соотношением интенсивностей 5 : 9.

6

Ксюша рассказала, что при действии на вещество **A** триметилстаннилла лития $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$ она получила вещество **B**, дающее в спектре ПМР три сигнала с интенсивностями 1 : 1 : 9, со структурой (по данным газовой электронграфии):



Шеф вытер скупую мужскую слезу и сказал проникновенно:

— Объясни-ка, Васенька, почему так прост спектр ПМР вещества **A**, а спектр вещества **B** чуть-чуть сложнее?

Вася, не моргнув глазом, тут же выпалил интуитивную гипотезу. Шеф устало погладил верного Пентиума по лоснящейся клавиатуре и очень серьезно сказал:

— Уж больно ты, Василий, умен. Иди и экспериментально проверь свою гипотезу.

Какую догадку высказал Вася и как он проверит ее правильность?

7. Каждая связь в молекуле химического вещества может быть охарактеризована своим дипольным моментом, который является вектором. Его абсолютная величина равна произведению длины рассматриваемой связи на абсолютную величину заряда на связанных атомах, а направление отвечает движению от положительно заряженного партнера к отрицательному. Дипольный момент молекулы является векторной суммой дипольных моментов всех входящих в ее состав частей.

Задания

A. Предполагая в грубом приближении, что дипольные моменты связей C—H и C—C равны нулю, а дипольный момент связи C—Cl равен по абсолютному значению x , оцените: а) дипольный момент молекулы дихлорметана, а также 1,2-, 1,3- и 1,4-дихлорбензолов; б) дипольный момент молекулы 1,2-дихлорэтана.

B. Выскажите предположения о дипольном моменте молекулы 1,4-дигидроксibenзола, зная, что дипольный момент молекулы метанола равен прибли-

зительно дипольному моменту хлорметана.

8. Бесцветная жидкость **A** ($t_{\text{кип}}=143^\circ\text{C}$) представляет собой производное бензола, в состав молекулы которого входят C , H , S и один из галогенов. При окислении в мягких условиях вещество **A** переходит в белое твердое вещество **B**, которое при дальнейшем окислении в более жестких условиях образует продукт **B**. Если в раствор соединения **B** в инертном растворителе пропустить избыток хлора, то образуется соединение **Г** (оранжевая жидкость), легко реагирующее с натриевой солью вещества **A** с образованием соединения **В** и пищевого продукта **Д**. Продуктами взаимодействия соединения **Г** с этилатом натрия в мольном соотношении 1 : 1 являются вещества **Д** и **Е**. Соединение **Е** легко перегруппировывается в свой изомер **Ж**. Окисление вещества **Ж** перманганатом калия при нагревании приводит к соединению **З**, содержащему те же элементы, что и соединение **A**, а также кислород.

Известно, что: а) отношение массовых долей C и S в соединениях **A**, **B**, **B**, **Г** одинаково и равно 9:4; б) отношение массовых долей C , S и O в соединении **З** равно 3:1:1; в) если предположить, что каждая стадия описанных превращений протекает количественно, то из 10 г вещества **A** может быть получено 13 г вещества **З**.

Задания

A. Определите вещества **A—З**, приведите их названия и напишите уравнения всех реакций.

B. Какие физические и химические свойства, по вашему мнению, следует ожидать от вещества **A**? Приведите возможные уравнения реакций. Проведите сопоставление с аналогичным веществом, в котором атомы галогена заменены на водород.

9. Раствор бензола в четыреххлористом углероде был обработан безводным хлоридом алюминия. После окончания реакции реакционная смесь была разложена тремя способами:

1) отгонкой жидких компонентов под

7

вакуумом и кристаллизацией полученного остатка:

2) разложением реакционной массы водой, отгонкой органического растворителя, фильтрованием и кристаллизацией полученного остатка;

3) разложением реакционной массы безводным эфиром, затем водой и выделением продукта, как указано в случае 2.

Анализ продуктов реакции проведен методом тонкослойной хроматографии на пластинках силикагеля. Поскольку все продукты бесцветны, для обнаружения веществ пластинка силикагеля была облучена УФ-светом, а затем помещена в камеру, заполненную парами трифторуксусной кислоты. Оказалось, что во всех трех случаях основными продуктами реакции были различные вещества: в первом случае главным продуктом было вещество А, во втором — вещество Б, в третьем — вещество В. При проявлении все три вещества видны в виде желтых пятен, различающихся коэффициентом распределения R_f (R_f — отношение расстояния, пройденного на пластинке веществом, к расстоянию, пройденному растворителем, причем R_f веществ А и В достаточно близки, а R_f вещества В значительно меньше. При обработке пластинки с веществами только парами трифторуксусной кислоты проявляются только вещества А и Б в виде желтых пятен, а вещество В не дает окрашенного пятна.

Молекулярные массы веществ А, Б и В составляют соответственно: 278,78; 260,34; 244,34.

Задания

А. Напишите структурные формулы веществ А, Б и В и назовите их.

Б. Напишите уравнения реакций образования А, Б и В.

В. Объясните, почему образование А, Б и В зависит только от условий разложения реакционной массы.

Г. Объясните, почему вещества А и Б проявляются парами кислоты, а вещество В нет.

Д. Предположите механизм образования окраски при проявлении вещества В (облучение УФ-светом, а затем обработка парами кислоты).

10. Начинающий экспериментатор исследовал взаимодействие трех простых веществ А, В и С между собой, мало задумываясь над условиями проведения опытов. Пропуская газ А над расплавленным веществом В, он получил жидкость Х. Нагревание ее с азотной кислотой привело к образованию однородного раствора, из которого действием нитрата бария получено 2,78 г белого осадка М, а действием нитрата серебра было выделено 2,33 г белого осадка N.

При нагревании вещества С в запаянном сосуде, заполненном газом А, он получил твердый образец Y, полностью растворимый в воде. Из полученного раствора действием нитрата серебра он получил 3,87 г осадка N, а действием щелочи на воздухе выделил коричневый осадок Q. Прокаливание осадка Q дало 0,8 г коричнево-красного оксида R, содержащего 30 % кислорода.

При нагревании смеси веществ В и С экспериментатор получил твердый продукт Z, из которого после кипячения с азотной кислотой, последовательного действия растворами нитрата бария и щелочи и прокаливания было получено 2,68 г белого осадка М и 0,8 г оксида R.

Задания

А. Назовите простые вещества А, В, С и выделенные при анализе твердые вещества М, N, Q и R.

Б. Определите качественный и количественный состав продуктов превращения X, Y и Z.

В. Дайте мотивированное объяснение количественных результатов, полученных незадачливым экспериментатором.

Г. Найдите ошибки, которые допустил экспериментатор в постановке опытов.

11. Поможем Самаре!

Ознакомьтесь со следующими сведениями, которые, возможно, вам понадобятся для решения задачи.

По оценкам курс доллара на ММВБ к Дню труда 1 мая 1996 г. достигнет 5000 руб.

К этому же дню полмиллиона трудящихся Самары будут испытывать за-



труднения из-за несвоевременной выплаты заработной платы или же из-за недостаточного ее уровня.

В только что опубликованном каталоге 1996 г. американской фирмы ICN, специализирующейся на выпуске биомедицинских препаратов, указано, что цена меченого углеродом-14 *L*-фенилаланина составляет \$218 за 50 мкКи, а средняя удельная активность препарата равна 450 мКи/ммоль.

Примечание: 1 Ки (кюри) — единица радиоактивности, соответствующая активности 1.022 г чистого радия. Период полураспада радия-226 — 1617 лет, углерода-14 — 5730 лет.

Задания

А. Определите, сколько в среднем нуклидов ^{14}C содержится в одной мо-

лекуле меченого фенилаланина и каков процент его изотопного обогащения.

Б. Вы решили синтезировать меченый фенилаланин (с тем же обогащением), получить лицензию на вывоз за рубеж, продать его там, а вырученные деньги использовать для ежемесячной выплаты зарплаты в размере 500 тыс. рублей 500 000 трудящихся Самары в течение 10 лет. Рассчитайте, сколько для этого нужно синтезировать препарата и сколько грузовых автомобилей КамАЗ грузоподъемностью 10 т понадобится вам для его вывоза.

В. Определите точное расположение метки в препарате *m*-метилфенилаланина (2-амино-3-(3-толил)пропановой кислоты), каждая молекула которого содержит только один атом ^{14}C в строго определенном положении.

РЕШЕНИЯ ОБЯЗАТЕЛЬНЫХ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

IX класс

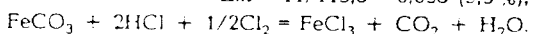
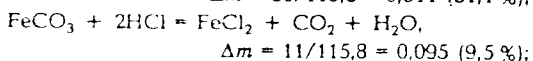
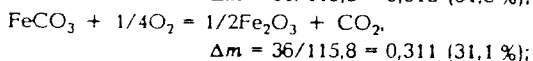
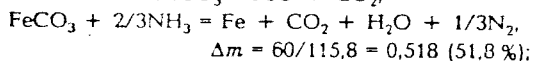
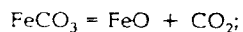
Задача 9.1

Согласно данным задачи вещество **X** взаимодействует с хлороводородом. Этому условию соответствуют оксиды металлов, карбонаты, сульфиты металлов и т.п., а также некоторые окислители. Поскольку **X** взаимодействует с кислородом, маловероятно, что это будет окислитель, окисляющий HCl. Уменьшение массы в инертной атмосфере (азот) в условиях, когда можно работать с кварцевым стеклом, а также уменьшение массы при взаимодействии с кислородом указывают на то, что исходное вещество — карбонат (в случае оксида и сульфита происходило бы увеличение массы в токе кислорода вследствие окисления соответственно до высшего оксида или до сульфата). Таким образом, предполагаемая формула вещества **X** — $\text{Me}(\text{CO}_3)_n$.

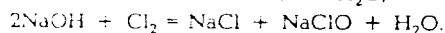
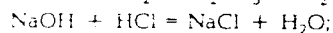
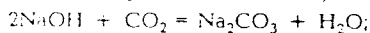
Согласно уравнению реакции $\text{Me}(\text{CO}_3)_n = \text{MeO}_n + n\text{CO}_2$ запишем выражение: $44 \cdot n / (M(\text{Me}) + 60 \cdot n) = 0,38$, где $M(\text{Me})$ — молярная масса металла Me. Тогда $M(\text{Me}) = 55,8$.

<i>n</i>	0,5	1	1,5	2
<i>M</i> (Me)	27,9	55,8	83,7	111,6

Искомый металл — железо. Вещество **X** — карбонат железа FeCO_3 (сидерит).



Трихлорид железа — легколетучее вещество. Отсутствие на выходе из поглотителя кислотных газов, хлора и FeCl_3 можно объяснить тем, что в качестве поглотителя использована щелочь в смеси с каким-либо поглотителем воды (например, хлоридом кальция).



Автор М.Ю. Скрипкин

Задача 9.2

А. Структура молекул NF_3 и NH_3 одинакова — пирамида с одной неподеленной электронной парой:



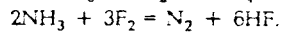
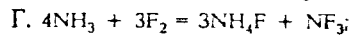
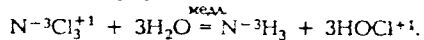
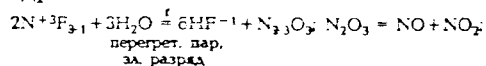
Валентный угол в NH_3 больше, чем в NF_3 (107° и 102°). Взаимное отталкивание электронных пар связей N—F меньше, чем N—H. Это связано с уменьшением объема связывающей

9

электронной пары в случае N—F (больше электроотрицательность фтора).

Б. Полярность молекулы аммиака больше, так как направление дипольного момента всех N—H связей совпадает с направлением дипольного момента несвязывающей электронной пары. В случае NF₃ ситуация иная — моменты связей N—F и электронной пары направлены в противоположные стороны и при сложении они значительно компенсируют друг друга. При более низкой температуре кипит малополярный фторид азота (*t*_{кип}(NH₃) = -33 °С, *t*_{кип}(NF₃) = -129 °С).

В. Различная степень окисления азота в этих соединениях обуславливает различный характер протекания реакции гидролиза:

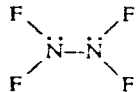


Д. Запишем выражение:

$$w(\text{N}) = M(\text{N})/M(\text{NF}_3); 0,269 = 14/(14 + 19x)$$

тогда $x = 2$. Получаем NF₂, а димер N₂F₄ (диамагнитность).

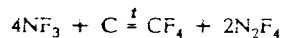
Структура Льюиса:



Е. $\rho = p \cdot M/(R \cdot T); 570 \text{ мм рт. ст.} = 75,975 \text{ кПа};$
 $\rho = (75,975 \text{ кПа} \cdot 104 \text{ г/моль}):$

$$:(8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot (127 + 273)\text{К}) = 2,38 \text{ г/л}$$

Уравнение реакции синтеза:



Автор Ю.Н. Медведев

Задача 9.3

А. Определим молярную массу элемента: $C_m = M \cdot c = 6$, $M = 6/0,08 = 75 \text{ (г/моль)}$, где C_m — молярная и c — удельная теплоемкость.

Ga? Ge? As?

Молярная масса эквивалента равна $(40 \cdot 35,5)/60 = 23,7 \text{ (г/моль)}$. Валентность равна $75/23,7 = 3,16 \approx 3$, тогда $M = 23,7 \cdot 3 = 71,1 \text{ (г/моль)}$. Это галлий (современное значение $M = 69,72 \text{ г/моль}$).

Б. Первооткрыватель — Л. де Буабран, его корреспондент — Д.И. Менделеев, опирающийся на только что открытый им периодический закон и ле-

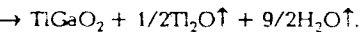
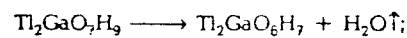
риодическую систему элементов (1869).

В. Самарскит, самарий, В.Е. Самарский.

Г. $\text{Ti:Ga:O:H} = 68,19/204,4 : 11,63/69,7 : 18,68/16 : 1,5/1 = 0,333 : 0,167 : 1,167 : 1,5 = 2 : 1 : 7 : 9$. Брутто-формула $\text{Ti}_2\text{GaO}_7\text{H}_9$, $M = 599,5 \text{ г/моль}$.

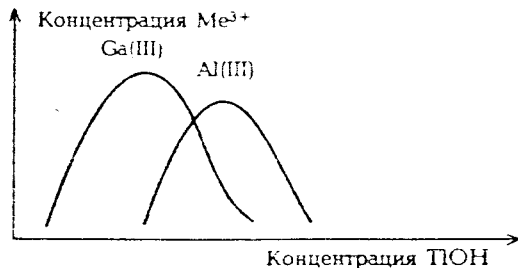
При 110 °С удаление воды, убыль массы 18 г ($599,5 \cdot 0,03$), что отвечает потере 1 молекулы воды.

При 650 °С удаление всей воды: $\text{Ti}_2\text{GaO}_7\text{H}_9 \rightarrow 9/2\text{H}_2\text{O}\uparrow$, однако, это дает убыль только 81 г ($9/2 \cdot 18$). Что еще удаляется? Конечный продукт, скорее всего, оксогаллат состава TiGaO_2 (по аналогии с KAlO_2). Тогда кроме воды удаляется еще 0,5 моль Ti_2O — это даст еще 212,4 г ($0,5 \cdot 424,8$) потери. Суммарно 293,4 г, или 48,9%, что отвечает условию. Процесс термического разложения:



Эти результаты наводят на мысль, что одна молекула воды связана наименее прочно, являясь кристаллизационной: $\text{Ti}_2\text{GaO}_6\text{H}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Скорее всего, весь галлий — во внутренней сфере, титий — в наружной сфере гидроксокомплекса: $\text{Ti}_2[\text{GaO}_6\text{H}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Единственным разумным вариантом является $\text{Ti}_2[\text{Ga}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с октаэдрическим окружением центрального атома.

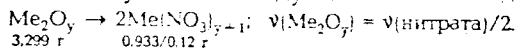
Д. Амфотерный гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеет менее выраженные кислотные свойства, чем $\text{Ga}(\text{OH})_3$, поэтому максимум растворимости наблюдается при большей концентрации ПОН. Увеличение концентрации Ga^{3+} до точки максимума происходит вследствие образования комплекса, а уменьшение — вследствие влияния одноименного иона.



Автор Ю.Н. Медведев

Задача 9.4

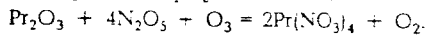
А. Из условия следует:



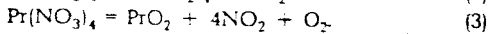
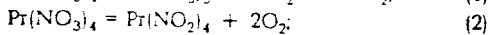
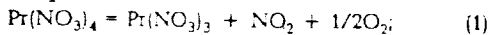
Используя эти данные, запишем:

$$3,299/(2M + 16y) = 0,933 \cdot 0,12 \cdot 2 \cdot (M + 62(y + 1));$$

$M = 31,78y + 45,67$, при $y = 3$ $M = 141,0$ г/моль. Это Pt.



Б. При разложении $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$ возможны процессы:

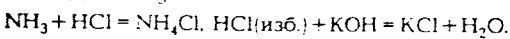


Щелочью поглощается NO_2 , тогда $\nu(\text{NO}_2)/\nu(\text{O}_2) = 2/1$, т.е. уравнение (1).

Светло-зеленый — $\text{Pt}(\text{NO}_3)_3$.

В. Промежуточный продукт разложения — $\text{Pt}(\text{NO}_3)_3$.

Сплав Дебарда восстанавливает весь азот до NH_3 :

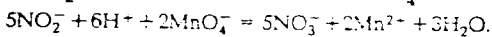


$$\nu(\text{NH}_3) = \nu(\text{HCl}) = \nu_{\text{общ}}(\text{HCl}) - \nu_{\text{исб}}(\text{HCl});$$

$$0,1 - 0,1 - 0,2 \cdot 0,035 = 0,003 \text{ (моль)},$$

$$\text{т.е. } \nu(\text{N})_{\text{общ}} = 0,003 \text{ моль в пробе.}$$

NO_2^- окисляется ионом MnO_4^- :



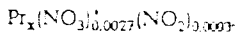
$$\nu(\text{NO}_2^-) = 5/2\nu(\text{MnO}_4^-);$$

$$5/2 \cdot 0,01 \cdot 0,012 = 0,0003 \text{ (моль) } \text{NO}_2^-$$

$$\nu(\text{NO}_3^-) = \nu(\text{N})_{\text{общ}} - \nu(\text{NO}_2^-);$$

$$0,003 - 0,0003 = 0,0027 \text{ (моль) } \text{NO}_3^-$$

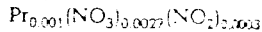
Итак, можем записать:



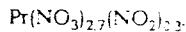
По правилу электронейтральности для молекулы $\text{Pt}_x(\text{NO}_3)_{0,0027}(\text{NO}_2)_{0,0003}$ запишем:

$$(+3) \cdot x + (-1) \cdot 0,0027 + (-1) \cdot 0,0003 = 0,$$

откуда $x = 0,001$:



или

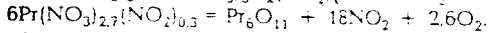
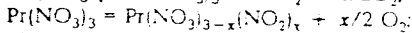
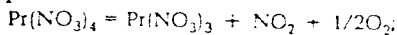


Исходя из того, что в окончательном продукте термического разложения $w(\text{Pt}) = 82,77\%$, $w(\text{O}) = 17,23\%$, получаем:

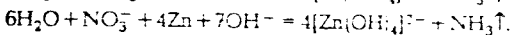
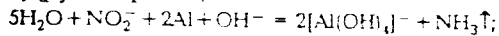
$$\text{Pt} : \text{O} = 82,77/140,91 : 17,23/16 = 1 : 1,83 = 6 : 11,$$

это Pt_6O_{11} или $4\text{PtO}_2 \cdot \text{Pt}_2\text{O}_3$.

Термолиз:



Другие реакции:



Автор Ю.Н. Медведев

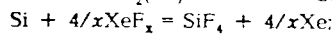
Задача 9.5

А. Масса 22,4 л газовой смеси равна 122,09 г ($4,21 \cdot 29$). Поглощаемый газ составляет 1/3 объема газовой смеси, 2/3 не поглощается ($M = 131$ г/моль, что может соответствовать одноатомному ксенону), значит, можно записать выражение:

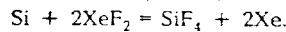
$$1/3M_1 + 2/3 \cdot 131,29 = 122,09,$$

откуда $M_1 = 103,69$ г/моль. Если учесть, что, твердые соединения ксенона — фториды (оксиды), то второй газ — фторид ЭF_n ($n < 5$, так как $19 \cdot 5 = 95$).

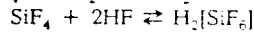
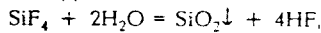
л	1	2	3	4
$A_1(\text{Э})$	84,7	65,7	46,7	27,69
		$\text{ZnF}_2(\text{тв.})$		$\text{SiF}_4(\text{газ!})$



$$4/x = 2, \quad x = 2.$$



Б,В. В воде:



В растворе могут быть плавиковая (фтороводородная) и кремнефтористоводородная кислоты. В осадке — гидратированный оксид кремния(IV).

Автор А.И. Жиров

Задача 9.6

А. Вещество X имеет $M_r(\text{X}) = 2,07 \cdot 29 = 60$. Продукт термического разложения X — газ с $M = 2,07 \cdot 29/2,14 = 28$ (г/моль) — N_2 , CO , C_2H_4 .

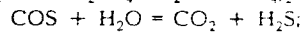
Учитывая, что второй продукт термического разложения — простое вещество с $M_r = 60 - 28 = 32$, сделаем предположения:

O_2 — CO_3 — нет,

S — COS — да (см. пункт Б),

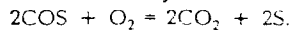
В — COB_3 — нет.

Б. $\text{NH}_4\text{CNS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{COS} \uparrow;$

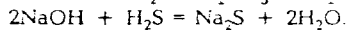
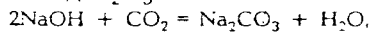


$$(44 + 34)/2 = 39, \quad 60/39 = 1,54.$$

В. Взрывоопасная смесь содержит 11,9 — 22 % COS , т.е. примерное соотношение объемов COS и воздуха равно 1:3, а значит, соотношение объемов COS и O_2 равно $1:(1/5 \cdot 3) = 2:1$ (с учетом того, что в воздухе 20 % O_2).



Г. Примеси CO_2 , H_2S . Очистка концентрированным раствором щелочи, осушка над P_2O_5 :



Автор А.И. Жиров

X класс

Задача 10.1

А. Вычислим отношение Ag : N:

$$\frac{80,6}{108} : \frac{10,4}{14} = 0,74 : 0,74 = 1 : 1.$$

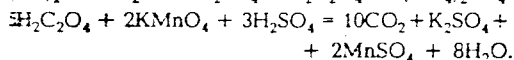
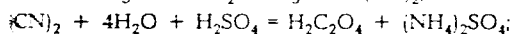
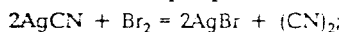
80,6% + 10,4% < 100%, следовательно, соединение содержит еще как минимум один элемент. Запишем формулу как Ag₁NX.

$$\frac{100 - 80,6 - 10,4}{A_1(X)} = 0,74; \quad A_1(X) = 12;$$

X — углерод

Таким образом, формула соли AgCN (остальные варианты не подходят).

Б. В условии задачи описаны следующие химические превращения:



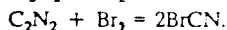
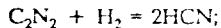
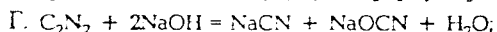
В. Выпавшая щавелевая кислота может содержать кристаллизационную воду.

$$v(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (5/2) \cdot 0,01154 \text{ л} \cdot 0,0055 \text{ моль/л} = 1,587 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ г} / (1,587 \cdot 10^{-4} \text{ моль}) = 126 \text{ г/моль}.$$

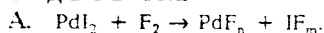
$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90 \text{ г/моль}.$$

$$M_1(x\text{H}_2\text{O}) = 36, \text{ т.е. } x = 2, \text{ а формула } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

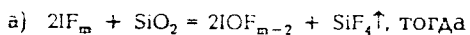


Автор М.М. Серебряков

Задача 10.2

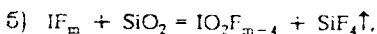


IF_m может реагировать с SiO₂ по двум направлениям:



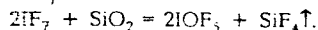
$$\Delta m = 0,1793 = \frac{M(\text{SiF}_4)}{M(\text{SiO}_2) + 2M(\text{IF}_m)},$$

следовательно, $m = 7$;



тогда $m = 19$, что нереально.

Следовательно, бесцветные кристаллы В — IF₇.



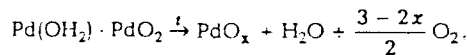
Вещество С — IOF₅.

Вещество D — SiF₄.

Состав темного осадка Е: Pd:O:H = 1:2:1, следовательно, общая формула

Е — PdO₂H. Формально из формулы Е степень окисления палладия равна +3, но так как PdF₃ дает два ряда солей, то строение черного порошка А — PdF₂·PdF₄ (Pd₂F₆), а строение темного осадка Е — Pd(OH)₂·PdO₂.

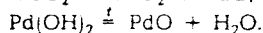
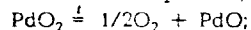
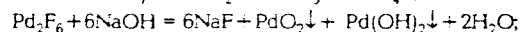
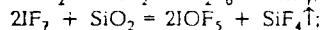
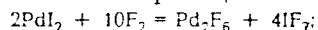
Разложение осадка:



$$\mu_{\text{тазов}} = \frac{pV}{RT} = \frac{1}{22,4} + \frac{1,013}{M(\text{Pd}_2\text{H}_2\text{O}_4)} \left(\frac{5-2x}{2} \right).$$

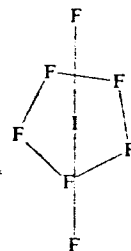
отсюда $x = 1$, тогда вещество F — PdO.

Уравнения всех реакций:



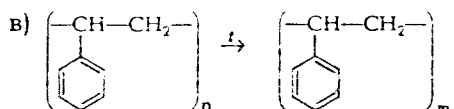
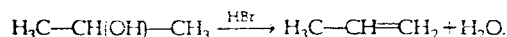
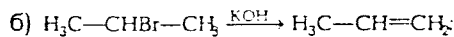
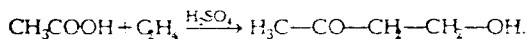
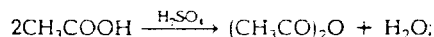
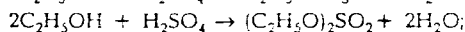
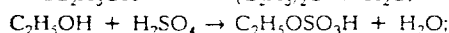
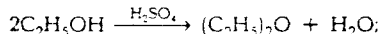
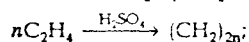
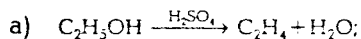
Итак, А — PdF₂·PdF₄; В — IF₇; С — IOF₅; D — SiF₄; Е — Pd(OH)₂·PdO₂; F — PdO.

Б. У атома иода 14-электронное окружение, sp³d³-гибридизация — пентагональная бипирамида:



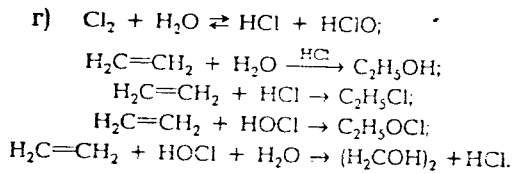
Автор М.М. Серебряков

Задача 10.3



где $m < n$.

(12)



Авторы Д.М. Жилин, П.А. Оржековский

Задача 10.4

А. Рассчитаем относительные молекулярные массы веществ А — Д.

$M_r(\text{A}) = 2 \cdot 20.5 = 41$; $M_r(\text{B}) = 2 \cdot 15.5 = 31$;
 $M_r(\text{B}) = 2 \cdot 22.5 = 45$; $M_r(\text{Г}) = 2 \cdot 22 = 44$;
 $M_r(\text{A}) = 2 \cdot 14 = 28$; $M_r(\text{E}) = 53.5$.

Вещество А присоединяет 4 атома водорода ($45 - 41 = 4$), значит, оно содержит одну тройную или две двойные связи. Поскольку вещество А горит коптящим пламенем, оно обязательно содержит углерод. Предположим, что А — углеводород. Его общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Из этой формулы следует, что А должно было бы иметь четное значение молекулярной массы. Нечетную молекулярную массу имеет вещество, содер-

жащее трехвалентный азот ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}$). При этом возможен один вариант А — $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$. Это может быть ацетонитрил $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ или метилизонитрил $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$. Последний при нагревании изомеризуется в ацетонитрил, поэтому А может быть только ацетонитрил. Под действием алюмогидрида лития ацетонитрил превращается в этиламин.

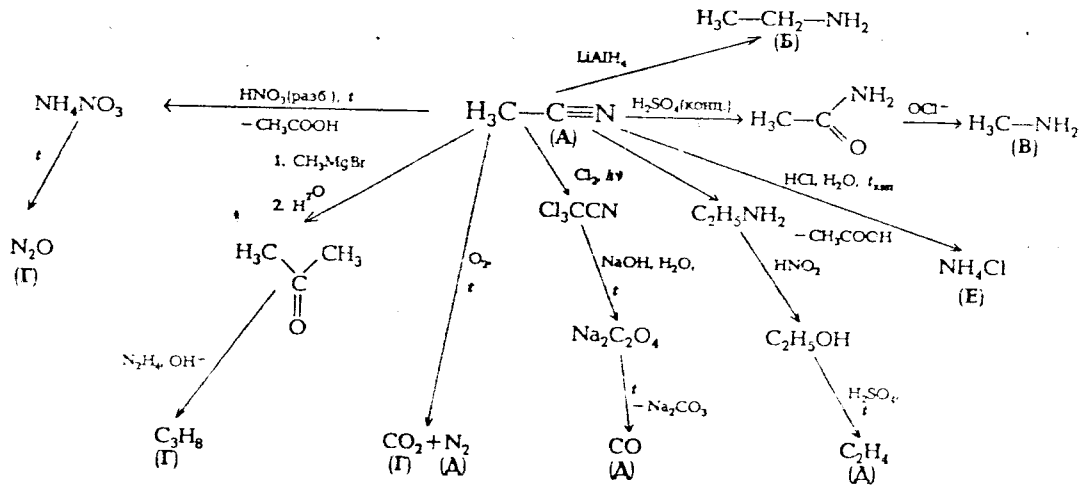
Газ В ($M_r = 31$), видимо, содержит азот. Остается $31 - 14 = 17$. Это соответствует $\text{C} + 5\text{H}$. В итоге В — метиламин CH_3NH_2 .

Газ Г ($M_r = 44$) может быть CO_2 , N_2O , C_2H_8 .

Газ Д ($M_r = 28$) может быть N_2 , CO или C_2H_4 .

Вещество Е, судя по характерной молекулярной массе, должно содержать хлор. Остается $53.5 - 35.5 = 18$. Это либо $2\text{H} + \text{O}$ (однако, вещества с формулой H_2OCl не существует), либо $4\text{H} + \text{N}$. Тогда вещество Е — NH_4Cl .

Б. В соответствии с условием задачи можно записать следующую схему превращений веществ (см. ниже).

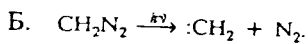
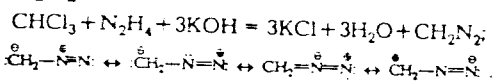


Автор Д.М. Жилин

Задача 10.5

А. Так как $D_{\text{H}_2}(\text{A}) = 21$, $M_r(\text{A}) = 42$.

Учитывая дальнейшие реакции А, можно утверждать, что это диазометан CH_2N_2 .

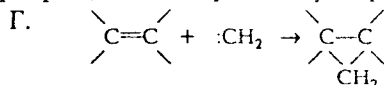


Б — :CH_2 , называется метиленом и относится к классу карбенов.

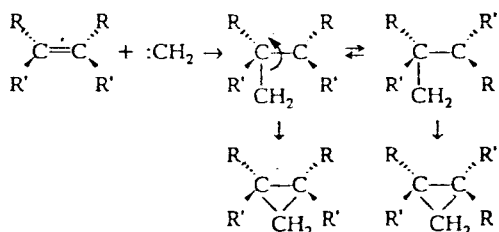
В. В растворе синглетный метилен плотно окружен молекулами алкена и реагирует с ними раньше, чем превращается в триплетную форму. В условиях газовой фазы, где концентрацию алкена можно сделать очень низкой, у синглетного карбена достаточно времени

13

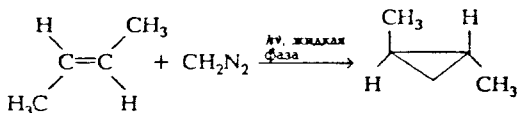
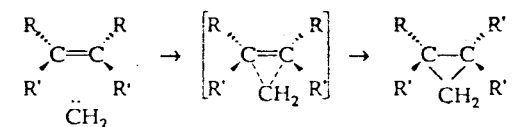
для такого превращения. Сталкиваясь с молекулами инертного газа, синглетный карбен передает им свою энергию и превращается в триплетную форму.



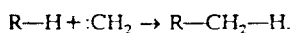
Нестереоспецифичность присоединения триплетного метилена к алкенам объясняется ступенчатым характером реакции. Промежуточный бирадикал не имеет двойной связи и, обладая свободным вращением вокруг связи С—С, дает оба изомера циклопропанового производного:



Синглетный метилен вступает в реакцию одностадийного стереоспецифического присоединения без промежуточного разрыва двойной связи:

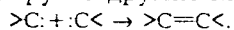


Д. Синглетный метилен может внедряться в связь С—Н, образуя гомолог исходного реагента, причем внедрение неизбирательно вследствие большой реакционной способности синглетного метилена:



Триплетный метилен может оторвать протон.

Карбен может легко достроить свой октет, реагируя с другим карбеном:



Однако карбены обычно получают в условиях, при которых концентрация карбена недостаточно высока, чтобы димеризация преобладала над присоединением или внедрением.

Автор В. Рубиновский

XI класс

Задача 11.1

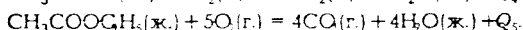
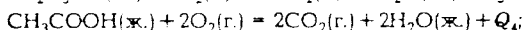
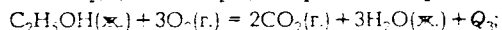
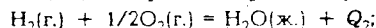
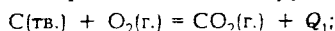
Решение см. на с. 41, задача 10.1.

Задача 11.2

Решение см. на с. 41, задача 10.2.

Задача 11.3

А. Сгорание указанных веществ протекает по термохимическим уравнениям:



Поскольку теплота сгорания равна разности теплот образования продуктов сгорания и теплот образования исходных веществ, то:

$$Q_3 = 2Q_1 + 3Q_2 - Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}),$$

откуда

$$Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2Q_1 + 3Q_2 - Q_3 = 2 \cdot 393.5 + 3 \cdot 285.8 - 1366.8 = 277.6 \text{ (кДж/моль)}.$$

Аналогично,

$$Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2Q_1 + 2Q_2 - Q_4 = 2 \cdot 393.5 + 2 \cdot 285.8 - 873.7 = 484.9 \text{ (кДж/моль)}.$$

$$Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 4Q_1 + 4Q_2 - Q_5 = 4 \cdot 393.5 + 4 \cdot 285.8 - 2247.7 = 469.5 \text{ (кДж/моль)}.$$

Б. Теплота реакции этерификации: $\text{CH}_3\text{COOH(ж.)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж.)} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{ж.}) + \text{H}_2\text{O(ж.)} + Q_6$

равна разности теплот образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$Q_6 = 469.5 + 285.8 - 277.6 - 484.9 = -7.2 \text{ (кДж/моль)}.$$

Следовательно, реакция этерификации является слабозндотермическим процессом.

В. Константа равновесия может быть выражена через изменение свободной энергии:

$$-\Delta G^\circ = RT \cdot \ln K,$$

а изменение свободной энергии ΔG° — через изменение энтальпии ΔH° ($\Delta H^\circ = -Q$) и энтропии ΔS° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Изменение энтальпии для реакции этерификации $\Delta H^\circ = 7.2$ кДж/моль, а изменение энтропии при стандартных условиях (25 °С, 298 К) равно:

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + S^\circ(\text{H}_2\text{O(ж.)}) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - S^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = 259 + 70 - 160.7 - 159.8 = 8.5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)}.$$

14

Отсюда

$$\Delta G^{\circ} = 7,2 - 0,0085 \cdot 298 = 4,7 \text{ (кДж/моль)}$$

Из выражения для константы равновесия $\ln K = -\Delta G^{\circ}/RT$

$$\text{или } 2,3 \lg K = -\Delta G^{\circ}/RT, \text{ т. е.}$$

$$K = 10^{-\Delta G^{\circ}/2,3RT} = 10^{-4,7/(2,3 \cdot 0,00831 \cdot 298)} = 1/6,6 = 0,15.$$

Г. Исходная смесь содержит:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = V \cdot \rho \cdot \omega / M = 100 \cdot 0,8 \cdot 0,96 / 46 = 1,67 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 200 \cdot 1,07 \cdot 0,8 / 60 = 2,85 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (100 \cdot 0,8 \cdot 0,04 + 200 \cdot 1,07 \cdot 0,2) / 18 = 2,56 \text{ (моль)}.$$

В состоянии равновесия образуется по x моль $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и H_2O . Состав равновесной смеси (в молях):

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1,67 - x,$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2,85 - x,$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = x,$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2,56 + x.$$

Если объем смеси принять постоянным и заменить концентрации ($c = n/n_{\text{см}}$) на молярные отношения, то из выражения для константы равновесия получаем:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{x(2,56 + x)}{(1,67 - x)(2,85 - x)} = 0,15.$$

Преобразуем уравнение: $0,85x^2 + 3,24x - 0,57 = 0$.

отсюда $x = 0,17$ моль. Следовательно, в смеси содержится $0,17$ моль $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($m = 0,17 \cdot 88 = 15$).

Это соответствует 10% ($0,17/1,67$) превращения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 6% ($0,17/2,85$) превращения CH_3COOH .

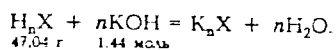
Автор С.С. Чуранов

Задача 11.4

А. Раствор неизвестной кислоты массой 64,32 г содержит 47,04 г ($64,32 \cdot 0,7313$) кислоты и 17,28 г ($64,32 - 47,04$) воды.

Для нейтрализации понадобилось 1,44 моль ($2 \cdot 0,72$) КОН.

Уравнение нейтрализации в общем виде:



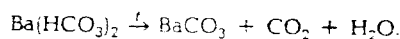
Если анион кислоты имеет молекулярную массу x , то молекулярная масса кислоты равна $(1 \cdot n + x)$, а для нейтрализации этого количества кислоты требуется n моль КОН. Тогда

$$47,04n = 1,44(x + n), \quad 1,44x = 45,6n, \quad x = 31,7n.$$

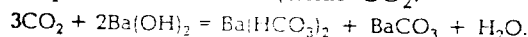
Молекулярная масса кислоты

$$M_r = x + n = n + 31,7n = 32,7n.$$

Поскольку M_r — целое число, то $n = 3$, $M_r = 98$, что соответствует H_3PO_4 , т. е. А — фосфорорганическое соединение. Вероятно, газ, образующийся при сжигании А, является оксидом углерода(IV). В осадке 0,96 моль ($189,12/197$) BaCO_3 . При кипячении фильтрата получено дополнительно 0,96 моль BaCO_3 , следовательно, при поглощении CO_2 баритовой водой образовалось, кроме 0,96 моль BaCO_3 , еще и 0,96 моль кислой соли $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$:



Уравнение поглощения CO_2 :



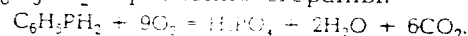
Отсюда следует, что при сгорании А выделилось 2,88 моль ($0,96 \cdot 3$), или 126,72 г ($2,88 \cdot 44$) CO_2 . 126,72 г CO_2 содержат 34,56 г углерода ($126,72 \cdot 12/44$); 17,28 г H_2O содержат 1,92 г водорода ($17,28 \cdot 2/18$); 47,04 г H_3PO_4 содержат 1,44 г водорода ($47,04 \cdot 3/98$) и 14,88 г фосфора ($47,04 \cdot 31/98$).

Следовательно, в 52,8 г А содержится 34,56 г углерода, 14,88 г фосфора и водорода 3,36 г ($1,92 + 1,44$). Сумма масс элементов соответствует исходной навеске, т. е. вещество А не содержит других элементов.

Отношение С:Н:Р в веществе А:

$$\text{C:H:P} = 34,56/12 : 3,36/1 : 14,88/31 = 28,336 : 0,48 = 6:7:1.$$

Формула А — $(\text{C}_6\text{H}_7\text{P})_n$. При высокой плотности паров А (летучая жидкость) и невысокой точке кипения можно предположить, что $n = 1$. Следовательно, вещество А — фенилфосфин $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$. Уравнение сгорания:



Б. Ближайший аналог фенилфосфина — фениламин (анилин) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

В. а) Молекула анилина планарна, фенилфосфина — пирамидальна.

б) Группа PH_2 гораздо менее эффективно, чем группа NH_2 , вступает в сопряжение с ароматической π -системой, что связано как с пространственным строением молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$, так и с большим радиусом 3р-АО фосфора по сравнению с 2р-АО азота. Поэтому избыток электронной плотности (отрицательный заряд) в орто- и пара-положениях бензольного кольца в $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ ниже, чем в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ — намного более сильный

15

восстановитель, чем $C_6H_5NH_2$, поэтому его нитрование и бромирование будет сопровождаться окислением до производных фосфора(V) — замещенных фосфиноксидов.

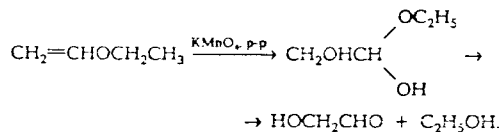
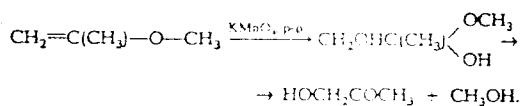
Автор С.А. Круподер

Задача 11.5

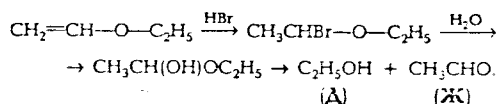
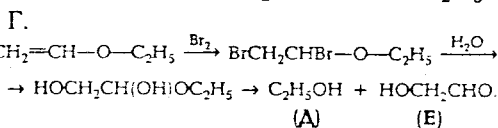
А. Вещества состава C_4H_8O принадлежат к гомологическим рядам $C_nH_{2n}O$ и должны иметь либо двойную связь $C=C$ или $C=O$, либо циклическое строение. Ациклические соединения могут относиться к классу карбонильных соединений: $CH_3CH_2CH_2CHO$ (1); $(CH_3)_2CHCHO$ (2); $CH_3CH_2COCH_3$ (3); непредельных спиртов: $CH_2=CHCH_2CH_2OH$ (4); $CH_2=C(CH_3)CH_2OH$ (5); *цис*- и *транс*- $CH_3CH=CHCH_2OH$ (6,7); $CH_3=CHCH(OH)CH_3$ (8); непредельных эфиров: $CH_2=CHCH_2-O-CH_3$ (9); *цис*- и *транс*- $CH_3CH=CH-O-CH_3$ (10,11); $CH_2=C(CH_3)-O-CH_3$ (12); $CH_2=CH-O-CH_2CH_3$ (13).

Б. Все непредельные соединения 4 — 13 будут реагировать с $KMnO_4$, HBr и Br_2 (карбонильные соединения 1 — 3 в присутствии HBr могут вступать в реакции конденсации).

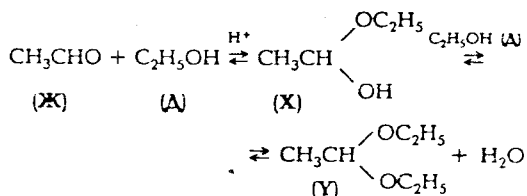
В. Непредельные спирты 4 — 8 и непредельные эфиры 9 — 11 не полностью удовлетворяют условиям задачи в отношении дальнейших превращений продуктов Б, В, Г. Только эфиры 12 и 13 в реакции с $KMnO_4$ образуют полуацетали, претерпевающие дальнейшие превращения:



Формулы соединений А и Х отличаются от формулы Y на два атома углерода. Этому требованию отвечают превращения эфира 13. Соединение А — виниловый эфир $CH_2=CH-O-C_2H_5$.

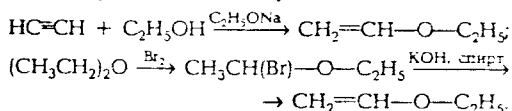


В реакциях А с $KMnO_4$, Br_2 и HBr образуется этанол (А), в реакции с Br_2 образуется ацетальдегид (Ж), а в реакциях с $KMnO_4$ и HBr образуется 2-гидроксизетаналь (гликолевый альдегид) (Е).



(гликолевый альдегид Е реагирует в этих условиях более сложным образом).

Д. Синтез винилового эфира может быть осуществлен двумя способами:



Автор С.С. Чуранов

ВНИМАНИЕ!

Задания и тесты по русскому языку и литературе для абитуриентов в журнале «Русская словесность»:

для поступающих в МГТУ им. Баумана — в № 1 за 1997 г.;

для поступающих в Финансовую академию — в № 2 за 1997 г.

Эти номера журналов можно приобрести по адресу: Москва, Цветной бульвар, д. 21, стр. 2, издательство «Школа-Пресс».

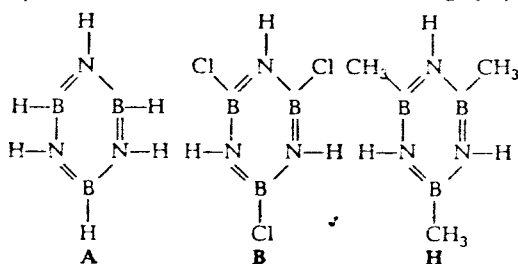
Заказы по телефону: 921-04-90; 923-98-01.

16

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ВЫБОРУ

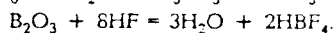
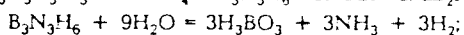
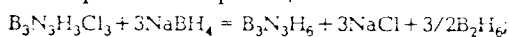
Задача 1

А. Только для бора характерны кислородные анионы с координационными числами 3 и 4. Тогда из схемы превращений и описания свойств соединений А — L следует: А — боразол $B_3N_3H_6$, В — трихлорборазол $B_3N_3H_3Cl_3$, С — трихлорид бора BCl_3 , D — оксид бора(III) B_2O_3 , Е — триметилборат $(CH_3O)_3B$, F — борная кислота H_3BO_3 , G — нитрид бора BN, H — триметилборазол $C_3H_{12}B_3N_3$, I — дибортетрахлорид B_2Cl_4 , J — тетрафторборная кислота HF_4 , K — борогидрид натрия $NaBH_4$, L — тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$.

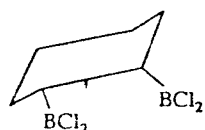


Б. Этот элемент — бор.

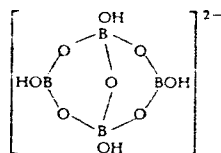
В. Уравнения реакций:



Г.



Д. $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$.



Е. Эльбор, чернорбор и др.

Автор М.Ю. Скрипкин

Задача 2

А. В общем виде кинетическое уравнение реакции:

$$v = k[CoL_n]^a[H^+]^b$$

При постоянном pH

$$v_2/v_1 = ([CoL_n]_{(2)} / [CoL_n]_{(1)})^a = 2^a = 2, a = 1$$

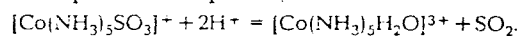
При постоянной концентрации кобальта

$$v_2/v_1 = ([H^+]_{(2)} / [H^+]_{(1)})^b = 0.1^b = 0.1; b = 1$$

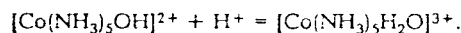
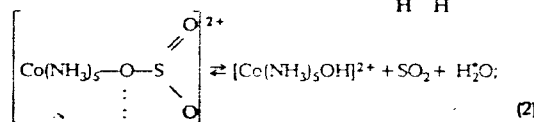
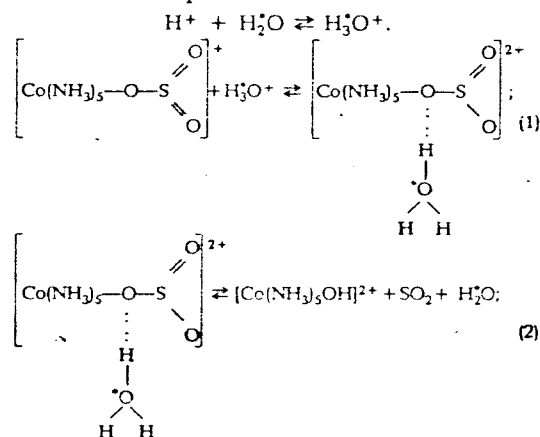
Б. $v = k[CoL_n][H^+]$.

$$k = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-2} = 2 \text{ (л/(моль} \cdot \text{с))}$$

В. Уравнение реакции:



Возможно несколько механизмов, отвечающих условию задачи. Основное требование: для каждой стадии молекулярность (число участников) не более трех, одинаково заряженные частицы непосредственно не взаимодействуют. Наиболее вероятный механизм:



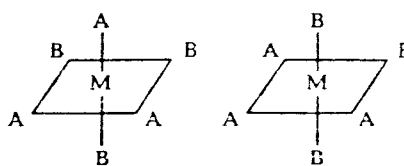
В соответствии с кинетическим уравнением реакции, лимитирующей является стадия (1).

Автор М.Ю. Скрипкин

Задача 3

А. Наличие двух пиков в спектрах ЯМР указывает на неэквивалентность галогенид-ионов в данном соединении. Следовательно, в его состав входят различные галогенид-ионы, причем каждого не менее двух. Данному условию могут соответствовать комплексы общей формулы MA_3B_3 , MA_2B_4 , $A_2B_2C_2$, где А, В, С — атомы галогенов.

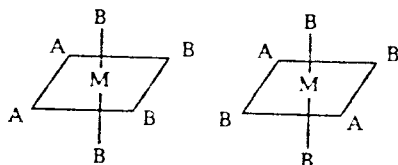
а) MA_3B_3 :



по одному пику в спектрах ЯМР

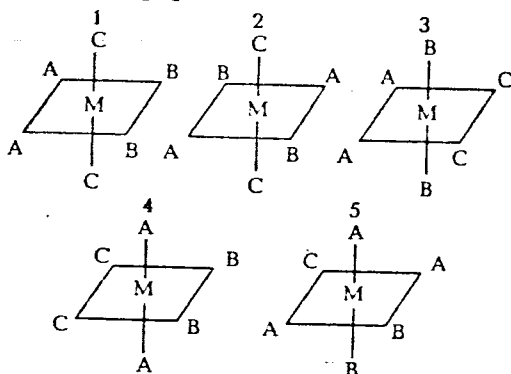
нет оптических изомеров

б) MA₂B₄:

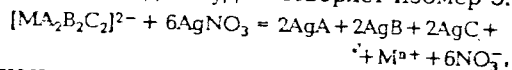


спектры ЯМР не удовлетворяют условию.

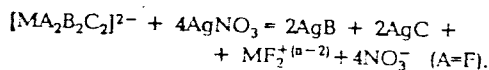
в) MA₂B₂C₂:



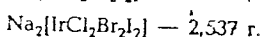
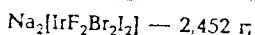
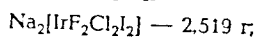
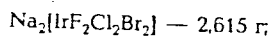
Условию задачи удовлетворяет изомер 5.



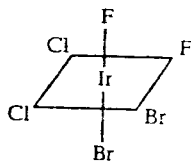
или



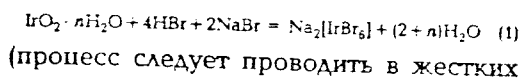
Запишем массы осадков для всех возможных комплексов:



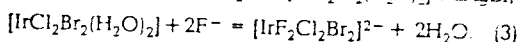
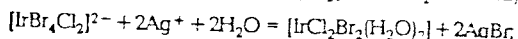
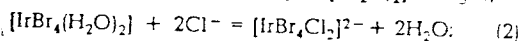
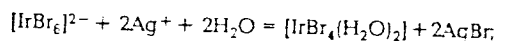
Таким образом, искомое вещество —



Б. Ir(IV), согласно классификации Пирсона, является жесткой кислотой. Следовательно, наиболее прочные комплексы он будет образовывать с фторид-ионом, наименее прочные — с иодид-ионом. Поэтому синтез удобно начинать с синтеза гексабромoirидата натрия:

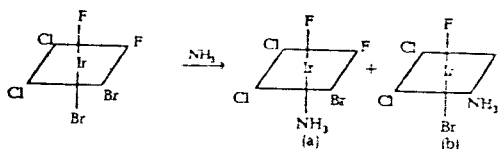


условиях: кипячение, большой избыток кислоты и соли). Далее:

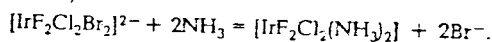


После стадий (2) и (3) полученные изомеры следует разделять (хроматографически, дробной кристаллизацией или другими методами) и анализировать состав фракций с помощью спектроскопии ЯМР.

В. При взаимодействии будет происходить замещение бромид-иона (наиболее слабо связанного с ионом иридия) на аммиак:

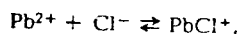


Наиболее вероятным продуктом является (b), где аммиак замещает бромид-ион, находящийся в *транс*-положении к хлорид-иону (что должно приводить к дополнительному ослаблению связи Ir—Br).

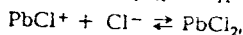


Автор М.Ю. Скрипкин

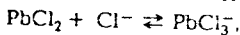
Задача 4



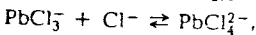
$$K_1 = [PbCl^+] / ([Pb^{2+}][Cl^-]) = 41,7;$$



$$K_2 = [PbCl_2] / ([PbCl^+][Cl^-]) = 6,62;$$



$$K_3 = [PbCl_3^-] / ([PbCl_2][Cl^-]) = 0,40;$$



$$K_4 = [PbCl_4^{2-}] / ([PbCl_3^-][Cl^-]) = 0,09.$$

Перепишем выражения для констант в более удобном виде:

$$[PbCl^+] = K_1 [Pb^{2+}] [Cl^-] = 41,7 [Pb^{2+}] [Cl^-]; \quad (1)$$

$$[PbCl_2] = K_2 [PbCl^+] [Cl^-] = 6,62 [PbCl^+] [Cl^-]; \quad (2)$$

$$[PbCl_3^-] = K_3 [PbCl_2] [Cl^-] = 0,40 [PbCl_2] [Cl^-]; \quad (3)$$

$$[PbCl_4^{2-}] = K_4 [PbCl_3^-] [Cl^-] = 0,09 [PbCl_3^-] [Cl^-]. \quad (4)$$

Итого — 6 неизвестных величин и только 4 уравнения, связывающие их. Еще 2 уравнения получим следующим

образом. Уравнение материального баланса по свинцу:

$$[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] + [\text{PbCl}_2] + [\text{PbCl}_3^-] + [\text{PbCl}_4^{2-}] = 0.04. \quad (5)$$

Уравнение материального баланса по хлору:

$$[\text{Cl}^-] + [\text{PbCl}^+] + 2[\text{PbCl}_2] + 3[\text{PbCl}_3^-] + 4[\text{PbCl}_4^{2-}] = 0.08. \quad (6)$$

Примем в первом приближении, что PbCl_2 полностью продиссоциировал на ионы Pb^{2+} и Cl^- и комплексобразования нет, т.е. можно считать, что

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0.04; \quad (5a)$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.08. \quad (6a)$$

В этом случае получатся следующие приближенные концентрации из (1) — (4):

$$[\text{PbCl}^+] = 41.7 \cdot 0.04 \cdot 0.08 = 0.13;$$

$$[\text{PbCl}_2] = 6.62 \cdot 0.13 \cdot 0.08 = 0.07;$$

$$[\text{PbCl}_3^-] = 0.40 \cdot 0.07 \cdot 0.08 = 2.2 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{PbCl}_4^{2-}] = 0.09 \cdot 2.2 \cdot 10^{-3} \cdot 0.08 = 1.6 \cdot 10^{-5}.$$

Очевидно, что концентрации первых двух частиц просто абсурдны и принятое допущение неверно.

В качестве второго приближения учтем вторые члены в уравнениях материального баланса (5) и (6):

$$[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] = 0.04; \quad (5б)$$

$$[\text{Cl}^-] + [\text{PbCl}^+] = 0.08. \quad (6б)$$

Подставим $[\text{PbCl}^+]$ из (1) в (5б) и (6б):

$$[\text{Pb}^{2+}] + 41.7[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-] = 0.04; \quad (5в)$$

$$[\text{Cl}^-] + 41.7[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-] = 0.08. \quad (6в)$$

Из последнего уравнения выразим $[\text{Pb}^{2+}]$ и подставим в предпоследнее:

$$[\text{Pb}^{2+}] = (0.08 - [\text{Cl}^-]) / (41.7 \cdot [\text{Cl}^-]);$$

откуда

$$41.7 \cdot [\text{Cl}^-]^2 - 0.67 \cdot [\text{Cl}^-] - 0.08 = 0 \text{ и } [\text{Cl}^-] = 0.052 \text{ моль/л.}$$

Остальные концентрации:

$$[\text{PbCl}^+] = 0.08 - [\text{Cl}^-] = 0.028;$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0.04 - [\text{PbCl}^+] = 0.012;$$

$$[\text{PbCl}_2] = 6.62[\text{PbCl}^+][\text{Cl}^-] = 9.6 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{PbCl}_3^-] = 2 \cdot 10^{-4};$$

$$[\text{PbCl}_4^{2-}] = 9 \cdot 10^{-7}.$$

Проверим теперь, с какой точностью выполняются условия материального баланса:

$$0.04 = 0.012 + 0.028 + 9.6 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-4} + 9 \cdot 10^{-7} = 0.0498 \text{ (24 \%);}$$

$$0.08 = 0.052 + 0.028 + 2 \cdot 9.6 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 2 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 9 \cdot 10^{-7} = 0.099 \text{ (25 \%)}.$$

Таким образом, с точностью до 25% найдены концентрации всех частиц в растворе хлорида свинца. Наибольшая концентрация PbCl^+ -ионов, концентра-

ция непродиссоциировавших молекул PbCl_2 также значительна, поэтому не стоит говорить безоговорочно о полной диссоциации хлорида свинца в растворе. На этом можно было бы и закончить. Однако выясним, есть ли способ улучшить приближение.

Учтем теперь баланс по зарядам:

$$2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] = [\text{PbCl}_3^-] + 2[\text{PbCl}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]$$

(концентрациями ионов H^+ и OH^- сразу же пренебрегаем ввиду их малости).

Поскольку ранее нашли, что и концентрации $[\text{PbCl}_3^-]$ и $[\text{PbCl}_4^{2-}]$ малы, упростим баланс:

$$2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] = [\text{Cl}^-]$$

или

$$2[\text{Pb}^{2+}] + 41.7[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-],$$

откуда

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cl}^-] / (2 + 41.7[\text{Cl}^-]). \quad (7)$$

Так как $[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] + [\text{PbCl}_2] = 0.04$ (мы звели еще один член в уравнение материального баланса (5б)) и, кроме того,

$$[\text{PbCl}_2] = 6.62[\text{PbCl}^+][\text{Cl}^-] = 276[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2, \text{ то:}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] + 41.7[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-] + 276[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 0.04.$$

Перепишем это так:

$$1 + 41.7[\text{Cl}^-] + 276[\text{Cl}^-]^2 = 0.04 / [\text{Pb}^{2+}],$$

или с учетом (7):

$$1 + 41.7[\text{Cl}^-] + 276[\text{Cl}^-]^2 = 0.04 \cdot (2 + 41.7[\text{Cl}^-]) / [\text{Cl}^-].$$

После преобразований получаем:

$$276[\text{Cl}^-]^3 + 41.7[\text{Cl}^-]^2 - 0.67[\text{Cl}^-] - 0.08 = 0.$$

Из двух приближенных корней, равных $\sqrt[3]{0.08/276} = 0.065$ и $\sqrt[3]{0.08/41.7} = 0.044$, выберем наименьший и рассчитаем новые улучшенные концентрации:

$$[\text{Cl}^-] = 0.044;$$

$$[\text{PbCl}^+] = 0.022;$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0.012;$$

$$[\text{PbCl}_2] = 6.5 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{PbCl}_3^-] = 1.2 \cdot 10^{-4};$$

$$[\text{PbCl}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-7}.$$

Убедимся для проверки, что выполняются оба условия материального баланса:

$$0.04 = 0.012 + 0.022 + 6.5 \cdot 10^{-3} + 1.2 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-7} = 0.0406;$$

$$0.08 = 0.044 + 0.022 + 2 \cdot 6.5 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 1.2 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 4 \cdot 10^{-7} = 0.0805.$$

Оба условия выполняются с точностью до 1%.

Автор Ю.Н. Мсдведев

(19)

Задача 5

Можно предположить, что к концу срока хранения продукт должен оставаться съедобным и потому не успевает испортиться, скажем, на 90 % (или даже на 30 %). Очевидно, что допустимая «глубина порчи» (по аналогии с кинетической протекания химической реакции) не превышает нескольких процентов. В таком случае качество продукта (на самом начальном участке кинетической кривой) будет уменьшаться со временем линейно. Это равнозначно постоянной скорости порчи v , которая будет обратно пропорциональна времени хранения продукта t_{xp} .

В соответствии с уравнением Аррениуса время хранения продукта зависит от температуры следующим образом: $1/v = \text{const} \cdot e^{E/RT}$. Таким образом, в координатах $\ln t_{xp}$ (или $\lg t_{xp}$), которые называются аррениусовские координаты) должна получиться прямая, тангенс угла наклона которой по известным данным определить энергию активации.

В соответствии с приведенными в таблице данными составляем таблицу.

Время хранения, сут.	1	7	14	275
$\ln t_{xp}$	0	1,95	2,64	5,62
Температура, °C	0	-6	-12	-18
Температура, К	273	267	261	255
$1000/T$, К ⁻¹	3,66	3,75	3,83	3,92

С помощью второй и последней строк таблицы строим график.



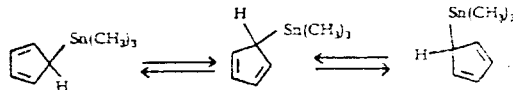
Из графика видно, что три точки, соответствующие 0, -6 и -18 °C, очень хорошо ложатся на прямую, тогда как четвертая точка (для -12 °C) резко «выпадает» из нее. Этой температуре, в соответствии с аррениусовской зависимостью, должно соответствовать значение $\ln t_{xp} = 3,7$ (на графике показано частым пунктиром), откуда $t_{xp} = e^{3,7} = 40,4$ (сут.) (примерно 6 недель, или 1,5 месяца). Таким образом, в надписи на упаковке явная ошибка. (При решении можно воспользоваться и десятичными логарифмами.)

В. Времени хранения 4 месяца (122 дня) соответствует значение $\ln t_{xp} = 4,80$, откуда $1000/T = 3,88$ (редкий пунктир) и $T = 258$ К, или $t = -15$ °C.

Автор И.А. Леенсон

Задача 6

Обманчиво «простой» спектр ПМР вещества А объясняется протеканием быстрого процесса миграции металлоорганической группы:

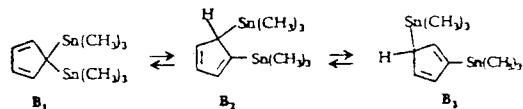


При этом каждый из протонов циклопентадиенового кольца за короткое время успевает многократно побывать в каждом из положений кольца. Метод ПМР «не успевает» различить эти положения. Таким образом, Вася предположил, что мы имеем дело с так называемой вырожденной перегруппировкой, т. е. с химической реакцией, в которой исходное вещество и конечный продукт тождественны. Как известно, один из немногих способов наблюдать такие «реакции» предоставляет нам спектроскопия ЯМР при переменной температуре.

Для проверки правильности этого предположения следует попытаться измерить спектр ПМР при возможно более низкой температуре. Поскольку скорость любой реакции замедляется при охлаждении (правило Вант-Гоффа), время жизни протона в каждом из положений циклопентадиенильной группы возрастает, и мы сможем наблюдать не один сигнал от протонов кольца, а три с соотношением интенсивностей 2:2:1.

28

В веществе В может протекать похожая реакция, но здесь она приводит к образованию трех изомеров:

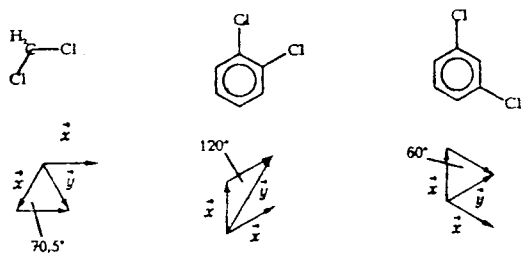


В отличие от вещества А, равновесие в веществе В носит невырожденный характер и целиком смещено в сторону образования самого энергетически выгодного изомера В₁.

Автор А.В. Кисин

Задача 7

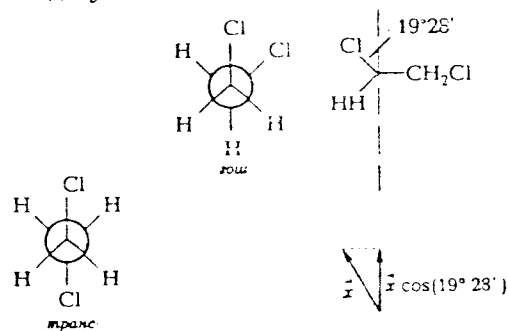
А. а) Молекулы дихлорметана и изомерных дихлорбензолов конформационно жесткие, т. е. их строение характеризуется фиксированными средними межатомными расстояниями и углами между интересующими нас связями С—Сl. Поэтому расчет дипольного момента этих молекул (y) сводится к определению угла между векторами диполей связей С—Сl и геометрическому расчету длины результирующего вектора дипольного момента молекулы. Считая, что угол Сl—С—Сl в дихлорметане равен $109^{\circ}28'$, получаем по теореме косинусов: $y^2 = 2x^2 - 2x^2 \cos(180^{\circ} - 109^{\circ}28')$, отсюда $y = 2x/3^{1/2}$.



Аналогично, считая, что в молекуле *o*-дихлорбензола угол между связями С—Сl равен 60° , получаем: $y^2 = 2x^2 - 2x^2 \cos(180^{\circ} - 60^{\circ})$, отсюда $y = 3^{1/2}x$. Считая угол между связями С—Сl в молекуле *m*-дихлорбензола равным 120° , получаем: $y^2 = 2x^2 - 2x^2 \cos(180^{\circ} - 120^{\circ})$, отсюда $y = x$.

Все выкладки приближенные, так как реально углы в рассматриваемых молекулах несколько искажены. Наконец, в *p*-дихлорбензоле угол между векторами равен 180° , молекула неполярна, $y = 0$.

б) Молекула 1,2-дихлорэтана не является конформационно жесткой, группы СH₂Сl могут вращаться относительно связи С—С. Поскольку лишь две из конформаций дихлорэтана характеризуются относительной стабильностью по сравнению со всеми другими, можно считать, что когда одна часть молекул находится в *гош*-конформации, остальные молекулы имеют *транс*-конформацию. Соотношение этих форм зависит от многих факторов: температуры, растворителя и др. Поэтому можно лишь посчитать дипольные моменты обеих форм и заключить, что реально измеряемый дипольный момент 1,2-дихлорэтана будет заключен в интервале между этими предельными величинами. В *транс*-форме угол между векторами диполей С—Сl равен 180° , и дипольный момент $y = 0$. В *гош*-форме угол между плоскостями, в которых лежат вектора связей С—Сl, равен 60° , а угол между плоскостью, перпендикулярной оси вращения молекулы, и каждым из векторов связей С—Сl равен $19^{\circ}28'$ ($109^{\circ}28' - 90^{\circ}$). Таким образом, проекции векторов на плоскость чертежа (см. рисунок) равны $x \cos(19^{\circ}28')$, в результате: $y^2 = \{2x^2 - 2x^2 \cos(180^{\circ} - 60^{\circ})\} \cos^2(19^{\circ}28')$, отсюда $y = 3^{1/2}x \cos(19^{\circ}28')$.

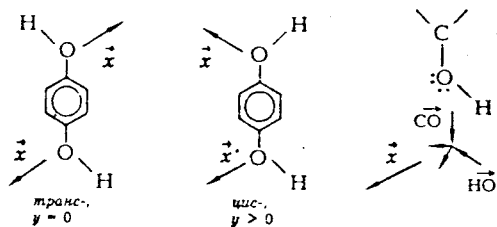


Итак, дипольный момент 1,2-дихлорэтана может варьироваться в зависимости от условий от 0 до $3^{1/2}x \cos(19^{\circ}28')$.

Б. 1,4-Дигидроксибензол также не является конформационно жестким, можно ожидать, что две конформации (цисоидная и трансоидная), стабилизированные за счет сопряжения неподеленной электронной пары (НЭП) кислорода с ароматической системой цикла, будут преобладать. При этом трансоидная, в силу наличия у молекулы центра сим-

21

метрии, будет неполярной, $y = 0$. При расчете дипольного момента цисоидной формы следует отметить, что вектор суммарного дипольного момента группы $C-O-N$ не направлен вдоль линии связи $C-O$, поскольку является суммой четырех векторов: двух векторов, направленных от атома кислорода к НЭП, вектора связи $H-O$, направленного от водорода к кислороду, и вектора связи $C-O$, направленного от атома углерода к атому кислорода.



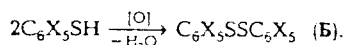
Поскольку из условия задачи нельзя ничего заключить об этом, ответ можно дать чисто качественный: дипольный момент 1,4-дигидроксибензола не будет равен 0.

Автор А.Н. Ведерников

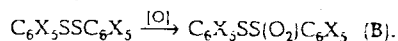
Задача 8

А. Соединение А, как следует из условия задачи, является производным бензола, не содержит О, содержит S и образует натриевую соль. По соотношению массовых долей отношение количества атомов С и S в brutto-формуле равно 6:1 ($9/12:4/32 = 6:1$). Единственно возможная вариация, исходя из элементного состава, — галогензамещенный тиофенол C_6X_5SH , где $X=H, Hal$.

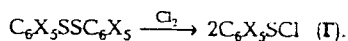
Соотношение атомов $C:S=6:1$ сохраняется и в продуктах окисления Б и В, а также в продукте хлорирования Б — Г. Действительно, тиофенолы при окислении образуют диарилсульфиды Б — белые кристаллические соединения:



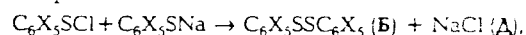
При дальнейшем окислении образуется тиосульфон В:



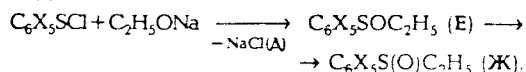
Хлорирование дисульфида ведет к образованию жидкости — сульфенилхлорида Г:



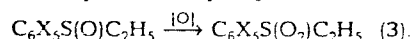
Атом хлора в сульфенилхлориде Г легко подвергается нуклеофильному замещению при действии тиофенолята натрия:



а также этилата натрия, причем образующийся этоксисульфид Е легко перегруппировывается в более термодинамически выгодный изомер — сульфоксид Ж:

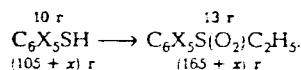


Наконец, при окислении сульфоксида Ж получается сульфон З:



Данное в условии через массовые доли атомов соотношение $C:S:O$ в соединении З равно 8:1:2 ($3/12:1/32:1/16 = 8:1:2$), что соответствует арилизтисульфону.

Определим структуру замещенного арильного радикала C_6X_5 ($X=H, Hal$). Имеем:



Суммарная атомная масса пяти заместителей (H, Hal) равна 95. Единственно возможный вариант — 5 атомов фтора. Действительно, пентафтортиофенол А — жидкость с $t_{кип} = 143^\circ C$. Тогда:

- А — C_6F_5SH — пентафтортиофенол,
- Б — $C_6F_5SSC_6F_5$ — декафтордифенилдисульфид (белые кристаллы),
- В — $C_6F_5SS(O)_2C_6F_5$ — пентафторфенил(пентафторфенилтио)сульфон,
- Г — C_6F_5SCl — пентафторфенилсульфенилхлорид (оранжевая жидкость),
- Д — $NaCl$ — хлорид натрия,
- Е — $C_6F_5SOC_2H_5$ — пентафторфенилэтоксисульфид,
- Ж — $C_6F_5S(O)C_2H_5$ — пентафторфенилэтилсульфоксид,
- З — $C_6F_5S(O)_2C_2H_5$ — пентафторфенилэтилсульфон.

Б. Характерные физико-химические свойства пентафтортиофенола C_6F_5SH :

- 1) резкий неприятный запах;
- 2) $t_{кип} = 143^\circ C$, ниже, чем у тиофенола C_6H_5SH ($t_{кип} = 169^\circ C$), несмотря на существенно большую молекулярную массу, — специфика полифторсодержащих соединений;

3) характерны реакции по SH-группе (с металлами, диазометаном и др.); пентафтортиофенол — на несколько порядков более сильная кислота, чем тиофенол вследствие влияния электроноакцепторных атомов фтора;

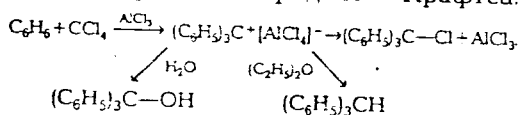
4) характерны легко протекающие реакции нуклеофильного замещения фтора по кольцу (для тиофенола, соответственно, — электрофильного замещения водорода).

Автор С.А. Круподер

Задача 9

А, Б, В различаются незначительно с учетом высоких значений этих величин. Можно предположить, что эти соединения, образующиеся в результате одной и той же реакции, имеют одинаковый скелет молекулы и различаются небольшими функциональными группами.

Действительно, образование А, Б и В протекает в результате алкилирования бензола четыреххлористым углеродом в условиях реакции Фриделя — Крафтса:



А — $(C_6H_5)_3C-Cl$ — трифенилхлорметан,

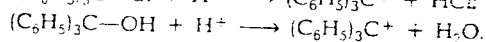
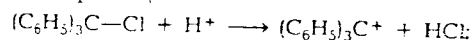
Б — $(C_6H_5)_3C-OH$ — трифенилкарбинол,

В — $(C_6H_5)_3CH$ — трифенилметан.

В. При алкилировании бензола четыреххлористым углеродом в условиях реакции Фриделя — Крафтса образуется очень устойчивый трифенилметильный катион в виде ионной пары с комплексным анионом $[AlCl_4]^-$. В отсутствие влаги при разложении реакционной смеси на воздухе он превращается в трифенилхлорметан. При обработке водой либо сам катион превращается в трифенилкарбинол, либо трифенилхлорметан, имеющий очень подвижный хлор, легко гидролизуется до карбинола. В присутствии диэтилового эфира трифенилметильный катион для погашения своего положительного заряда вырывает из эфира гидрид-ион и превращается в трифенилметан.

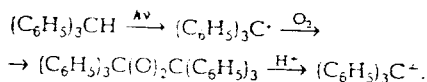
Г. Поскольку трифенилметильный катион очень устойчив вследствие де-

локализации его положительного заряда сразу тремя фенильными группами, в присутствии кислоты легко будут протекать реакции:



Желтая окраска обусловлена присутствием трифенилметильного катиона (одна из теорий цветности объясняет возникновение окраски присутствием в молекуле вещества одновременно частичного или полного заряда и достаточно длинной цепи сопряжения). В трифенилметане связь С—Н не разрывается под действием кислоты.

Д. При облучении энергией кванта света оказывается достаточно для разрыва связи С—Н в трифенилметане и образования трифенилметильного радикала. Поскольку реакция протекает на воздухе, радикал моментально окисляется кислородом воздуха с образованием перекиси:



Под действием паров кислоты перекись разрушается с образованием трифенилметильного катиона.

Автор М.Д. Решетова

Задача 10

А. Образование белых осадков при действии нитратов серебра и бария доказывает наличие в растворе хлорид- и сульфат-ионов ($M — BaSO_4$, $N — AgCl$). Поэтому можно предположить, что в состав X входят хлор и сера, а вещества А и В являются хлором Cl_2 и серой S.

При реакции хлора с С получен хлорид (осадок N — $AgCl$), а из раствора нитрата после осаждения гидроксида Q получен оксид R состава C_xO_y . Эквивалент элемента С в оксиде 18,67 (8 · 70/30) соответствует эквиваленту железа(III). Следовательно, С — железо, Q — $Fe(OH)_3$, R — Fe_2O_3 .

Б,В. При окислении жидкости X получено:

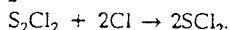
$$n(BaSO_4) = 2,87/233 = 0,00123 \text{ (моль)}$$

$$n(AgCl) = 2,33/143,5 = 0,00162 \text{ (моль)}$$

Из соотношения

$$n(S):n(Cl) = n(BaSO_4):n(AgCl) = 0,00123:0,00162 = 1:1,31$$

следует, что состав жидкости формально соответствует формуле $\text{SCl}_{1,31}$. Жидкость X может представлять собой смесь хлоридов серы S_2Cl_2 и SCl_2 . Мольное соотношение S_2Cl_2 и SCl_2 следует из состава $1:1,31 = 2:2,62$, т. е. на 1 моль S_2Cl_2 приходится 0,62 моль лишних атомов хлора, которые должны превратить S_2Cl_2 в SCl_2 по схеме:



При этом 0,62 моль Cl даст 0,62 моль SCl_2 и свяжет 0,31 моль S_2Cl_2 из 1 моль. Мольное соотношение $\text{S}_2\text{Cl}_2:\text{SCl}_2 = 0,69:0,62 = 1,11:1$, массовое соотношение $m(\text{S}_2\text{Cl}_2):m(\text{SCl}_2) = (1,11 \cdot 135):103 = 150:103 = 1,5:1$, т. е. X состоит из 60 % S_2Cl_2 и 40 % SCl_2 .

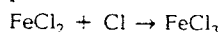
Во втором опыте при анализе Y было получено:

$$n(\text{AgCl}) = 3,87/143,5 = 0,027 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,8/160 = 0,005 \text{ (моль)}.$$

В твердом веществе Y соотношение $\text{Fe}:\text{Cl} = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{AgCl}) = (2 \cdot 0,005):0,027 = 0,01:0,027 = 1:2,7$, значит, формальный состав вещества $\text{FeCl}_{2,7}$. Y представляет собой смесь FeCl_2 и FeCl_3 .

Количественный состав смеси следует из того, что на 1 моль Fe приходится 2,7 моль хлора или на 1 моль FeCl_2 приходится 0,7 моль лишних атомов хлора, которые по схеме



превратят 0,7 моль FeCl_2 в 0,7 моль FeCl_3 , и останется 0,3 моль $(1-0,7) \text{FeCl}_2$.

Мольное соотношение $\text{FeCl}_2:\text{FeCl}_3 = 0,3:0,7 = 1:2,33$, массовое соотношение $m(\text{FeCl}_2):m(\text{FeCl}_3) = 127:(2,33 \cdot 162,5) = 127:379 = 1:3$, т. е. смесь содержит 25 % FeCl_2 и 75 % FeCl_3 .

В третьем опыте при анализе Z получено:

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,8/160 = 0,005 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{BaSO}_4) = 2,68/233 = 0,0115 \text{ (моль)}.$$

В продукте реакции Z состава Fe_xS_y соотношение $\text{Fe}:\text{S} = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{BaSO}_4) = (2 \cdot 0,005):0,0115 = 0,01:0,0115 = 1:1,15$, значит, состав Z выражается формулой $\text{FeS}_{1,15}$, что соответствует нестехиометрическому сульфиду железа(II) (небольшая часть ионов S^{2-} заменена на ионы S_2^{2-}). Можно считать формально, что имеется смесь FeS и FeS_2 в мольном соотношении $n(\text{FeS}):n(\text{FeS}_2) = 0,85:0,15 = 5,7:1$ или в массовом отношении $m(\text{FeS}):$

$m(\text{FeS}_2) = (5,7 \cdot 88):120 = 502:120 = 4,33:1$, т. е. смесь содержит 81 % FeS и 19 % FeS_2 .

Г. При постановке опытов экспериментатор брал вещества в произвольных отношениях, не подверг их перед анализом очистке (перегонка, перекристаллизация), не проверил соответствие констант полученных веществ литературным данным, а разбираться в результатах его опытов пришлось вам.

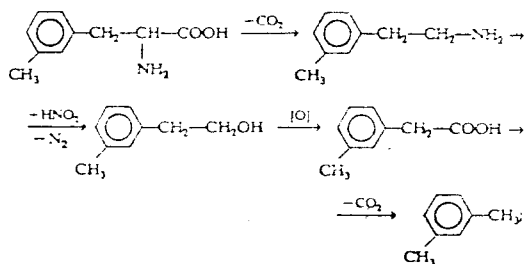
Автор С.С. Чуранов

Задача 11

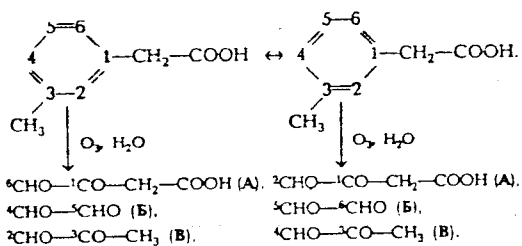
А. Молекула фенилаланина $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (относительная молекулярная масса 165) содержит 9 атомов углерода. Активность радия равна 1 Ки/1,022 г = 0,978 Ки/г = $0,978 \cdot 226 = 221$ Ки/моль. Активность радионуклидов при равном числе атомов обратно пропорциональна их периоду полураспада, поэтому активность 1 моль ^{14}C равна 62,4 (Ки) ($221 \cdot 1617/5730$). Следовательно, в молекуле меченого фенилаланина содержится в среднем 7,2 атомов ^{14}C ($450/62,4$) и процент обогащения препарата составляет 80 % ($7,2/9 \cdot 100$).

Б. 1 моль (165 г) меченого фенилаланина имеет активность 450 Ки, 1 г — 2,73 Ки ($450/165$), следовательно, 1 г препарата стоит $\$1,19 \cdot 10^7$ ($(2,73/50 \times 10^{-6}) \cdot 218$). Чтобы выплатить в течение 10 лет требуемую сумму, нужно: $500000 \text{ чел} \cdot 500000 \text{ руб/мес} \cdot 120 \text{ мес} = 3 \cdot 10^{13}$ (30 триллионов) руб., или $\$6 \cdot 10^9$ (6 миллиардов долларов). Чтобы получить эту сумму надо синтезировать и продать $\approx 500 \text{ г}$ ($6 \cdot 10^9/1,19 \cdot 10^7$) препарата. Конечно, из-за высокой активности для его хранения требуется специальный контейнер, но все равно для его перевозки вряд ли потребуются даже один грузовик.

В. Определение положения метки можно провести по следующей схеме:

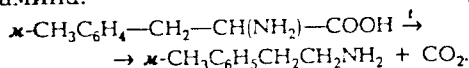


24



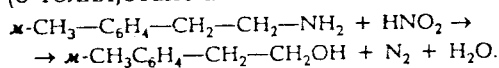
А теперь более подробно.

Декарбонирование с образованием амина:

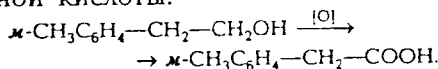


Есть активность в отщепившемся CO_2 (или в карбонате натрия, если декарбонирование проводили нагреванием с NaOH) — метка в карбоксиле.

Нет активности — на 2-(3-толил)этиламин действуют нитритом натрия в кислой среде (азотистая кислота); первичный амин при этом превращается в 2-(3-толил)этанол:

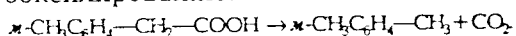


Далее его окисляют (например, кислородом над катализатором) до *m*-толулуксусной кислоты:



Образовавшуюся толулуксусную кислоту разделяют на три части.

Первую ее часть подвергают декарбонированию:



Есть активность в отщепившемся CO_2 (или в карбонате натрия) — метка в атоме углерода, соединенном с аминогруппой.

Нет активности — вторую часть толулуксусной кислоты подвергают озонированию с последующим гидролизом. Легко видеть, что при любом расположении «двойных связей» в молекуле толулуксусной кислоты продукты гидролиза будут одинаковыми:

продукт А — 3-оксо-3-формилпропановая кислота $\text{CHO}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$;

продукт Б — этандиаль (глиоксаль) $\text{CHO}-\text{CHO}$;

продукт В — 2-оксопропаналь $\text{CHO}-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Однако распределение нуклида ^{14}C в этих продуктах будет зависеть от того,

в каком месте толулуксусной кислоты была метка. При измерении радиоактивности продуктов возможны следующие варианты (см. схему):

а) радиоактивная метка была в метиленовой группе толулуксусной кислоты — в этом случае вся активность будет в веществе А;

б) метка в бензольном кольце у ^{13}C : вся активность также в веществе А;

в) метка у ^{12}C : по 50 % активности в веществах А и В;

г) метка у ^{13}C : вся активность в веществе В;

д) метка у ^{14}C : по 50 % активности в веществах Б и В;

е) метка у ^{15}C : вся активность в веществе Б;

ж) метка у ^{13}C : по 50 % активности в веществах А и Б;

з) метка в метильной группе толулуксусной кислоты; вся активность в веществе В.

Итак, по распределению активности в продуктах реакции можно однозначно установить положение метки в вариантах (в) — (ж), кроме (г). Если же встретились варианты (а) или (б) и вся активность оказалась в веществе А, следует взять третью оставшуюся часть толулуксусной кислоты, декарбонировать ее до 1,3-диметилбензола (*m*-ксилола), подвергнуть его жесткому окислению (например, перманганатом калия) до 1,3-бензолдикарбоновой (изофталевой) кислоты и провести ее декарбонирование. Если при этом метка окажется в образовавшемся бензоле, то имеет место вариант (б), т. е. метка была в кольце у атома ^{13}C . Если же активность будет в CO_2 (Na_2CO_3), то остается вариант (а). Если же встретились варианты (г) или (з) и вся активность оказалась в веществе В, то поступают аналогично предыдущему случаю, т. е. получают из толулуксусной кислоты изофталевую и проводят ее декарбонирование. Если метка окажется в бензоле, то имеем вариант (г), если в CO_2 — вариант (з).

Таким образом, все 9 возможных положений углерода-14 в исходном соединении могут быть определены.

Автор И.А. Леенсон

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР

IX класс

1. В семи пронумерованных пробирках находятся желтые растворы следующих веществ: K_2CrO_4 , $FeCl_3$, раствор I_2 в KI , метиловый оранжевый, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Co(NH_3)_4]SO_4$. Пользуясь растворами HCl и $NaOH$, а также одним из выданных веществ, определите состав в каждой из пробирок, приведите уравнения химических реакций.

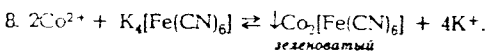
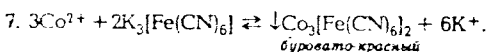
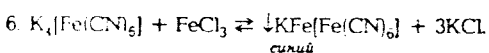
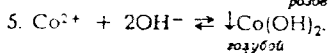
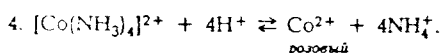
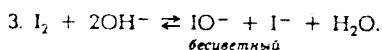
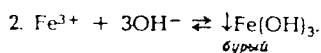
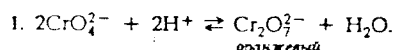
Реагенты: растворы HCl и $NaOH$.

Оборудование: штатив с пробирками, пипетки для отбора проб.

Решение

В соответствии с приведенной ниже таблицей все вещества идентифицируются с помощью растворов HCl и $NaOH$, кроме $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$.

Последние можно различить действием раствора $FeCl_3$ или подкисленным раствором Co^{2+} .



2. Определите количественный состав раствора смеси кислот HCl и H_3PO_4 ,

имея в распоряжении раствор $NaOH$ известной концентрации (моль/л) и индикаторы метиловый оранжевый и фенолфталеин. Составьте краткую методику проведения анализа.

Реагенты: раствор $NaOH$, индикаторы метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Оборудование: бюретка, мерная колба, пипетка, воронка, колбы для титрования.

Решение

Выданный в мерной колбе раствор смеси кислот доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотные порции раствора и титруют раствором $NaOH$ с одним индикатором, затем новые порции раствора — с другим индикатором.

Обозначим V_1 — объем $NaOH$, пошедший на титрование пробы с индикатором метиловым оранжевым, мл; V_2 — объем $NaOH$, пошедший на титрование пробы с индикатором фенолфталеином, мл. Расчет массы HCl и H_3PO_4 проводят по формулам:

$$m(HCl) = \frac{c(NaOH) \cdot (V_1 - (V_2 - V_1)) \cdot 36,46 \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot V_{\text{пипетки}}} = \frac{c(NaOH) \cdot (2V_1 - V_2) \cdot 36,46 \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot V_{\text{пипетки}}}$$

$$m(H_3PO_4) = \frac{c(NaOH) \cdot (V_2 - V_1) \cdot 98 \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot V_{\text{пипетки}}}$$

где 36,46 и 98 — молярные массы HCl и H_3PO_4 соответственно;

$c(NaOH)$ — концентрация раствора $NaOH$, моль/л;

$V_{\text{колбы}}$ — объем колбы, мл;

$V_{\text{пипетки}}$ — объем пипетки, мл.

Реагенты	Вещества						
	K_2CrO_4	$FeCl_3$	KI_3	Метиловый оранжевый	$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$[Co(NH_3)_4]SO_4$
HCl	Оранжевый р-р	—	—	Красный р-р	—	—	Розовый р-р
$NaOH$	—	↓Бурый	Обесцвечив. р-ра	—	—	—	↓Голубой

726

Х класс

Синтез динитробензола из нитроанилина

Используя имеющиеся на столе реагенты и оборудование, синтезируйте динитробензол и определите чистоту продукта хроматографически, используя пластинку Silufol. Составьте схему синтеза и приведите уравнения соответствующих реакций.

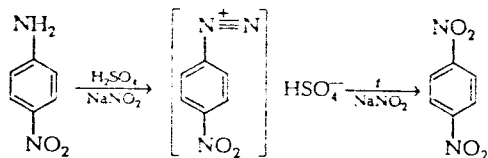
Реагенты: нитроанилин (0,0075 моль), нитрит натрия (0,157 моль), гидрокарбонат натрия (0,0154 моль), серная кислота (0,0023 моль), хлороводородная кислота (10 %-ный раствор), лед.

Оборудование: колбы конические (100 и 250 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена, стеклянная трубка, стеклянная пластинка, фильтр, капилляры, пластинка Silufol, универсальный индикатор.

Решение

Реакция diazотирования аминогруппы в ароматических соединениях служит препаративным методом получения полупродуктов для синтеза лекарственных препаратов, промежуточных продуктов в синтезе красителей, а также для синтеза труднодоступных соединений в лабораторной практике.

Для получения динитробензола используется реакция diazотирования — взаимодействие первичного ароматического амина (нитроанилин) с азотистой кислотой, генерируемой из нитрита в кислой среде. Образовавшаяся соль арилдiazония вступает в реакцию с азотистой кислотой с выделением азота и одновременным введением нитрогруппы в ароматическое кольцо по схеме:



Методика синтеза

В коническую колбу емкостью 100 мл наливают 10 мл воды, осторожно приливают 0,0023 моль концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$) и вносят 0,0075 моль нитроанилина.

Полученную смесь осторожно нагревают на электроплитке до полного растворения нитроанилина. Затем раствор при помешивании охлаждают до комнатной температуры, осторожно добавляют 5 мл холодной воды и около 10 г льда, не прекращая перемешивания. Затем добавляют раствор, содержащий 0,0116 моль нитрита натрия в 5 мл воды.

Реакционную смесь продолжают перемешивать 3 — 5 мин и полученный раствор соли diaзония (через широкую трубку, опущенную до дна колбы) порциями приливают к раствору, содержащему 0,145 моль нитрита натрия и 0,0154 моль гидрокарбоната натрия в 100 мл воды, нагретому до температуры 50 — 60 °С. Полученную суспензию перемешивают, выдерживают 5 мин и выпавший осадок динитробензола отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 5 мл 10 %-ного раствора хлороводородной кислоты, затем водой до нейтральной реакции и сушат на воздухе.

Высушенный продукт взвешивают и вычисляют выход вещества в процентах от теоретического.

Для характеристики чистоты продукта используют метод тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol.

XI класс

Определите, какие два основных компонента входят в состав выданной точной навески сплава, используемого для изготовления монет СССР старого образца.

Установите количественное содержание (массовую долю в процентах) каждого из обнаруженных двух компонентов сплава.

Составьте схему качественного и количественного анализа и приведите уравнения соответствующих реакций.

Реагенты: HNO_3 (1:1), H_2SO_4 (1 М), HCl (2 М), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (тв.) или NH_4SO_4 (тв.), набор реагентов для качественного анализа, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25 %-ный раствор), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,05 М), NaOH (2 М), крахмал (1 %-ный раствор), реактивы Чугаева и Брунса (смесь 10 %-ных растворов KI и KCSN), ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия), (0,05 М), мурексид.

Оборудование: стаканы химические термостойкие (50 и 100 мл), колба

2A

мерная (100 мл), бюретка (25 мл), пипетка капельная, цилиндр мерный (25 мл), воронка, электроплитка, пипетка (10 мл), штатив с полумикропробирками, спиртовка, колбы конические (150 мл).

Работа проводится в два этапа: 1) растворение точной навески сплава в азотной кислоте и проведение качественного анализа; 2) количественное определение компонентов сплава.

Этап I

Полученную навеску сплава помещают в стакан (100 мл), добавляют 10 мл HNO_3 (1 : 1) и нагревают на электроплитке до полного растворения. В полученный раствор добавляют около 0,2 г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (тв.) или $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (тв.) и кипятят до прекращения выделения бурого газа. Затем охлаждают раствор до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу и доводят до метки дистиллированной водой.

Отбирают из мерной колбы примерно 20 мл раствора для качественного определения компонентов.

Основными требованиями, которым должен отвечать монетный сплав СССР, являются:

- дешевизна, долговечность;
- химическая стойкость, стойкость к влаге, солевым растворам (человеческий пот);
- износостойкость, пластичность и ковкость для нанесения чеканки и символки;
- нетоксичность.

Учитывая это, можно предположить, среди каких металлов следует искать компоненты сплава.

По кислотно-щелочной классификации большинство известных катионов делят на шесть аналитических групп:

I группа — K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Группового реагента не имеют, так как большинство их солей хорошо растворимы в воде. Кроме того, их в монетном сплаве быть не должно.

II группа — Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Групповой реагент — HCl (разб.), который с ними образует белые осадки.

III группа — Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Групповой реагент — серная кислота, обра-

зующая с катионами белые осадки сульфатов.

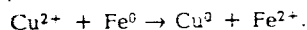
IV группа — Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} (катионы амфотерных элементов). С избытком щелочи образуют растворимые в воде соединения.

V группа — Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} . Образуют гидроксиды, не растворимые в избытке щелочи и аммиака.

VI группа — Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} . Эти катионы взаимодействуют с избытком $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием нерастворимых в воде гидроксидов и основных солей, хорошо растворимых в избытке аммиака вследствие образования соответствующих комплексных аммиаков различной окраски.

С помощью групповых реагентов можно установить, что в состав сплава входят катионы VI аналитической группы. Присутствие основных компонентов (медь и никель) доказывают следующие характерные реакции.

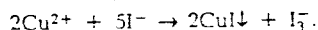
Проба на присутствие меди: в пробирку помещают 5) — 10 капель исследуемого раствора; добавляют 2 — 3 капли H_2SO_4 и обезжиренный кусочек гвоздя; наблюдают появление слоя меди на гвозде:



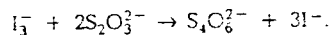
Проба на присутствие никеля: на полоску фильтровальной бумаги помещают несколько кристаллов тиомочевны; смачивают 1 — 2 каплями анализируемого раствора и 1 — 2 каплями реактива Чугаева (диметилглиоксим); появление розового окрашивания указывает на присутствие никеля.

Этап II

Для количественного определения содержания меди используют иодометрический метод. Он основан на том, что в результате взаимодействия Cu^{2+} и KI ионы меди замещаются эквивалентным количеством иода:



Выделившийся в реакции I_2 далее титруют из бюретки рабочим раствором тиосульфата натрия с индикатором крахмалом:



Для протекания реакции слева напра-

во необходимо создать в растворе слабощелочную среду (для предотвращения гидролиза меди). Взять большой избыток иодида и добавить смесь KI и KCSN (реактив Брунса).

Расчет навески меди проводят по формуле:

$$m(\text{Cu}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{колбы})}{V(\text{пипетки})} \cdot 63,51 \text{ (г)}$$

где $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — молярная концентрация тиосульфата натрия, $V(\text{колбы})$ — объем мерной колбы, $V(\text{пипетки})$ — объем пипетки.

Метод количественного определения содержания никеля основан на титровании суммы ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} раствором ЭДТА в аммиачной среде с индикатором мурексидом. Зная число

молей меди $\nu(\text{Cu})$ из результатов иодометрического определения, можно рассчитать содержание никеля, вводя в расчетную формулу соответствующую поправку:

$$m(\text{Ni}) = (c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) - \nu(\text{Cu})) \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{пипетки})} \cdot 58,69 \text{ (г)}$$

где $c(\text{ЭДТА})$ — молярная концентрация раствора ЭДТА, $V(\text{ЭДТА})$ — объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование.

В колбу для титрования помещают 10,00 мл анализируемого раствора, добавляют 10 мл раствора NH_3 и на кончике шпателя индикатор мурексид. Полученный раствор медленно титруют раствором ЭДТА от буро-желтой до красно-фиолетовой окраски.

Авторы Г.Г. Свирицкая,
О.Л. Саморукова

1996 XXX Менделеевская олимпиада школьников

ЗАДАЧИ I ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

1. Навеску сплава (0,914 г) циркония и неизвестного металла количественно прохлорировали хлором при 350°C . Получили слабо окрашенную смесь твердых хлоридов массой 2,405 г. При растворении этой смеси в воде выпадает белый осадок.

Задания

А. Рассчитайте массу оксидов, которые можно получить при прокаливании навески сплава, указанной в условии, в муфельной печи.

Б. Определите качественный и количественный (массовая доля) состав сплава.

В. Приведите уравнения химических реакций хлоридов с водой.

Примите атомную массу циркония равной 91.

2. Один из лабораторных способов получения вещества А заключается в обработке кипящего четыреххлористого углерода серным ангидридом, взятым в составе олеума. При этом наряду с А образуется продукт Б.

Вещество А представляет собой бес-

цветную прозрачную жидкость с резким запахом, слегка дымит на воздухе, температура кипения 69°C (при давлении 43 мм рт.ст.) или 100°C (146 мм рт.ст.). В чистом виде А крайне медленно растворяется в ледяной воде, однако быстро гидролизует при наличии примесей. Для очистки от примесей рекомендуется добавление хлорида натрия и последующая перегонка. На нейтрализацию смеси кислот, образующихся при растворении в воде 1 ммоль А, идет 32,4 мл 0,185 М раствора щелочи.

Газообразное вещество Б состоит из плоских молекул. В ИК-спектре поглощения имеется очень интенсивная характерная полоса при 1820 см^{-1} , т. е. примерно в той же частотной области, что и аналогичная полоса поглощения в спектрах формальдегида, ацетона и мочевины.

Задания

А. Что представляют собой вещества А и Б? Приведите их структурные формулы и названия.

Б. Приведите уравнение синтеза А и установите массовую долю серного ан-



Всероссийская химическая олимпиада школьников 1999 г.

ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП (зональный)

ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

IX класс

Задача 9.1. В "Большом минералогическом справочнике" значатся минералы лаврентит и ольгит. С химической точки зрения эти минералы представляют собой бинарные соединения, причем лаврентит содержит примерно 44% железа, а ольгит — столько же серы.

1. Предложите возможные формулы минералов. Ответ подтвердите расчетом.

2. В каком разделе справочника ("Минералы земной коры" или "Минералы метеоритного вещества") приводятся сведения о лаврентите и ольгите? Ответ обоснуйте.

3. Какова среда в водных растворах этих минералов? Будет ли она постоянна во времени?

4. Рассчитайте массовую долю вещества в растворе, полученном при сплавлении 100 г 1%-ных растворов этих минералов.

Автор Ю.Н.Медведев

Задача 9.2. Генри Кавендиш (1731–1810) — один из создателей пневматической химии (имени газом), его перу принадлежат важнейшие работы в этой области. Ниже приведена цитата из одной статьи Кавендиша, в которой нами заменены химические названия металлов на обозначения I, II, III:

"Я знаю при металлах, которые пронзывают горючий газ при растворении в кислотах, а именно — в разбавленной азотистой и соляной. Металл I растворяется с великой скоростью в обеих этих кислотах, одна унция его дает около 356 унций мер газа. Металл II растворяется легко, но не так быстро. Одина унция его пронзывает около 405 унций мер газа... Одна унция металла III растворяется в крепкой соляной кислоте, доставляя 202 унций меры горючего газа."

В другой работе Кавендиш пишет, что растворение металла I в кислоте сопровождается уменьшением веса прибора примерно на 3% от веса исходного металла.

1. Какой газ Кавендиш назвал "горючим" газом? Кто и когда дал этому газу современное название?

2. Какие металлы использовал Кавендиш в своих опытах? Ответ подтвердите расчетами.

3. Напишите уравнения происходящих реакций.

4. Постарайтесь уточнить объем горючего газа, выделяемого металлом I в первом эксперименте, приняв, что в лаборатории сэра Генри температура была 17 °С, а давление равнялось нормальному атмосферному.

Автор Ю.Н.Медведев

Задача 9.3. Смесь оксида кремния(IV) и магния прокалили в атмосфере аргона. Полученный темный продукт P растерли в порошок и использовали для проведения опытов:

1) обработка P хлором при 300 °С приводит к образованию желтого D с температурой кипения 57 °С;

2) обработка P хлороводородом при 350 °С приводит к образованию желтого B с температурой кипения 35 °С;

3) прибавление P к раствору соляной кислоты приводит к бурному выделению газов (выделяющийся газ С самовоспламеняется на воздухе);

4) добавление P к водному раствору шестовичи приводит к выделению газа A (на воздухе не воспламеняется).

1. Определите, какие вещества могли содержаться в P.

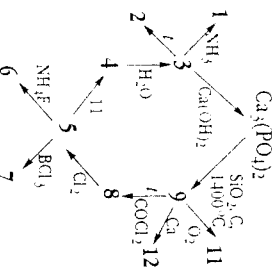
2. Установите возможный(ные) состав(ы) A, B, C, D.

3. Напишите уравнения реакций получения P и его взаимодействия в экспериментах 1–4.

4. Оцените в каких массовых соотношениях были взяты оксид кремния(IV) и магний для получения P.

Автор Л.С.Лещина

Задача 9.4. Расшифруйте схему превращений. Приведите уравнения реакций.



Автор Д.А.Бондарь

Задача 9.5. Когда разрушается гранит или ему подобные породы, то, кроме растворимых в воде веществ, преимущественно образуются (нерастворимые в воде) известняки, песок и поропоробразная глина. Засоряющая воду, глинозем и кремнезем. Эта глина уносится водой и отлагается затем пластиками. Она, а особенно ее смесь с растительными остатками, удерживает соединения калия в большом количестве, чем соединения натрия. Это доказано пологательным образом и носит название пологательной способности почвы.

(Д.И.Менделеев "Основы химии", М. Д., 1947, т. 2, с. 24)

Когда растения пускают корни в глинистую почву, они выделяют необходимые им катионы (ионы калия выделены в кристаллическую решетку алюмосиликатов, из которых состоит глина), "выпрыскивая" понемногу в глину ионы водорода: эти ионы замещают в алюмосиликатах ионы калия, а освободившиеся катионы калия усваиваются корнями.

1. Почему при недряхломтом массивном применении нитрата калия на глинистых почвах растения погибают? (Сам по себе нитрат калия не привносит к гибели растений).

2. Предложите химическое соединение калия, использование которого в качестве удобрения (в аналогичных условиях) не приведет к гибели растений.

3. Предложите способ получения выданного вами соединения из традиционного калийного сырья — сильвина (хлорида калия), написав только уравнения химических реакций.

4. Оцените качества калийных удобрений по традиции принято выражать процентным содержанием в калии, а его условного оксида "K₂O". Определите содержание "K₂O" в выданном вами веществе и в сильвине. Какие

вещества могут содержать больше 100% "K₂O"? Приведите пример.

Автор И.А.Тевисон

Задача 9.6. Клод Луи Бертолле (1748–1822) представлял не только получением бертоллевой соли, но и своими работами по количественному анализу. В частности, им впервые был установлен состав таких соединений, как аммиак, "серный газ", "прусская кислота", а в 1788 г. он открыл и проанализировал соединение, которому дал название "трехчлеще серо".

Спустя несколько лет Ж.Л.Гей-Люссак сумел получить серобромид и рутучую соль прусской кислоты. Нагревание "прусской" рутуи и серебра приводит к их разложению с образованием свободного металла и некоторого газа. По данным Гей-Люссака, одинаковые массы исходных рутуи и серебра, однако, по современным данным, серебра получается на 1,46% больше, чем рутуи.

1. Какое соединение Бертолле назвал "серным газом", если этот газ содержит 94,1% серы?

2. Чем на самом деле является открытое Бертолле "трехчлеще серо", если в его состав входит 96% серофора и 4% азота?

3. Каково современное название "прусской кислоты"? Как именно разлагается ее серобромид и рутучая соль? Какой газ при этом выделяется и какова его структурная формула?

4. Прусская кислота и серный газ в свое время бросили вызов кислотной теории А.Л.Лавуазье. В чем заключается этот вызов? Какие еще теории кислот и оснований вы знаете?

Автор Ю.Н.Медведев

X класс

Задача 10.1

Вс. Молдову и др. в статье *Безопасность машин*, О.Мандрицкая, 1913

Системы питания двигателей внутреннего сгорания с внешним смешением воздуха и бензина обрабатываются горячей смесью, поступающей от карбюратора, в котором из воздуха и бензина образуется горячая смесь, поступающая в цилиндры двигателя. Смесь, содержащая бензин и воздух в стехиометрическом соотношении 1:15 по массе, называется нормальной, но в правильно отрегулированном

двигателе она используется редко. Так, при работе двигателя на средних нагрузках карбюратор приготавливает обедненную бензином смесь, на больших нагрузках — обогащенную.

1. Рассчитайте элементный состав (по массе) автомобильного бензина, считая, что воздух содержит 78% азота, 21% кислорода и 1% аргона по объему.

2. Как отражается применение обогащенной бензином смеси вместо обедненной смеси на топливной экономичности двигателя?

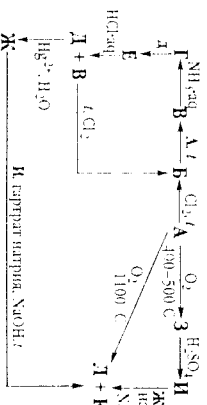
3. Почему выхлопные газы автомобиля, работающего на обогащенной бензином смеси, богаче токсичными, чем работающего на обедненной смеси?

4. Почему сильное обогащение горячей смеси бензином вызывает остановку двигателя?

5. Почему при работе на обогащенной бензином смеси двигатель развивает большую мощность, чем на обедненной смеси?

Автор Д.А.Сидиркин

Задача 10.2. На схеме представлена цепочка превращений:



Известно, что вещество Д — газ с относительной плотностью по воздуху 0,9; вещества А, Е и Л красного цвета с различными оттенками; при взаимодействии веществ И и Ж образуются два вещества (К и Л); из вещества А выделяется два вещества (М и N); вещество В и кислорода в зависимости от условий образует 3 или 4 при взаимодействии вещества В и хлора образуется вещество Б (без участия вещества Д).

1. Распознайте вещества А, Б, В, Г, Д, Е, Ж, З, И, К, Л.

2. Напишите уравнения всех реакций.

3. Какое название имеет реактив, используемый в реакции И — К + Д?

4. Какова роль тарпраты натрия?

Автор О.В.Фрунзельская, О.К.Тельбесова

Задача 10.3. Известно, что скорость реакции зависит от температуры. В конце XIX в.

голландский химик Вант-Гофф сформулировал эмпирическое правило, описывающее эту зависимость. Оно гласит: "При повышении температуры на каждые 10 °С скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза".

1. Что такое эмпирическое правило?

2. При повышении температуры с 12 до 38 °С скорость некоторой реакции увеличилась в 9 раз.

Как изменится скорость той же реакции при снижении температуры с 30 до –9 °С?

3. Как будет звучать правило Вант-Гоффа для интервала в 10 градусов температурной шкалы Фаренгейта (1 °F = 5/9 °C, 0 °C = 32 °F)?

4. Дальнейшие исследования показали, что температурная зависимость скорости многих реакций не укладывается в значения, определенные Вант-Гоффом. Тогда шведский химик Аррениус предложил другое уравнение, описывающее зависимость скорости реакции от температуры:

$$w = A \cdot 10^{-\frac{B}{T}}$$

где А — константа, не зависящая от температуры; В — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Энергия активации реакции $C_2H_2Br = C_2H_2 + HBr$ составляет 218 кДж/моль. Во сколько раз увеличится ее скорость при росте температуры от 100 до 110 °С? Введи ли это изменение зависит от начальной температуры?

5. Какие типы химических реакций могут не подчиняться уравнению Аррениуса? Для какого типа приведите пример (всего не более трех).

Автор Д.И.Жилин

Задача 10.4. Углекислый газ X при действии хлора в зависимости от условий проведения реакции образует по две пары изомерных соединений А₁ и А₂ или В₁ и В₂ соответственно. Вещества А₁ и А₂ устойчивы к действию спиртового раствора щелочи, а вещества В₁ и В₂ при обработке спиртовым раствором щелочи образуют один и тот же углеводород Y, содержащий 92,3% углерода (по массе). Если соединения X, В₁ или Y нагревать с избытком сильнокислотного раствора перманганата калия, то образуется одноородный зеленый раствор, упаривание которого до суха с последующим

продвижением твердого остатка приводит к выделению паров углеводорода Z, содержащего 77% водорода (по массе).

1. Установите структурные формулы всех обозначенных буквами соединений.
2. Напишите уравнения всех осуществленных превращений.
3. Объясните, чем отличаются условия разования А и В на Х и почему.

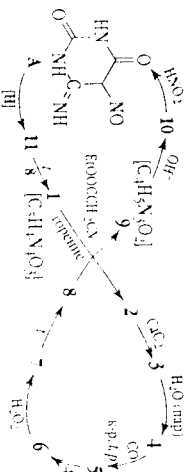
Автор С.С. Чурнов

Задача 10.5. Некоторое вещество А ($t_{пл} = -64^\circ\text{C}$, $t_{кип} = -19,1^\circ\text{C}$) полностью поглощено разбавленным раствором гидроксид натрия, содержащим стехиометрическое количество последнего. Получившийся раствор упарили в несколько раз (осадки солей при этом не выпали). На выпаренный раствор под действием концентрированного раствором нитрата кальция, при этом выпало 33,1 г осадка. Осадок отфильтровали и фильтрат обработали избытком концентрированного раствора нитрата серебра. При этом выпало еще 14,4 г осадка. При обратной последовательности добавления растворов нитратов масса осадков составляет 45,6 и 19,5 г. В обоих случаях из избытка в водном растворе остается только нитрат.

1. Определите формулу вещества А.
2. Рассчитайте массу А, вступившего в реакцию.
3. Предложите способ получения вещества А.
4. Напишите уравнения реакции.

Автор Н.Ш. Пирцхуазе

Задача 10.6. Дана схема превращений:



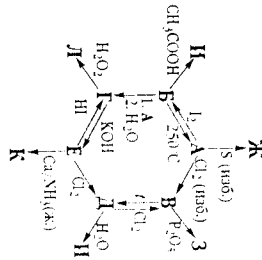
Известно, что вещества 10, 11 и А представляют собой гетероциклы, а 1 (его свойства были изучены Линдохом) — конденсированный гетероцикл. Вещества 9 и 10 являются изомерами. Вещество 1 выводит азот из организмов рептилий, 8 — из организмов млекопитающих. Вещества 2 и 4 — газы при ну. Вещество 8 используется до настоящего времени, а вещество 3 использовалось ранее как удобрение. Переход на 7 в 8 известен как реакция Вейера.

1. Предложите вещества 1–11.
2. Напишите уравнения всех реакций.

XI класс

Автор Д.В. Новиков

Задача 11.1. В приведенной ниже схеме все вещества содержат один и тот же элемент:



Вещество А существует в виде нескольких полиморфных модификаций: одна из которых является. Превращение В в Г осуществляется в два этапа: добавление вещества А к веществу В и последующая обработка реакционной массы водой.

Автор В.А. Ковалева

1. Определите вещества А–Г.
 2. Приведите уравнения всех реакций.
- Задача 11.2.** При взаимодействии безводной кислоты А с газом В (относительная плотность по водороду 32) при комнатной температуре выпадает осадок В. Этот же осадок образуется при пропускании газа Г в другую безводную кислоту Д при тех же условиях. Если внести 2,03 г В в воду, то полученный раствор будет обладать кислотной реакцией и при действии нитрата бария даст 3,72 г осадка Е.

Автор Н.Ш. Пирцхуазе

1. Установите формулы веществ А–Е.
 2. Напишите уравнения всех протекающих реакций.
- Задача 11.3.** Вещество А может быть получено несколькими различными способами, которые по своему результату являются одновременно реакциями ацилирования и дегидрирования.
1. Приведите до пяти примеров реакций образования вещества А.
 2. Какие из приведенных реакций образования вещества А являются обратимыми?

3. Как сместить равновесную реакцию образования вещества А в обратном направлении?
4. Может ли само вещество А проявлять в реакциях как дегидрирующее, так и ацилирующее свойства? Приведите по одному примеру таких реакций.
5. Вещество В является конкретным примером вещества А. Приведите пример реакции с участием вещества В, в процессе которой его количество остается неизменным. Как доказать протекание такого процесса?
6. Каковы должны быть изменения в структуре вещества А, чтобы при реакции с тем же реагентом, что и в п. 5, вещество В расходовалось? Приведите пример одной такой реакции.

Автор Г.А. Середя

Задача 11.4. При глубоком окислении оптически активного спирта А образуются две органические кислоты, а при мягком окислении — вещество В состава $C_4H_8O_6$. Не восстанавливающее фенилгидроксиамин с образованием соединения В, которое при восстановлении превращается в Г, имеющее состав $C_4H_8O_4$. Реакция Г с азотистой кислотой приводит к спирту Д, то же состава, что и спирт А.

1. Определите структуру исходного спирта А.
2. Напишите схемы всех протекающих реакций.
3. Укажите, чем различаются исходный спирт А и конечный спирт Д.
4. Получение спирта Д на последней стадии превращения может сопровождаться образованием побочных продуктов. Укажите их возможные структурные формулы.

Автор М.Д. Решетова

ный оксид серебра, через некоторое время осадок отфильтровали, а фильтрат упарили под уменьшенным давлением в вытяжном шкафу. При этом было получено только одно твердое вещество Х, содержащее 10,5% азота по массе. При нагревании Х полностью разлагается с образованием летучих продуктов, которые частично поглощаются 10%-ной соляной кислотой и уже на холоду полностью поглощаются как концентрированной серной кислотой, так и полисульфидным раствором перманганата калия. При нагревании последнего раствора выделяется газ плотностью по гелию равной 11.

• Напишите уравнения всех проведенных химических реакций с использованием структурных (графических) формул соединений. Почему упаривание фильтрата под уменьшенным давлением необходимо проводить в вытяжном шкафу?

Автор С.С. Чурнов

Задача 11.6. В реактор поместили оксид азота (IV) и хлор, создав в нем концентрации $[NO] = 0,05 \text{ моль/л}$ и $[Cl_2] = 0,02 \text{ моль/л}$. При 0°C скорость реакции составила $2,48 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$, а при $25^\circ\text{C} - 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$.

1. Составьте кинетическое уравнение протекающей реакции, предполагая, что процесс является одностадийным.
2. Укажите общий порядок реакции.
3. Рассчитайте парциальные давления каждого из газов в исходной смеси при 0°C .
4. Рассчитайте значения константы скорости реакции в начальный момент времени при 0°C и 25°C .
5. Рассчитайте энергию активации Е, реакци и предэкспоненциальный множитель А, входящий в уравнение Аррениуса $k = A \cdot \exp(-E/RT)$.
6. Рассчитайте скорость реакции, протекающей при 25°C , в момент, когда половина первоначально введенного хлора вступит в реакцию.

Автор А.А. Слюбин

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТИПА

IX класс

Задача 9.1. По закону эквивалентов для дуренгита (44% Fe) имеем:

$$m(\text{Fe})/2(\text{Fe}) = m(\text{X})/2(\text{X}),$$

$$\text{Для Fe: } 44/28 = 56/2(\text{X}),$$

$$2(\text{X}) = 35,6 \text{ (г/моль), что отвечает хлору.}$$

$$\text{Для Fe: } 44/18,7 = 56/2(\text{X}),$$

$$2(\text{X}) = 23,8 \text{ (г/моль) — очевидно, что X не может быть натрием или магнием.}$$

Таким образом, дуренгит — FeCl_2 . Аналогично, для ольгемита (44% серы): $m(\text{Me})/2(\text{Me}) = m(\text{S})/2(\text{S}),$ $56/2(\text{Me}) = 44/16 \cdot 2(\text{Me}) = 20,4 \text{ (г/моль),}$ что может соответствовать кальцию. Следовательно, ольгемит — CaS .

2. Эти минералы встречаются только в метеоритном веществе. На Земле они не найдены. Причиной — высокая растворимость в воде и легкая окисляемость (то $\text{FeO}(\text{OH})$ и S^2- соответственно).

3. $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$ (слабая кислота сред): $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ (сильная среда). При хранении растворов: $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeOH}^+;$ $2\text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{S} + 4\text{OH}^-.$

В первом случае раствор станет более кислым (константы кислотности аэрационного Fe^{2+} и FeOH^+ соответственно равны $1,8 \cdot 10^{-4}$ и $5,5 \cdot 10^{-4}$). Во втором случае — более щелочным (выделение 2 моль OH^- -ионов на 1 моль S^{2-}).

4. $\text{FeCl}_2 + \text{CaS} = \text{CaCl}_2 + \text{FeS}$	127	111	88
	г/моль	г/моль	г/моль
$v(\text{FeCl}_2) = 1/127 = 7,87 \cdot 10^{-3}$ (моль);			
$v(\text{CaS}) = 1/72 = 1,39 \cdot 10^{-2}$ (моль);			
$v(\text{CaCl}_2) = 7,87 \cdot 10^{-3}$ (моль) или $0,8733$ г;			
$v(\text{FeS}) = 1,39 \cdot 10^{-2}$ (моль) или $0,692$ г;			
$v(\text{CaS})_{\text{ост}} = 6,03 \cdot 10^{-3}$ (моль) или $0,434$ г;			
Масса раствора составит $200 - 0,692 = 199,31$ г.			
$w(\text{CaS}) = 0,434/199,31 = 0,22\%$;			
$w(\text{CaCl}_2) = 0,873/199,31 = 0,44\%$.			

Задача 9.2. 1. Вольфрам (Hydrogene), АлДл-визит, 1783 г.
 "у нас "водородный газ" описывается в "Руководстве к Франке, сочиненном Петром Нидервиком" в 1793 г. затем упоминается в руководстве, которое пользовался в лаборатории химии В.М.Севергин в Мельбурне-Нидервикском университете (1796) под названием "так

водородного вещества", "воспламеняющийся газ". В 1799 г. его назвали "водородным названием", "водородным газом"; "водород" ввел А.Шерер в 1807 г., "водород" — М.Ф.Соколов в 1824 г."

(Б.Н.Менделеев) "Курс общей химии (неорганической). М.: Химгизлит, 1933).
 2. $\text{Me} + \text{aHCl} \rightarrow \text{MeCl}_2 + \text{aH}_2$.
 При растворении 1 моль Me выделяется $a/2$ моль водорода массой $a \cdot 2 \cdot 2 = a$ (г). Зная уменьшение массы, найдем: $0,03 = a/4(\text{Me})$.
 Если $a = 1$, то $4(\text{Me}) = 33$.
 Если $a = 2$, то $4(\text{Me}) = 66$ — значение ближе к Zn (65).

$a = 3$, то $4(\text{Me}) = 100$.
 $a = 4$, то $4(\text{Me}) = 133$.
 Следовательно, металл I — никель, а остальные металлы — двухвалентные (Al, Na, K — еще не были открыты).

Так как объем водорода обратно пропорционален атомной массе металла ($V(\text{H}_2) = m(\text{Me}) \cdot 22,4 / 4(\text{Me})$), то относительные металлы I, II, III обратно пропорциональны объемам водорода:
 $4(\text{Zn}) : 4(\text{Ni}) = 1,356 : 1,405 : 1,202 = 1,14 : 1,2$
 Тогда $4(\text{Ni}) = 4(\text{Zn}) / 1,14 = 57$ (г/моль) — Fe.
 $4(\text{Ni}) = 4(\text{Zn}) / 1,2 = 55$ (г/моль) — Fe.

3. $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$;
 $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$;
 $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$;
 или
 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$;
 $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$;
 $\text{Sn} + 4\text{HCl} = \text{H}_2\text{SnCl}_4 + \text{H}_2$;
 4. При 17 °C и 1 атм молярный объем газа составляет 23,8 л моль.
 Из схемы Zn — Ni.

1 моль 1 моль
 68 г Fe 48 г Sn или 23800 мг
 1 моль 48 г Sn или 23800 мг

1 моль 48 г Sn или 23800 мг
 1 моль 48 г Sn или 23800 мг

1 моль 48 г Sn или 23800 мг
 1 моль 48 г Sn или 23800 мг

1 моль 48 г Sn или 23800 мг
 1 моль 48 г Sn или 23800 мг

1 моль 48 г Sn или 23800 мг
 1 моль 48 г Sn или 23800 мг

непрореагировавшие исходные вещества: магний и оксид кремния).
 2. При хлорировании P образуется хлорид кремния(IV) SiCl_4 — жидкость D.
 При взаимодействии кремния с хлороводородом образуется силкохлороформ — SiHCl_3 — жидкость B.

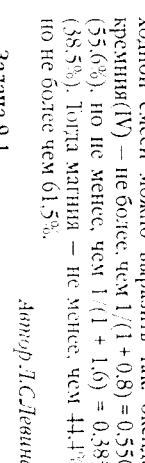
С сильной кислотой может взаимодействовать силицид кремния, образуя силиан SiH_4 , воспламеняющийся на воздухе (газ C). С раствором щелочи может взаимодействовать кремний с образованием водорода (газ A).

3. $2\text{Mg} + \text{SiO}_2 = 2\text{MgO} + \text{Si}$;
 $2\text{Mg} + \text{Si} = \text{Mg}_2\text{Si}$ или суммарная реакция
 $4\text{Mg} + \text{SiO}_2 = 2\text{MgO} + \text{Mg}_2\text{Si}$
 1) $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4$; $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{Cl}_2 = 2\text{MgCl}_2 + \text{SiCl}_4$;
 2) $\text{Si} + 3\text{HCl} = \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$;
 3) $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4$

(реально образуется смесь водорода и пиритов кремния):
 $4\text{Si} + 4\text{NaOH} = \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2$ или
 $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$.
 4. Расчет состава смеси можно провести, предположив, что оксид кремния и магний полностью вступают в реакцию.

Тогда, для того чтобы в результате реакции получился силицид магния, требуется некоторое молярное соотношение
 $v(\text{SiO}_2) : v(\text{Mg}) < 1 : 2$ (60 : 48 = 1 : 0,8 — верное соотношение). Для того чтобы не весь образовавшийся кремний сопровождался избытком магния, исходное молярное соотношение должно быть
 $v(\text{SiO}_2) : v(\text{Mg}) > 1 : 4$ (60 : 96 = 1 : 1,6 — верное соотношение). Тогда соотношение в исходной смеси 1 : (0,8 — 1,6) или состав исходной смеси можно выразить так: оксида кремния(IV) — не более, чем $1/(1 + 1,6) = 0,556$ (55,6%), но не менее, чем $1/(1 + 0,8) = 0,385$ (38,5%). Тогда магния — не менее, чем 44,4%, но не более, чем 61,5%.

Задача 9.4
 Анализ Л.С.Левина



Задача 9.5. 1. При растворении нитрата калия большее количество нитрат-ионов K^+ соед. таким образом, почва фактически пропитывается слабым раствором азотной кислоты. Сильное подкисление губит растения (допустимые значения pH, которые "выдерживают" растения 4-8, т.е. концентрация ионов водорода может изменяться в пределах 10^{-4} - 10^{-8} моль/л).

2. Соединения калия, не приводящие к подкислению — KOH , K_2CO_3 , KH_2PO_4 . Однако KOH и K_2CO_3 приведут к тросни расстении из-за подщелачивания:
 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KHCO}_3 + \text{KOH}$.
 Этого недостатка лишены только KH_2PO_4 , $2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ (электролиз водного раствора KCl с диафрагмой или ртутным катодом).
 $\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3$ (насыщение концентрированного водного раствора KOH диоксида углерода).

Такой путь получения делает пироксиды и др. калия слишком дорогими для массового использования в качестве удобрений. Обычно для нейтрализации почвы используют более дешевый доломит — доломитовую муку (размельченный природный минерал — смешанный карбонат кальция и магния).
 4. Содержание "K⁺" в KH_2PO_4 :
 $94 : 2 \cdot 100 = 0,47$ (47%).
 В KCl : $94 : 2 \cdot 74,5 = 0,63$ (63%).
 Больше 100% "K⁺" может содержаться в соединениях, где на каждый моль калия приходится не более 8 г атомов другого вида. На-

($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 9$) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 35\text{SiO}_2 = 3\text{CaSiO}_3 + 5\text{CO} + 2\text{P}$;
 (9 → 8) $2\text{P} + 3\text{SOCl}_2 = 2\text{PCL}_3 + 3\text{SO}$;
 (9 → 11) $4\text{P} + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$ (P_4O_{10});
 (9 → 12) $3\text{Ca} + 2\text{P} = \text{Ca}_3\text{P}_2$;
 (8 → 5) $\text{PCL}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCL}_5$;
 (5 → 7) $\text{PCL}_3 + \text{VCl}_4 = [\text{PCL}_4][\text{VCl}_4]$;
 (5 → 6) $\text{PCL}_3 + 6\text{NH}_3\text{F} = \text{NH}_4\text{PF}_6 + 5\text{NH}_4\text{Cl}$;
 (5 → 4) $3\text{PCL}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 5\text{POCl}_3$;
 (4 → 3) $\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$;
 (3 → 2) $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ или
 $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 (3 → 1) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ или
 $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
 (3 → $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Анализ Д.Бонидарь

Задача 9.5. 1. При растворении нитрата калия большее количество нитрат-ионов K^+ соед. таким образом, почва фактически пропитывается слабым раствором азотной кислоты. Сильное подкисление губит растения (допустимые значения pH, которые "выдерживают" растения 4-8, т.е. концентрация ионов водорода может изменяться в пределах 10^{-4} - 10^{-8} моль/л).

2. Соединения калия, не приводящие к подкислению — KOH , K_2CO_3 , KH_2PO_4 . Однако KOH и K_2CO_3 приведут к тросни расстении из-за подщелачивания:
 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KHCO}_3 + \text{KOH}$.
 Этого недостатка лишены только KH_2PO_4 , $2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ (электролиз водного раствора KCl с диафрагмой или ртутным катодом).
 $\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3$ (насыщение концентрированного водного раствора KOH диоксида углерода).

Такой путь получения делает пироксиды и др. калия слишком дорогими для массового использования в качестве удобрений. Обычно для нейтрализации почвы используют более дешевый доломит — доломитовую муку (размельченный природный минерал — смешанный карбонат кальция и магния).
 4. Содержание "K⁺" в KH_2PO_4 :
 $94 : 2 \cdot 100 = 0,47$ (47%).
 В KCl : $94 : 2 \cdot 74,5 = 0,63$ (63%).
 Больше 100% "K⁺" может содержаться в соединениях, где на каждый моль калия приходится не более 8 г атомов другого вида. На-

Задача 9.5. 1. При растворении нитрата калия большее количество нитрат-ионов K^+ соед. таким образом, почва фактически пропитывается слабым раствором азотной кислоты. Сильное подкисление губит растения (допустимые значения pH, которые "выдерживают" растения 4-8, т.е. концентрация ионов водорода может изменяться в пределах 10^{-4} - 10^{-8} моль/л).

2. Соединения калия, не приводящие к подкислению — KOH , K_2CO_3 , KH_2PO_4 . Однако KOH и K_2CO_3 приведут к тросни расстении из-за подщелачивания:
 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KHCO}_3 + \text{KOH}$.
 Этого недостатка лишены только KH_2PO_4 , $2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ (электролиз водного раствора KCl с диафрагмой или ртутным катодом).
 $\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3$ (насыщение концентрированного водного раствора KOH диоксида углерода).

Такой путь получения делает пироксиды и др. калия слишком дорогими для массового использования в качестве удобрений. Обычно для нейтрализации почвы используют более дешевый доломит — доломитовую муку (размельченный природный минерал — смешанный карбонат кальция и магния).
 4. Содержание "K⁺" в KH_2PO_4 :
 $94 : 2 \cdot 100 = 0,47$ (47%).
 В KCl : $94 : 2 \cdot 74,5 = 0,63$ (63%).
 Больше 100% "K⁺" может содержаться в соединениях, где на каждый моль калия приходится не более 8 г атомов другого вида. На-

Задача 9.5. 1. При растворении нитрата калия большее количество нитрат-ионов K^+ соед. таким образом, почва фактически пропитывается слабым раствором азотной кислоты. Сильное подкисление губит растения (допустимые значения pH, которые "выдерживают" растения 4-8, т.е. концентрация ионов водорода может изменяться в пределах 10^{-4} - 10^{-8} моль/л).

2. Соединения калия, не приводящие к подкислению — KOH , K_2CO_3 , KH_2PO_4 . Однако KOH и K_2CO_3 приведут к тросни расстении из-за подщелачивания:
 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KHCO}_3 + \text{KOH}$.
 Этого недостатка лишены только KH_2PO_4 , $2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ (электролиз водного раствора KCl с диафрагмой или ртутным катодом).
 $\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3$ (насыщение концентрированного водного раствора KOH диоксида углерода).

пример, в пирриде катина КН — 117,5%, в метил-лическом катина — 120,5% *К.О.*

Автор И.А.Левинсон

Задача 9.6. Газ, содержащий 94,1% серы и имеющий молярную массу $32 : 0,941 = 34$ (г/моль), может быть только сероводородом. Действительно, в XVIII в. серным газом называли H_2S .

2. $m(Ag) = 96/108 \cdot 4/14 = 0,9 : 0,3 = 3 : 1$ или Ag_3N (нитрид серебра).

3. $AgX \rightarrow Ag + \dots$

$HgX_2 \rightarrow Hg + \dots$

По условию, $m(Ag) = 0,015 \cdot m(Hg)$. Обозначим за m массу исходных солей, за X — молярную массу кислотного остатка: тогда $108m/(108+X) - 201m/(201+2X) = 0,015 \cdot 201 \times m/(201+2X)$, откуда $X = 26,3$ г/моль. Кислотный остаток с такой молярной массой — циангидрион ($M(CN^-) = 26$).

Следовательно, прусская кислота — синильная (циановодородная) кислота, а прусские — цианиды, выделяющиеся при нагревании газ дигидан $(CN)_2$ его структурная формула $H \equiv C \equiv C \equiv N$:

$2AgCN \rightarrow 2Ag + (CN)_2$;

$Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2$.

4. По кислородной теории кислот Лавуазье, кислота должна содержать в своем составе кислород. Однако такие кислоты, как сероводородная, соляная, синильная, не содержат кислорода в своем составе. Поэтому со временем кислородная теория Лавуазье уступила место водородной теории Либиха. Среди других теорий укажем на теорию кислот и оснований Аррениуса, Бренстеда-Лоурри, Льюиса, Пирсона, Льюиса-Фудда, Уэлловича и др.

Автор Ю.Н.Медведев

X класс

Задача 10.1. 1. Объемная доля ϕ равна мольной доле газа в смеси.

Массовая доля кислорода в воздухе равна:

$$\varphi(O_2) = \frac{M(O_2)}{M(O_2) + \varphi(N_2) \cdot M(N_2) + \varphi(Ar) \cdot M(Ar)} = \frac{0,21 \cdot 32}{0,21 \cdot 32 + 0,78 \cdot 28 + 0,01 \cdot 40} = 0,232 \text{ или } 23,2\%$$

Бензин представляет собой смесь углеводородов. Поскольку для окисления 12 г углерода до CO_2 необходимо 32 г кислорода, а для превращения 2 г водорода в воду требуется 16 г кислорода, то, учитывая, что соотношение масс бензина и воздуха в нормальном смеси равно

1:15 и приняв массу бензина за 1000 г, можно составить следующую систему уравнений:

$$m(C) + m(H) = 1000,$$

$$\frac{32}{12} m(C) + \frac{16}{2} m(H) = 15000 - 0,232 \cdot 1000.$$

Отсюда $m(C) = 850$ г, что соответствует 85% углерода и 15% водорода в бензине.

2. В случае применения обогащенной смеси бензин поступает в цилиндры в большем количестве, расход топлива увеличивается, топливная экономичность снижается.

3. В обогащенной бензином смеси из-за недостатка воздуха стороны протекать с образованием некоторого количества CO , который оказывает токсическое действие на организм человека (является очень сильным ядом).

4. В случае сильного обогащения смеси бензином и нехватки кислорода топливо не воспламеняется.

5. Поступление с обогащенной смесью меньшего количества воздуха снижает содержание в горючей смеси балластных компонентов (азота), на нагревание которых расходуется часть освобожденной в результате горения топливной энергии. Сэкономленная энергия топлива направляется на совершеншение механической работы.

Автор А.И.Сидякин

Задача 10.2. 1. А — Cu ; Б — $CuCl_2$; В — $CuCl$; Г — $(Cu(NH_3)_2)Cl$; Д — $C_2H_5NH_2$; Е — 29 ; Ж — C_2H_5NO ; З — CuO ; И — $CuSO_4$; К — CH_3COONa ; Л — Cu_2O .

2. А + В = $CuCl$;

Б + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

В + В = $2CuCl$;

$Cu_2(OH)_2SO_4 + 2Cu(OH)_2 = CH_3COONa + Cu_2O + 2H_2O$;

2Cu + O₂ = 2CuO;

3. $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$;

3. $Cu_2(OH)_2SO_4 + 5NaOH =$

$= CH_3COONa + Cu_2O + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$;

4. $4Cu + O_2 = 2Cu_2O$;

5. $2Cu_2O + O_2 = 4CuO$;

6. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

7. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

8. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

9. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

10. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

11. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

12. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

13. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

14. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

15. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

16. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

17. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

18. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

19. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

20. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

21. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

22. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

23. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

24. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

25. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

26. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

27. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

28. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

29. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

30. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

31. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

32. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

33. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

34. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

35. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

36. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

37. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

38. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

39. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

40. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

41. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

42. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

43. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

44. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

45. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

46. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

47. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

48. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

49. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

50. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

51. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

52. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

53. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

54. $2Cu + O_2 = 2CuO$;

ры на 10 °С, а γ — то же самое для 10 °С. Следовательно,

$$\gamma_1 = \gamma_2^{9/5}.$$

Поскольку $2^{9/5} = 1,5$, а $4^{9/5} = 2,2$, правило Вант-Гоффа для шкалы Фаренгейта будет звучать так: "При увеличении температуры на 10 °F скорость реакции увеличивается в 1,5–2,2 раз".

4. $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{10} \frac{\left(\frac{E}{RT}\right)}{\left(\frac{E}{RT}\right)} = 10 \frac{\left(\frac{1}{23} \frac{E}{RT}\right)}{\left(\frac{1}{23} \frac{E}{RT}\right)} =$

$$= 10 \frac{1}{23} \frac{218000 \left(1 - \frac{1}{353}\right)}{8,31 \left(383 - 273\right)} = 6,3.$$

Чтобы убедиться, что это изменение будет зависеть от начальной температуры, рассчитаем его для диапазона 200–210 °С:

$$\frac{v_2}{v_1} = 10 \frac{1}{23} \frac{218000 \left(1 - \frac{1}{383}\right)}{8,31 \left(383 - 273\right)} = 3,2.$$

те изменение скорости зависит от начальной температуры.

5. А. Разветвленные цепные реакции $(2H_2 + O_2 = 2H_2O)$. Скорость скачком увеличивается при небольшом повышении температуры — воспламенение.

Б. Реакции с фотохимической активацией $(3O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O_3)$. Скорость зависит от интенсивности облучения.

В. Реакции с участием веществ, претерпевающих фазовый переход в данном температурном интервале, например реакции в водных растворах при изменении температуры от +5 до -5 °С; при частичном замерзании раствора скорость увеличивается скачком.

Автор Д.М.Житин

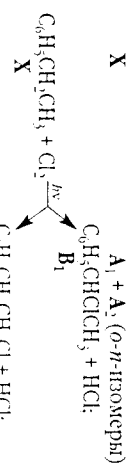
Задача 10.4. 1.3. Из элементного состава γ

$$m(C) : m(H) = 92,3 : 7,7 / 1 = 1 : 1.$$

Простейшая формула γ и γ — CH . Углеводород γ формулы C_nH_n число атомов H значительно меньше, чем в алканах), и поскольку он по-прежнему является сильным окислителем $KMnO_4$, этот углеводород должен содержать бензольное кольцо. Наиболее вероятная формула γ — C_6H_6 . γ является гомологом бензола, содержащим эфирный радикал, так как при свободнорадикальном хлорировании гомологов бензола (при освещении или нагревании) замещению может подвергаться любая из атомов водорода боковой цепи. Эта гипотеза согласуется и с числом изомеров, образующихся

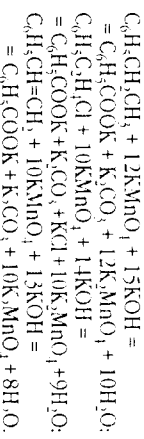
при электрофильном хлорировании этилбензола в присутствии катализатора (*орто-пара*-изомеры). Следовательно, X представляет собой этилбензол $C_6H_5CH_2CH_3$. Соединения А — это *о*- и *п*-этилхлорбензола, так как галоген, связанный с ароматическим ядром, мало подвижен и для галогенбензолов реакции замещения галогена при действии щелочи или реакции отщепления галогеноводорода мало характерны. Соединения В представляют собой 1-фенил-1-хлорэтан и 2-фенил-1-хлорэтан, при действии спиртового раствора щелочи отщепляющие хлороводород с образованием γ -стирола $C_6H_5CH=CH_2$ (C_8H_8).

2. $C_6H_5CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} ClC_6H_4CH_2CH_3 + HCl$
 А₁ + А₂ (*о*-*п*-изомеры)

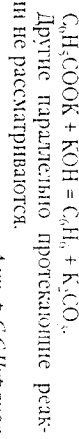


$C_6H_5CH_2Cl + KOH \xrightarrow{спирт} C_6H_5CH=CH_2 + KCl + H_2O$
 В₁ или В₂

В сильнощелочном растворе $KMnO_4$ окисляется до K_2MnO_4 (зеленая окраска раствора), а этилбензол, фенилхлорэтан и спирт окисляются с образованием бензойной кислоты:



В твердом остатке после упаривания раствора будут содержаться наряду с другими веществами бензоат калия и избыток щелочи, поэтому при прокаливании будет происходить образование бензоата:



Автор С.С. Чуринов

Задача 10.5. 1. При реакции вещества А с раствором NaOH образуется раствор нескольких солей. Поскольку при любой последовательности прибавления нитратов масса осадка увеличивается при действии первого реагента, более чем в два раза превращают массы осадков получаемых со вторым реагентом, можно предположить, что сначала выпадают осадок две соли, а затем еще одна. Образова-

ние при щелочном гидролизе вещества А трех солей. Давших осадки с нитратами калия и сербры, мало вероятно. Факт, что в растворе остаются только нитраты, указывает на полную окислительность.

Обозначим образовавшиеся в результате щелочного гидролиза анионы X, Y, Z. На основании таблицы растворимости можно предположить, что в осадках могут быть анионы сульфат, фосфат, сульфид, хлорид, бромид, нитрид, карбонат, оксалат, фторид.

SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	CO_3^{2-}	CO_3^{2-}	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S^{2-}	F ⁻
Ca ²⁺	+	+	+	+	-	-	-	-
Ag ⁺	+	+	+	+	+	+	+	+

Пусть при первой последовательности окисления в реакции с нитратом сербры образуется осадок AgX и его масса составляет 14,4 г. Во втором случае при добавлении нитрата калия образуется только осадок CaY массой 19,5 г. Тогда масса осадка CaZ составляет 33,1 - 19,5 = 13,6 (г), а масса осадка AgZ равна 45,6 - 14,4 = 31,2 (г). Так как $n(Ca^{2+}) = 2m(Ag^+)$, то $m(Z) = 31,2 - 2n \cdot 108 = 13,6 - n \cdot 40$. Отсюда $n = 0,1$.

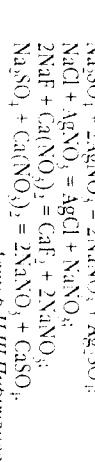
Тогда $M(CaZ) = 136$ г/моль, $d(MZ) = 136 - 40 = 96$ (г/моль). Z — это сульфат-ион.

На основании таблицы растворимости и температуры кипения вещества А можно предположить, что CaX — это фторид калия. Исходя из этого предположения, найдем: $m(CaF_2) = 19,5/78 = 0,25$ (моль), $d(MF) = 0,5$ моль. Так как сера, входящая в сульфат-ион, окислительна, то $m(X) = 0,1$ моль и $m(AgX) = 14,4$ г/моль и $X = Cl^-$. $n(S) : n(F) : n(Cl) = 1 : 5 : 1$. Вещество А — это SF_5Cl .

2. Масса А равна: $0,1 \cdot 162,5 = 16,25$ (г).

3. Получение: $SF_5 + FCl = SF_5Cl$.

4. Уравнения реакций:



Автор Н.Ш. Пиримов

Задача 10.6. 1. Рецидиве полностью отсутствует при продуктах сгорания 1. Возможные варианты для 2 — CO_2 и N_2 . Использование 3 в качестве удобрения свидетельствует, что это $CaCO_3$. Поскольку 1 и 8 вывозят азот из организм, то ясно, что все вещества в печенье должны содержать в своем составе этот элемент.

2. $C_6H_4N_2O_3 + 4,5O_2 = 5CO_2 + 2H_2O + 2N_2$

3. $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C_2$

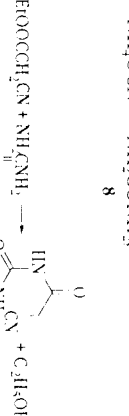
4. $CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$

5. $NH_3 + CO = HCN + H_2O$

6. $NH_3 + HCN = NH_2CN$

7. $NH_2CN + H_2O_2 = NH_4OCN + H_2O$

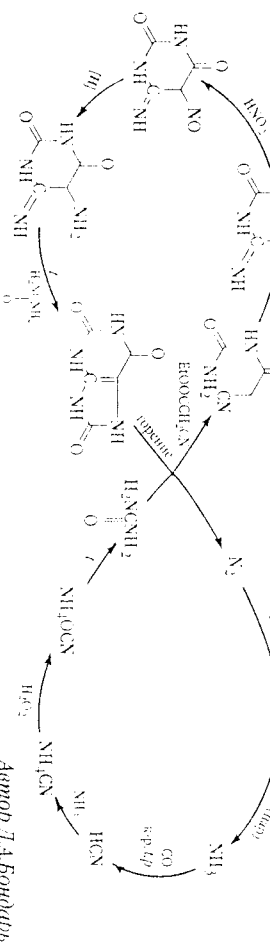
8. $NH_4OCN \rightleftharpoons NH_2CONH_2$



9. $\begin{matrix} O \\ || \\ HN-CH_2-CH_2-C(=O)-NH-NH-C(=O)-NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{OH^-} \begin{matrix} O \\ || \\ HN-CH_2-CH_2-C(=O)-NH-NH-C(=O)-NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O$

10. $\begin{matrix} O \\ || \\ HN-CH_2-CH_2-C(=O)-NH-NH-C(=O)-NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{HNO_2} \begin{matrix} O \\ || \\ HN-CH_2-CH_2-C(=O)-NH-NH-C(=O)-NO \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O$

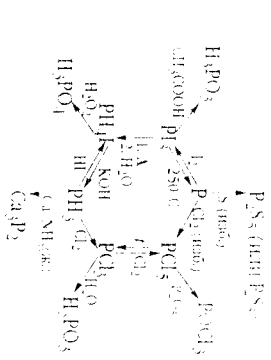
11. $\begin{matrix} O \\ || \\ HN-CH_2-CH_2-C(=O)-NH-NH-C(=O)-NO \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2N-C(=O)-OH} \begin{matrix} O \\ || \\ HN-CH_2-CH_2-C(=O)-NH-NH-C(=O)-NO \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + 2NH_3$



Автор Д.А. Бондырь

XI класс

Задача 11.1

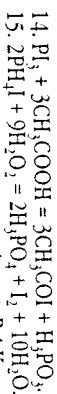


A — P; B — P₂; B — P₂S₅; Г — P₂S₅; Д — P₂S₅; E — P₂S₅; Ж — P₂S₅; З — P₂S₅; И — H₃PO₄; K — Ca₃P₂; Л — H₃PO₄.

Написание $H_2C(PHO_2)$ вместо H_2PO_3 считается верным.

Уравнения реакций:

- $2P + 3S_2 = 2P_2S_5$
- $2P_2S_5 + 2P = 3P_2S_4$
- $6P + P_4 + 12H_2O = 3PH_3 + 4H_3PO_3$
- $PH_3 + KOH = PH_2^- + H_2O + K^+$
- $PH_3 + HCl = PH_2Cl$
- $PH_3 + 3Cl_2 = PCl_3 + 3HCl$
- $P_2Cl_4 + Cl_2 = P_2Cl_6$
- $2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$
- $PCl_5 \xrightarrow{H_2O} PCl_3 + Cl_2$
- $2P + 5S = P_2S_5$ (или $2P + 3S = P_2S_3$)
- $3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$
- $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$
- $2PH_3 + 5Ca = Ca_3P_2 + 3H_2$



Автор В.А.Хакенко

Задача 11.2. Осадок **Е**, представляющий соль бария, не растворимую в кислотах, может быть сульфатом бария. Следовательно, одной из исходных кислот была серная кислота. Тогда в другой реакции получения **В** сульфит-ион образуется в результате окисления некоторого газа другой кислотой — окислителем.

Газ **В** имеет плотность по водороду 32, следовательно, его молярная масса равна 64 г/моль. Под условия задачи подходит оксид серы(IV) — некоторый газ, окисляемый другой кислотой-окислителем. Одной из распространенных кислот-окислителей является азотная кислота (**А**), которая при реакции с SO_2 образует нитрозисерную кислоту (нитрозилсульфид) **В**:

$$\text{HNO}_3 + \text{SO}_2 = (\text{NO})\text{HSO}_4 \quad (1)$$

Этот же нитрозилсульфид образуется при взаимодействии серной кислоты (**Д**) со смесью NO и NO_2 (газ **Г**), которая находится в равновесии с N_2O_4 при комнатной температуре:

$$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 \quad (2)$$

$$2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2 = 2(\text{NO})\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

При растворении в воде **В** гидролизуется с образованием серной и неустойчивой азотной кислот:

$$(\text{NO})\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = [\text{HNO}_2] + \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (4)$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HNO}_3 \quad (5)$$

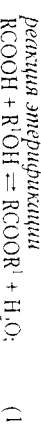
Расчеты подтверждают полученные результаты: из 2,03 г нитрозисерной кислоты **В** по уравнениям (4) и (5) образуется 3,72 г сульфата бария **Е**. Не растворимого в кислотах.

Сенегат бария BaSeO_4 , также не растворима в кислотах соль бария, не удовлетворяет условию задачи, так как оксид сенегата(IV) является твердым веществом и не окисляется концентрированной азотной кислотой.

Автор Н.Ш.Пирхулиев

Задача 11.3. 1. Вещество **А** должно содержать как алильный, так и алкильный фрагменты, образующиеся одновременно, т.е. должно относиться к классу сложных эфиров.

Получение сложных эфиров:



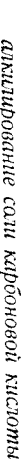
реакция перегруппировки

$$\text{RCOOR}^2 + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOOR}' + \text{R}''\text{OH}$$

ацилирование спирта ангидридом



ацилирование спирта диалкилангидридом

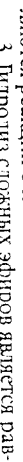


алкилирование соли карбоновой кислоты

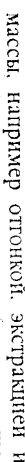


2. Из указанных реакций обратными являются реакции 1 и 2.

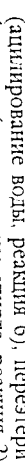
3. Пиролиз сложных эфиров является равновесной реакцией в присутствии кислотого катализатора:



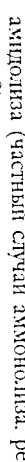
Следать расщепление сложного эфира не обратимым можно путем смещения равновесия либо физическими методами (удаление одного из продуктов реакции из реакционной массы, например отгонкой, экстракцией и т.д.), либо химическим путем (например щелочным гидролизом):



4. Алкилирующие свойства сложных эфиров проявляются, например, в реакциях нитролиза (алкилирование воды, реакция 6) и алкилолиза (алкилирование кислот, реакция 8), алкилирующие — в реакциях гидролиза (алкилирование воды, реакция 6), перегруппировки (алкилирование спирта, реакция 2), алкилолиза (частный случай аммонолиза, реакция 9):



5. Примером **В** может служить этилбензоат в реакции с этилатом натрия (реакция 10):



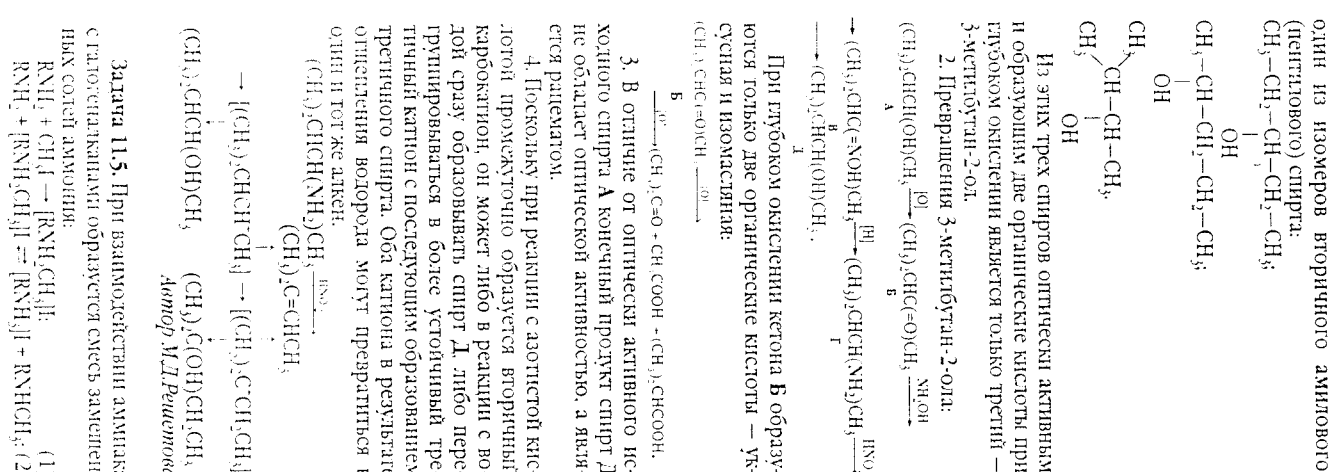
Протекание такой реакции может быть доказано методом меченых атомов с использованием меченого этилата натрия.

6. Условие 5 не выполняется для эфиров, содержащих водород при альфа-углеродном атоме и вступающих в сложноеэфирную конденсацию (реакция 11):

$$2\text{СН}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOC}_2\text{H}_5 = \text{СН}_3\text{COCH}(\text{Na})\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{С}_2\text{H}_5\text{ОН} \quad (11)$$

Автор Г.А.Северда

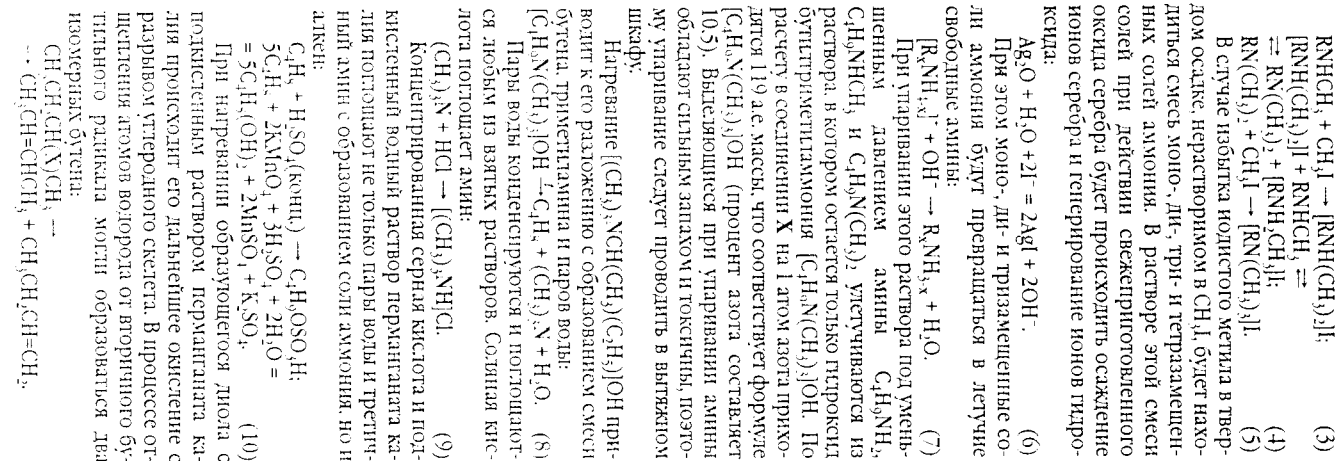
Задача 11.4. 1. При малом окислении спиртов образуется либо альдегид, либо кетон. Поскольку вещество **В** содержит один атом кислорода и не восстанавливает фениловую аммиачную соль, это — кетон, а конкретный спирт —



Автор М.Д.Решетова

Задача 11.5. При взаимодействии аммиака с алкоксидными образуются смеси замещенных солей аммония:

$$\text{RNH}_2 + \text{СН}_3\text{I} \rightarrow [\text{RNH}_2\text{СН}_3]^+\text{I}^- \quad (1)$$

$$\text{RNH}_2 + [\text{RNH}_2\text{СН}_3]^+\text{I}^- \rightarrow [\text{RNH}_2\text{СН}_3\text{RNH}_2]^+\text{I}^- + \text{RNHСН}_3 \quad (2)$$


При деструктивном окислении *цис-транс*-бутенов-2 образуются бутандиол-2,3 и в дальнейшем только уксусная кислота. Окисление бутена-1 приводит к образованию бутандиола-1,2, дальнейшее окисление которого приводит к пропионовой кислоте и сопровождается выделением углекислого газа (плотность по воздуху равна 11):

$$5\text{C}_4\text{H}_8(\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 5\text{CO}_2 + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 22\text{H}_2\text{O}.$$

Следовательно, разложение четвертичного аммониевого основания протекает не с образованием наиболее замещенного алкена (правильно Зайцева), а с образованием наименее замещенного алкена (правильно Гофмана).

Автор С.С. Чуринов

Задача 11.6

1. В соответствии с уравнением реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

2. Общий порядок реакции равен 3.

3. $P = CKT$, откуда

$$P(\text{NO}) = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 273 \text{ К} = 11,3 \text{ кПа},$$

$$P(\text{O}_2) = 0,02 \text{ моль/л} \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 273 \text{ К} = 4,5 \text{ кПа}.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТИП

IX класс

В семи пронумерованных пробирках находятся орто-фосфаты следующих катионов: натрия, магния, кальция, цинка, марганца, алюминия и железа(III).

а) Представьте в виде плана наиболее простой путь идентификации этих веществ.

б) Пользуясь нахождением на столах реагентами и оборудованием, определите состав каждой из пробирки. Приведите уравнение реакции.

Реагенты	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	AlPO_4	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	FePO_4	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
H_2O	Р-реинне	—	—	—	—	—	—
CH_3COOH	—	Р-реинне	Р-реинне	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	Р-реинне	—	—	—
NH_4Cl	—	—	—	—	—	—	—

Примечание: * фосфат магния определяет катионем NaOH на твердую соль или на раствор $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

** фосфат магния определяет катионем NH_4Cl на раствор $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

4. Из кинетического уравнения

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}.$$

$$k_0 = \frac{2,48 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}}{0,05^2 \text{ моль}^2/\text{л}^2 \cdot 0,02 \text{ моль/л}} = 4,96 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}).$$

$$k_{35} = \frac{4,40 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}}{0,05^2 \text{ моль}^2/\text{л}^2 \cdot 0,02 \text{ моль/л}} = 8,80 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}).$$

5. Полагая, что предэкспоненциальный множитель A не зависит от температуры, имеем:

$$\frac{k_{35}}{k_0} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot 298\text{K}}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot 273\text{K}}\right)} = 1,77.$$

ОТКУДА

$$\ln 1,77 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273} \right); E_a = 15,4 \text{ кДж/моль}.$$

$$A = k_{35} / \exp(-E_a/R) = 293 \text{ К} = 4420 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}).$$

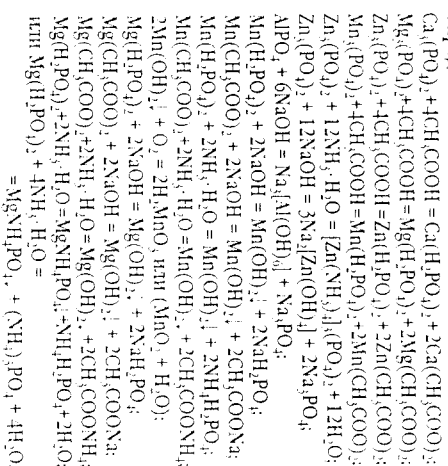
6. Вступление половины хлора в реакцию означает уменьшение его концентрации на 0,01 моль/л. Это повлечет за собой снижение концентрации оксида азота(II). Остаточные концентрации хлора и оксида азота составят соответственно 0,01 моль/л и 0,03 моль/л.

Скорость реакции в этом случае составит:

$$v = k_{35} \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 8,80 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}) \cdot 0,03^2 \text{ моль}^2/\text{л}^2 \cdot 0,01 \text{ моль/л} = 7,92 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Автор А.А. Сидиркин

Уравнения реакций предположенной схемы определения:



X класс

В вашем распоряжении имеются следующие карбоильные соединения: бензальдегид, ацетифенон (метилфенилкетон), индолуксальдон, гептандол-4.

1. Какими способами можно определить строение каждого из предложенных соединений? Напишите уравнения предлагаемых реакций.

2. Определите, какие из этих соединений находятся в предельной или смеси, проведя предельно возможное количество этих соединений.

Примечание: методика синтеза и анализа выдана учащемуся после сдачи ответа на первый вопрос.

Методика

Получение 2,4-динитрофенилгидразона

В пробирку с ~ 2 мл водно-спиртового раствора 2,4-динитрофенилгидразина (ДНФГ), содержащего небольшое количество серной кислоты, добавляйте, взбалтывая ~ 1 мл спиртового раствора выданной контрольной смеси карбонильных соединений. Оставляют на 15–20 мин до полного выпадения осадка. Кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре дважды 3–4 мл воды и затем дважды 3–4 мл этанола. *Анализ смеси 2,4-динитрофенилгидразона ион методом монокристаллической дифракции (ICSD) на спирале*

Готовят раствор контрольной смеси 2,4-динитрофенилгидразона. Для этого растворяют в пробирке небольшое количество синте-

зированных кристаллов (~ 0,1 г) в 1–2 мл хлороформа. На небольшую пластинку синфлора на расстоянии ~ 1 см от нижнего края наносят с помощью капилляра (для удобства нанесения можно предварительно провести карандашом по линейке тонкую линию) образцы стандартных 2,4-динитрофенилгидразонов бензальдегида, ацетифенона, индолуксальдона, гептандол-4 (растворяя в хлороформе) и контрольную смесь на расстоянии ~ 1 см друг от друга (диаметр пятен не более 0,4 см). В хроматографический стакан, содержащий ~ 0,5 см по высоте элюента (в качестве элюента используется смесь растворителей — хлороформ:ацетон:гексан = 3:3:19 по объему), помещают пластинку, накрывают стакан крышкой. После того как элюент поднимется почти до верха пластинки, пластинку вывешивают из стакана и отмечают карандашом профит элюента, высушивают пластинку на воздухе и отмечают положение пятен на хроматограмме.

Оформление ответа

1. Рассчитайте значение R_f для стандартных 2,4-динитрофенилгидразонов и смеси. Величина R_f определяется как отношение расстояния, пройденного центром пятна вещества, к расстоянию, пройденному фронтом растворителя. Определите состав контрольной смеси.

2. Напишите уравнение реакции карбоильного соединения с ДНФГ.

3. Объясните необходимость добавления серной кислоты при синтезе 2,4-динитрофенилгидразонов. Можно ли заменить серную кислоту на уксусную?

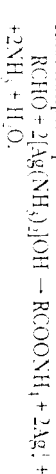
4. На каких физико-химических законах основан принцип ТСХ?

Ответы

1. Карбоильные соединения образуют продукты конденсации с азотистыми основаниями типа NH_2X (гидроксиламины, фенилгидразин, селеназиды и др.):



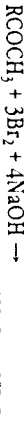
Альдегиды дают качественные реакции с реактивом Толленса и фенилгидроксилазона, например:



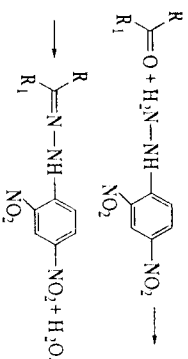
Альдегиды, метилкетоны и индолоуксальдонная кислота вступают в реакцию с гидросульфитом натрия с образованием характерных белых осадков.



Метилкетоны образуют бромоформ при действии на них брома со щелочью:



2. Уравнение реакции карбонильного соединения с ДНФГ:



3. В связи с тем, что ДНФГ обладает низкой нуклеофильностью, требуется повысить электрофильность карбонильной группы для легкого или кетона, что достигается ее протонированием. Слабая уксусная кислота недостаточно повышает реакционную способность карбонильной группы для ее взаимодействия с 2,4-ДНФГ.

4. Принцип ИСХ основан на сорбции и десорбции различных классов соединений на твердом сорбенте.

XI класс

Определите содержание дихромата калия (I) в выданном растворе методом перманганометрического титрования.

Составьте краткую методику проведения анализа. Приведите уравнения соответствующих реакций и расчетные формулы. Объясните необходимость использования серной и фосфорной кислот.

Решение
Методика определения концентрации
 KMnO₄ В колбу для титрования переносит 10 мл 0,05 М раствора FeSO₄, 10 мл 1 М H₂SO₄ и 2 мл 2 М H₂PO₄ и титрует раствором KMnO₄ до появления бледно-розового окраски, не исчезающей в течение ~1 мин.

При этом протекает следующая реакция:
 $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$
 Расчет концентрации KMnO₄ проводят по формуле:

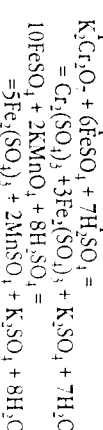
$$c(KMnO_4) = \frac{c(FeSO_4) \cdot V(FeSO_4)}{5V(KMnO_4)}$$

где V(KMnO₄) — объем пошедшего на титрование раствора KMnO₄,
 V(FeSO₄) — точно отмеренный объем 0,05 М раствора FeSO₄ (10 мл).

Методика определения содержания K₂Cr₂O₇ в растворе

Полученный для анализа раствор K₂Cr₂O₇ в мерной колбе доводят до метки литийтирванной водой и перемешивают. В колбу для титрования переносит 10 мл раствора K₂Cr₂O₇, добавляют 10 мл 1 М раствора H₂SO₄, 2 мл 2 М H₂PO₄ и 20 мл 0,05 М FeSO₄. При добавлении раствора сульфата железа наблюдается изменение окраски раствора K₂Cr₂O₇ на изумрудно-зеленую. Избыток FeSO₄ оттитровывают раствором KMnO₄ до изменения окраски на серо-сиреневую.

При этом протекают реакции:



Расчет содержания K₂Cr₂O₇ проводят по формуле:

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{c(FeSO_4) \cdot V(FeSO_4) - 5c(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{1000} \cdot \frac{V}{V_p} \cdot \frac{V_r}{V_r}$$

c(FeSO₄) — молярная концентрация FeSO₄ (0,05 М),
 V(FeSO₄) — объем FeSO₄, добавленный к раствору K₂Cr₂O₇ (20 мл),
 c(KMnO₄) — молярная концентрация KMnO₄,
 V(KMnO₄) — объем KMnO₄, использованный на титрование избытка FeSO₄.

49 — молярная масса эквивалента K₂Cr₂O₇,
 V_r — объем колбы,
 V_p — объем пипетки.

Серная кислота используется для создания кислой среды, необходимой при перманганатометрическом титровании, и предотвращает гидролиз ионов Fe(III), образующихся в результате окислительно-восстановительной реакции. Фосфорная кислота связывает ионы Fe(III) в бесцветный комплекс и катализирует процесс.

ПЯТЫЙ ЭТАП (заключительный)

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

IX класс

Задача 9.1. Белое кристаллическое вещество I хорошо растворимо в воде (85,2 г на 100 г воды при 20°С), способно окрасивать пламя в желтый цвет. Водный раствор I проявляет слабокислотную реакцию. К водному раствору, содержащему 100 г I, был добавлен избыток аммиака NH₄CH₃COO, а затем прилит избыток раствора нитрата серебра. В результате вылился осадок желтого цвета массой 2,69 г. Растворюю пипетой при титровании избытка I М раствора азотной кислоты.

При нагревании I до 200°С его масса уменьшается на 23%, дальнейшее нагревание приводит к плавлению, и образующийся расплав застывает в стекловидную прозрачную массу. II. Общая потеря массы при этом составляет 34,6%.

Навеску 6,00 г II растворили в воде (раствор имеет нейтральный pH), добавили небольшое количество сульфата натрия и оттитровали 1 М раствором хлорида бария. В процессе титрования раствор оставался прозрачным, помутнение раствора было зафиксировано лишь после добавления 9,8 мл 1 М раствора хлорида бария.

1. Определите состав соединений I и II. Приведите их названия.
2. Почему водный раствор I имеет слабокислотную реакцию, а раствор II — нейтральный?
3. Для чего при осаждении желтого осадка в раствор добавляли избыток аммония?
4. Почему образовались сульфата бария приливают только после прибавления 9,8 мл раствора?

Автор Д.И.Менделеев

Задача 9.2. Синеродистый или ... (1) калий ... (2), представляя в химическом и физическом (так, напр. ... (2) кристаллический кубический (так, как КСl) отношении некоторое сходство с галогенидами солями калия, проявляет не только по уравнению KNO + ... + ... (3), но также каждый раз, когда достигнуте розное вещество, напр., прокаленный остаток животного чарств, накладывается в присутствии металлического калия или соединений калия, даже — при прокалывании смеси поташа и угля в струе азота. Для получения синеродистого калия употребляют ту желтую соль о

которой говорено в главе 9, а заводской продукт будет описан в главе 22. Если желтую соль измельчить и высушить так, чтобы она потеряла свою кристаллизационную воду, то она при кратковременном жаре плавится и разлагается на ... (4) и ... (5), оставляя синеродистый калий: ... = ... + ... + ... (6). Разложение закончено, когда вся масса синеродистого калия раствор ... (2) реагирует сильно щелочным образом, имеет ... (7) запах свойственный ... (8) кислоте. Способность синеродистого калия давать двойные соли с другими синеродистыми металлами чрезвычайно явственно проявляется в том, что многие металлы растворяются в растворе синеродистого калия с поглощением кислорода или с выделением водорода."

(Д.И.Менделеев "Основы химии, 1947, т. 2, с. 25)

1. Восстановите пропущенные в тексте Менделеева слова (1, 4, 5, 7, 8), формулы (2), уравнения реакций (3, 6).

2. Какие продукты могут образоваться при взаимодействии синеродистого калия с нитратом серебра (уравнения реакций)?

3. Приведите по одному примеру реакции растворения металла в растворе синеродистого калия: а) с выделением водорода; б) с поглощением кислорода.

4. Предложите ваше объяснение названию "синеродистый".

Автор Д.И.Менделеев

Задача 9.3. Соединения щелочных металлов с водородом (гидриды) для лития, натрия и калия кристаллизуются в градиентированной кубической решетке (структурный тип NaCl) с числом формульных единиц равным 4. Основные параметры этих соединений приведены в таблице.

Элемент	Параметр решетки (а, нм)	Плотность (г/см ³)	Энтальпия образования (кДж/моль)	Температура плавления (°С)
Li	0,4085	0,668	?	680
Na	0,4380	0,998	—	—
K	0,5760	0,133	-57,8	—

1. Оцените радиус иона водорода, исходя из приведенных данных.

2. Определите энтропию образования глицериды лития, если при растворении 1,000 г метилглицевого лития в 1 л воды выделяется 31,86 кДж теплоты а при растворении 1,000 г глицериды — 16,41 кДж.

3. Оцените, как будет меняться энергия кристаллической решетки гидридов щелочных металлов от лития к цезию. Какой фактор, на ваш взгляд, является определяющим в этом изменении? (Для справки: ионный радиус хлора — 0,181 нм.)

4. Предскажите, как будет меняться термическая устойчивость гидридов в ряду Li — Cs.

Автор А.И.Жидков

Задача 9.4. В таблице приведены свойства соединений элемента X.

Соединение	M	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Промышленное название
1	88,0	-128,0	-183,7	1,64 [†] (-131 [†] °C)	R14
2	104,5	?	-181	2,3(-30 [†] °C)	R13
3	120,9	-29,8	-155	2,13(29 [†] °C)	R12
4	137,4	+23,8	-111	2,28(29 [†] °C)	R11
5	153,8	+76,7	-22,9	2,2(29 [†] °C)	?

1. Установите состав соединений.

2. Приведите строение (прекмерное) для 1 и 4.

3. Заполните пропуски (?) (принять строение всех молекул идеальным).

4. Напишите уравнения реакции: а) промышленного получения 5, б) взаимодействия 5 с Al_2O_3 .

5. Расшифруйте, что может означать промышленное название.

6. Приведите тривиальное (техническое) название этой группы соединений.

Автор Д.А.Бондарь

Задача 9.5. Взаимодействие водного раствора янтра с перфтором в присутствии кислоты приводит к образованию серого порошка, который легко взаимодействует с концентрированным раствором красной кровяной соли. Вещество, получаемое при этом, под действием серной кислоты дает черную осадок, который при длительном кипячении с царской водкой становится белым. Офитогранитный белый осадок при прокаливании с

поташем образует то же вещество, что и в первом опыте.

1. Приведите формулы и современные названия веществ, скрытых в тексте под тривиальными или историческими названиями.

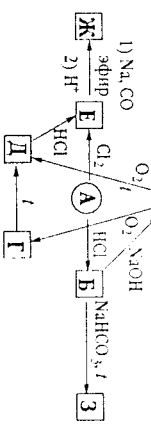
2. Напишите уравнения оговоренных в условии реакций.

3. Расворы каких солей могут взаимодействовать с конечным продуктом описываемых превращений?

4. Какие процессы могут происходить при сливании водных растворов янтра и жидкого стекла?

Автор Ю.Н.Медведев

Задача 9.6. Рассмотрите приведенную ниже схему превращений соединений А — Ж отного и того же элемента.



Свойства	А	В	Г	Д	Е	Ж	З
Обработка (серая)	н	н	н	н	н	н	н
Растворимость в воде	н	р	н	н	р	н	н

1. Определите вещества А — З и напишите уравнения реакций.

2. Предложите строение соединений Е и Ж в газовой фазе (графический).

3. Какие продукты могут образоваться при действии на соединение Е раствора гидрокарбоната натрия (уравнение химической реакции)?

Автор Д.А.Бондарь

Х.класс

Задача 10.1. При смешении одинаковых объемов 0,04 М раствора NaOH и 0,02 М раствора H_2SO_4 в титровальном сосуде температура полученного раствора поднялась с 25,00 до 25,25 °С. При смешении таких же объемов 0,02 М раствора Ba(OH)_2 и 0,02 М раствора H_2SO_4 температура полученного раствора поднялась с 25,00 до 25,31 °С.

1. Рассчитайте теплоту выделяющуюся при получении 1 моль сульфата бария в растворе.

2. Какие факторы могут обуславливать отклонение рассчитанных вами значений от истинных?

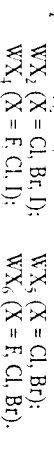
3. При наличии достаточного количества реактивов, какие объемы предпочтительнее использовать — 1 л или 10 м? Почему?

4. Можно ли на основании данных задачи рассчитывать тепловой эффект реакции $\text{H}^+(\text{P}) + \text{OH}^-(\text{P}) = \text{H}_2\text{O}$?

Если да — рассчитайте, если нет — объясните, почему.

Автор Д.М.Жилин

Задача 10.2. Известны галогениды вольтфара следующего состава:



Определите формулы галогенидов вольтфара А, В, Г, Д и Е, и напишите уравнения реакций, если имеются следующие сведения:

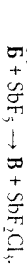
1. А образуется в некоторых лапках накаливания и (по одной из версий) подпадает срок их службы. (Калим образую?)

2. В образуется в виде сине-фиолетовых кристаллов при пропускании паров тетрахлорметана над нагретым до 300 °С порошком триоксида вольтфара:

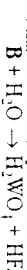


3. При действии на Б выделит фенола на 0,1 М спиртовой раствор В выделит красный осадок, а полученный раствор представляет собой 0,6 М спиртовой раствор соляной кислоты (пиро называет фенола).

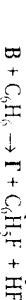
4. В получают на Г и пентафторида сурьмы в платиновом закрытом сосуде, охлаждаемом спирком:



5. В представляет собой бесцветный газ ($t_{\text{пл}} = 19,5^\circ\text{C}$), разлагающийся водой:



6. Красно-коричневое твердое вещество Г получают нагреванием при 110 °С в течение 7 дней безводного раствора В:



7. Д разлагается концентрированной азотной кислотой по схеме:



8. Е получают в виде черно-синих поливалентных кристаллов при восстановлении Д водородом при 150 °С в присутствии хлорида пентака. Прием на какой-либо атомный в реактивно моль водорода образуется 0,6⁻ моль Е.

9. Е взаимодействует на холоду с водой с образованием WO_2 .

$\text{E} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_2 + \text{HBr} + \text{H}_2$

10. А может быть получен восстановлением В водородородом при нагревании.

Автор А.Г.Завьялов

Задача 10.3. Вещество X, синтезируют основной реакцией нитрата металла А с продуктом реакции бутилинитрата с гидридом в щелочной среде.

При слабом нагревании навески X массой 1,000 г образовалось 0,231 л газообразного продукта Y, плотность 1,25 г/л (н.у.).

Вещество X, получают, приливая к раствору нитрата металла В раствор продукта реакции мочевины с карбонатом калия при 200 °С. Вещество X, имеет такой же качественный и количественный состав, как и X₂, но существенно отличается по термической стабильности. При слабом нагревании вещества X₂ массой 1,000 г объем полученного газа X₂ составил 0,236 л (плотность 1,25 г/л) при н.у.

1. Определите А, В, X₁, X₂ и X₃. Запишите уравнения реакций синтеза X₁ и X₂ и разложения веществ X₁, X₂.

2. Что представляют собой газы Y₁ и Y₂?

3. В каких областях человеческой деятельности используются вещества X₁ и X₂?

4. Предложите структурные формулы аниона, входящего в состав веществ X₁, X₂ и X₃.

5. Какие продукты образуются, если при получении вещества X₂ изменить порядок связывания растворов?

Авторы В.И.Фридрихин, Д.В.Рябинин

Задача 10.4. При сплавлении хлорида аммония с мочевиной в мольном соотношении 2:3 происходит реакция, сопровождающаяся выделением аммиака и углекислого газа. Если исходные реагенты смешать в соотношении 2:3, то газ выделяется в четыре раза, если в соотношении 1:3 — полностью. Образован полученный спиртовой раствор этила-нол натрия, отделив выпавший осадок, удалив избыток ионов натрия из раствора и выпарив молочный раствор, можно получить бесцветные разлагающиеся на воздухе легкоплавкие кристаллы вещества X. Они хорошо растворяются в воде, прием водный раствор имеет сильнокислотную реакцию, вызывает шесточные ожоги и растворяет аморфный SiO_2 . Водные растворы X очень медленно гидрируются до мочевины и аммиака. По данным элементного анализа соотношение числа атомов N и C в X составляет 3:1.

1. Нарисуйте структурную формулу вещества X.
 2. Запишите уравнения всех упомянутых в задании реакций.

3. Чем обусловлено различие в растворимости продуктов реакции в спирте при разных исходных соотношениях мочевины и хлорида аммония?

4. Одной из стадий получения вещества X является уделение ионов натрия из спиртового раствора. Предложите наилучший на ваш взгляд способ решения этой проблемы.

5. Объясните причину сильнокислотных свойств вещества X. Нарисуйте все резонансные формы протонированного X.

6. При нагревании водного раствора вещества X с формальдегидом образуются полимеры, причем, если отношение X и CH_2O примерно равно 1:2, образуется растворимый полимер, а при отношении 1:4 — нерастворимый. Нарисуйте структурные формулы этих полимеров и объясните различие их растворимости.

Автор Д.М.Жилин

Задача 10.5. При нагревании 1,2-дифторэтана с 80%-ной серной кислотой отгоняется жидкость X ($d_{4\text{м}} = 100^\circ\text{C}$ при давлении 1 атм), смешиваясь с водой в любых соотношениях, устойчивая в действии кислот и оснований. При добавлении брома к жидкости X выпадает осадок Y, содержащий 64,5% брома (по массе). Взаимодействие Y с толуолом преимущественно приводит к образованию одного соединения Z, устойчивого к действию раствора щелочи.

1. Установите формулы X, Y и Z.
 2. Напишите уравнения происходящих реакций.

3. Объясните, почему при реакции Y с толуолом в стандартных условиях образуется преимущественно только одно соединение.

4. Объясните, почему при реакции Y с толуолом при повышении температуры образуется смесь изомерных соединений, различающихся по отношению к раствору щелочи.

5. Объясните, какие реакции могут протекать при замене 1,2-дифторэтана на 1,1-дифторэтан или на изомерные дихлорэтаны. Напишите схемы возможных реакций.

Автор С.С.Чурянов

Задача 10.6. При упаривании некоего раствора при 100°C выпали бесцветные кристаллы ве-

щества A. Их выпустили над P_2O_5 . 10.0 мг выпущенных кристаллов в течение 40 мин нагрели в токе кислорода при 800°C , при этом выделилось 8.04 мг CO_2 , 3.28 мг H_2O и осталось 6.45 мг зола. Другую такую же навеску смешали с 20.0 мг SiO_2 и нагрели точно так же, при этом выделилось 10.7 мг CO_2 и 3.31 мг H_2O . Других газообразных при 800°C веществ не выделялось.

Когда исходный раствор упарили под вакуумом при 40°C , выпали бесцветные кристаллы B, которые выпустили над CaCl_2 . При нагревании 10.0 мг B с избытком SiO_2 в течение 40 мин в токе кислорода при 800°C выделилось 6.46 мг CO_2 и 5.89 мг H_2O .

Напишите формулы веществ A и B и назовите их. Запишите уравнения всех упомянутых в задаче реакций.

Автор Д.М.Жилин

XI класс

Задача 11.1. Нерстворяемое в воде вещество, известное под названием "диартовый порошок", содержит элемент X (63,7% по массе), элемент Y (12,52% по массе) и хлор. Навеску "диартового порошка" прокипятили с водным раствором карбоната натрия. При этом было получено белое, также нерастворимое в воде вещество A.

Вещество A растворили в избытке соляной кислоты и раствор разделили на три части. К первой из них стали по каплям добавлять раствор Na_2S . При этом сначала выпал оранжевый осадок B, который при дальнейшем прибавлении Na_2S постепенно растворялся. Ко второй части раствора добавили избыток раствора NaOH и, вслед за этим, пероксид водорода. При этом наблюдалось образование мелких белых кристалликов осадка C. К третьей части добавили несколько гранул никеля. При этом образовался темный осадок, не растворимый в соляной кислоте, и выделяется газ D. При пропускании которого через нагретую стеклянную трубку на внутренней поверхности носикой оставил зеркальный налет.

1. Приведите формулу "диартового порошка" Oткуда произошло его название?
 2. Определите указанные в задаче вещества. Приведите уравнения реакций.
 3. Как можно удалить зеркальный налет с поверхности трубки?

Автор В.А.Хомченко

Задача 11.2. При пропускании сероводорода в раствор соли A, наименьший димина-

ком, в зависимости от количества поглощенного газа в растворе могут образовываться соединения A_1 , A_2 , A_3 , A_4 :

Соотношение $\text{H}_2\text{S}/\text{A}_i$ (моль)	Образующиеся соединения	Цвет	Массовая доля элемента Э в A_i (%)
-	A_1	Бесцветный	64,79
1:1	A_2	Желтый-желтый	58,23
2:1	A_3	Желтый-желтый	52,87
4:1	A_4	Красный	

При осторожном подкислении раствора соли A, выпадает темно-коричневый осадок B, который при обжиге переходит в вещество B₀, лимонно-желтого цвета. B₀ можно также получить обжигом твердого A₂. При этом из 0,71 г A₂ можно получить 0,58 г B₀.

- В состав всех соединений A₁ и B₂ входит элемент Э.
 1. Определите элемент Э, вещества A₀ — A₄, B₀ и B₂.
 2. Напишите уравнения протекающих реакций.
 3. Может ли существовать соединение, катионный состав которого совпадает с катионным составом соединения A₂, а массовая доля элемента Э такая же, как в соединении A₂?
 4. Объясните происхождение названия элемента Э.

Замечание: при решении задачи массовые доли элементов учитываются с точностью до десятых.

Автор А.Д.Зайцев

Задача 11.3. Если к солянокислому диметиламину в растворе 40%-ного формалина постепенно добавлять твердую щелочь, то образуется жидкость X, содержащая 27,45% азота. При взаимодействии X с резорцином (1,3-дигидроксибензолом) в присутствии кислотой выделяется незначительное количество одно известно Y. Обработка щелочного раствора Y напытком воднистого метана приводит к образованию соединения Z, которое при действии 1 моль уксусного ангидрида дает не растворимое в воде и разлагаемое в растворе щелочи соединение A, продукт сторания которого в кислом среде полностью поглощается раствором щелочи.

• Напишите уравнения всех описанных превращений, указав при этом последователь-

ность всех стадий в цепочке $\text{Y} \rightarrow \text{Z}$. Почему X является единственным продуктом реакции резорцина с X?

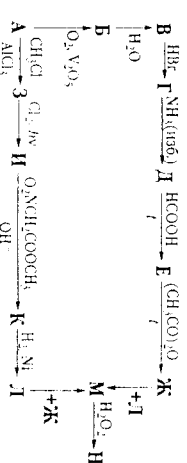
Автор С.С.Чурянов

Задача 11.4. Соединение X может быть получено по следующей схеме. Нагревают 1 моль бензола с 3 кг дымящей азотной кислоты и 4 кг 10%-ного олеума в течение 10 суток, выделенный продукт (10 г) восстанавливают (Sn/HCl) и полученное вещество нагревают с разбавленной соляной кислотой несколько часов. Вещество X выделяется из этой смеси сначала в виде двуводного кристаллогидрата, а затем получают безводный продукт X прецелируя смесь желтоватые кристаллы, сладекие на вкус. X реагирует с избытком хлористого азотена с образованием соединения Y, а с избытком нитристого метила в щелочной среде — с образованием нестойкого соединения Z, которое быстро превращается в смесь ситратетиллацетона (2,4-диметилпентан-3-он) и диметилмалоновой кислоты. По данным элементного анализа были вычислены простейшие формулы соединений X, Y и Z, составившие $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$ и $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$, соответственно.

• Напишите все реакции, протекающие при синтезе X по указанной схеме и объясните его химические свойства, описанные выше. Напишите уравнения упомянутых реакций.

Автор А.Л.Завядин

Задача 11.5. Дана схема превращения веществ A в H:



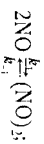
1. Напишите структурные формулы веществ A — H и назовите их, если известно, что углеводород A содержит 92,31% углерода.
 2. Какие из указанных веществ имеют асимметрические атомы углерода? Напишите одно из них в виде R- и S-изомеров.
 3. Проявляет ли вещество H, полученное в результате этого синтеза, оптическую активность?
 4. Какой изомер вещества H обладает по-

тельными свойствами. В каких целях он используется и как он называется?

5. Ваннодействие веществ Ж и Д приводит к образованию двух продуктов. Какой из них образуется преимущественно?

Автор В.В.Космынин

Задача 11б. Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры. Однако из немногих исключений — реакция окисления оксида азота(I) кислородом. Для объяснения необычной температурной зависимости скорости этой реакции был предложен двухстадийный механизм:



Равновесие в первой реакции устанавливается быстро. Вторая стадия — медленная, определяет скорость реакции в целом.

1. А. Напишите суммарное уравнение окисления NO.

Б. Используя закон действующих масс, выведите выражение для скорости образования NO_2 . Определите общий порядок реакции.

В. Выразите наблюдаемую константу скорости реакции через константы скорости отдельных стадий (k_1 , k_{-1} , k_2).

Г. Какой химический смысл имеет отношение k_1/k_{-1} ?

2. А. Выразите энергию активации и предэкспоненциальный множитель суммарной реакции.

ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА ПО ВЫБОРУ

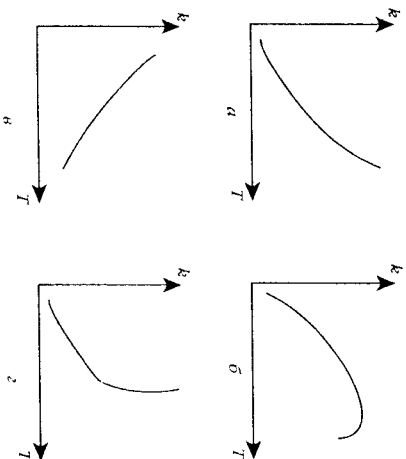
Задача 1. При быстром нагревании навески Na_2O_2 до 700°C выделяется $1,344$ л (н.у.) бесцветного газа. При выдерживании такой же навески при 300°C наблюдается выделение флюидовых паров, которые будут пропущены через крепкий щелочной раствор, обесцвечиваются и уменьшаются в объеме до $0,941$ л (н.у.). В обоих этих экспериментах навеску доводили до постоянной массы.

В следующем эксперименте такую же навеску кратковременно нагрели до 300°C , а образовавшийся твердый остаток растворили в воде (объем раствора 1л). При обработке 20 мл раствора нитритом калия при подкислении выделяется нод, на титрование которого идет $21,33$ мг $0,105$ М раствора тиосульфата натрия.

акции через соответствующие параметры отдельных стадий.

Б. Объясните, почему константа скорости окисления NO кислородом уменьшается с ростом температуры.

3. На рисунках а-г приведены четыре зависимости $k(T)$, из которых одна — обычная, а остальные — аномальные.



Укажите, какой из рисунков описывает типичные реакции, а какой — реакцию $\text{NO} + \text{O}_2$. Каким типам реакций могут соответствовать два остальных рисунка?

Автор В.В.Ерешин

1. Установите формулу и название продукта, образующегося при 300°C . Ответ подтвердите расчетами.

2. Напишите уравнения реакции разложения Na_2O_2 при 700°C и 300°C .

3. Рассчитайте массу используемой в опытах навески пероксида натрия.

4. Определите массовую и молярную долю Na_2O_2 в твердом остатке, полученном в последнем эксперименте.

5. Можно ли продукт разложения подкислить при 300°C , перекристаллизовывая из воды? Почему?

6. Как можно получить Na_2O_2 и продукт его разложения? Приведите уравнения соответствующих реакций.

Автор Ю.И.Медведев

Задача 2. При постепенном добавлении к 20 г роданида аммония NH_4CNS , нагретого до начала плавления (150°C), титратно растертой смеси, состоящей из 5 г роданида аммония и 4,25 г дихромата аммония, происходит экзотермическая реакция, расплав вскипает. По окончании процесса получается вишнево-красный продукт.

После остывания растертый в порошок продукт высыпалют в стакан с 20 мл холодной воды и перемешивают. Через 15 мин полученную взвесь фильтруют, и, не промывая, осадок переносят в стакан, содержащий 60 мл воды, нагретой до 65°C , и полученный раствор фильтруют на воронке для горячего фильтрования. При охлаждении фильтра кристаллизуются ярко-красные кубические кристаллы вещества I (выход приблизительно 6 г, что составляет $\approx 50\%$ от теоретически возможного).

Нерастворимый остаток на фильтре для горячего фильтрования (≈ 3 г) — вещество II розового цвета, которое может быть получено также осаждением из раствора вещества I раствором соли III.

Химический состав полученных продуктов приведен в таблице.

Вещество	Содержание, %			
	Сr	N	S	H
I	15,5	29,2	38,1	3,0
II	13,8	33,3	33,9	3,2

1. Определите состав I и II.

2. Какова степень окисления хрома в этих соединениях?

3. Определите координационное число хрома и координационное окружение в этих соединениях.

4. Какие виды изомеров возможны для I?

5. Напишите уравнение реакции образования I.

6. Какое соединение было взято в избытке? На сколько (%)?

7. Напишите уравнение реакции образования II. Какую соль III можно использовать для осаждения II из I?

8. Какие газообразные продукты выделяются в процессе синтеза? В какой последовательности?

Автор А.И.Жирков

Задача 3. В таблице (см. ниже) приведены данные о свойствах бинарных (A_nB_m) соединений (1-7). В состав соединения 8 входит еще один элемент X.

1. Определите A, B, X.

2. Определите состав соединения 1-8.

3. Изобразите схематическое пространственное строение 1-8.

4. Определите агрегатное состояние 1-8 при стандартных условиях.

5. Приведите способы получения 2 и 7, исходя из простых веществ (уравнения химических реакций).

6. Какое из веществ 1-8 склонны к димеризации? Почему?

7. Какое из веществ 1-8 химически активны, какие инертны? К каким процессам? (Примеры реакций)

Задача 4. Некоторое вещество представляет собой серо-фиолетовый порошок, способный взаимодействовать с горячим раствором нитрата (дипропорционирован при этом), а также растворяться в концентрированной азотной кислоте. Если 127 мг этого вещества обработать избытком 48%-ной азотной кислоты и полученный раствор осторожно выпарить на водной бане, то получится 282 мг кристаллов вещества II. Те же 127 мг исходного вещества при аналогичной обработке дымящей азотной кислотой дают 310 мг вещества Ю.

Соединение	В, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{амп}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3 (4^\circ\text{C})$	Дипольный момент (D)	Длина связей, нм		Вылетные углы, град.	
						A-B	A-B		
1	37,2	-164,6	-9,3	-	1,03	0,189	A-B	92,5	107,5
2	37,2	-133	+15	1,6 (-100)	1,45	0,186	-	-	108,3
3	51,2	-	-	-	1,05	0,159	-	98	-
4	51,2	-	-	-	-	0,203	0,165; 0,157	87; 167	76; 106
5	70,3	-121	-38	1,919 (-73)	0,63	-	0,1646e	173,1e	-
6	71,8	-52,7	+26,7	2,0936 (0)	0	0,221	0,1545	101,6	90; 180
7	78,1	-90,5	-63,8 (сб/д)	1,881 (-56)	0	0,157	0,157	90; 180	-
8	37,2	-136,7	-53,4	3,55 (-68)	1,11	0,111; (A-X)	0,153	96	121 (A-X)

Вещество **Н** в водном растворе способно восстанавливаться сернистым газом. Так, из 293 мг его при действии сернистого газа образуется 127 мг соответствующего простого вещества.

1. Что за простое вещество выпадает в осадок и что представляет собой осадочный серофлюоридный порошок? Ответ подтвердите расчетами.

2. Установите формулы веществ **Ю** и **Н**.

3. Приведите уравнения всех упомянутых в задаче реакций.

4. Какова геометрия анионов в веществе **Ю** и в продукте щелочного диспропорционирования исходного вещества?

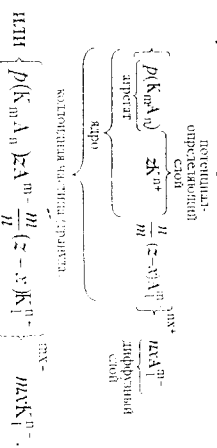
Автор Ю.Н.Медведев

Задача 5. Читая у Д.И.Менделеева:

“Спринг и Обель (1887) замерили объем водорода, выделяемого сплавом цинка с малым количеством рр (0,6%), потому что тогда чтобы поверхность металла была известна, взяты были шары (диам. 9,5 мм) ... При начале действия определенного количества кислоты скорость возрастает, достигает наибольшей и затем падает с концентрацией по мере истощения вяткой кислоты. Приводим результаты для 5-, 10- и 15%-процентной соляной кислоты. Через **Н** обозначено число куб. сантиметров водорода, через **Д** число секунд времени, прошедшего после погружения шаров **Zn** в кислоту.

Вместительности сложности явления, сами авторы признают за своими определениями не абсолютное, а лишь относительное значение, и в том смысле примечательно, что **Н**р дает при прочих равных условиях (при эквивалентной крепости), большую (в 1-5 раз) скорость действия, чем **Н**Сl, а серная кислота гораздо (почти в 15 раз) меньшую скорость. Примечательно также, что при реакции металлов окисляется более нагревающимся, чем кислотой.”

Температура, °С	ϕ HCl, %	Н =50	100	200	400	600	800	1000
15	5	D=714	1152	1755	2731	3808	6284	15462
		D=301	455	649	995	1573	2716	6748
		D=106	151	233	440	835	1604	3280
35	5	D=462	705	1058	1700	2525	4132	8190
		D=96	148	230	460	855	1514	3755
		D=41	61	112	255	505	1041	2457
55	5	D=178	276	408	609	1164	2165	5003
		D=34	60	113	258	491	970	2457
		D=21	35	58	180	280	510	1593



Задача 6. Схематически колоничную модель можно изобразить следующим образом:

Автор Д.А.Бондир

1. Для чего был добавлен свинец в цинковую шарик?

2. Установите причины увеличения скорости на начальной стадии реакции и уменьшения скорости выделения водорода в дальнейшем.

3. Почему скорость растворения цинковых шариков в серной кислоте меньше, чем в соляной, а в бромистоводородной выше?

4. Оцените объем соляной кислоты, который изоморфен в данных экспериментах, если плотность 5%-ной соляной кислоты составляет 1,025, 10%-ной — 1,05, 15%-ной — 1,075 г/см³, а плотность цинка — 7,13 г/см³.

5. Предложите кинетическую модель (по состоянию кинетики) для описания происходящего в растворе шариков (уменьшение скорости растворения, какая стадия, на вып выпадет, является самой медленной)?

6. Нарисуйте графики зависимости относительного объема выделившегося водорода ($\alpha = V/V_{\text{общ}}$) от времени (t) для растворов цинкового шарика при условиях: а) $v(\text{HCl}) \gg v(\text{Zn})$ (содержание кислоты в избытке); б) $v(\text{Zn}) \gg v(\text{HCl})$ (цинк взят в многократном избытке по отношению к цинку); в) $v(\text{Zn}) \approx v(\text{HCl})$ (цинк взят в многократном избытке по отношению к кислоте). Каким математическим уравнением будут связаны между собой α и t в обоих этих случаях?

Состав колоничной частицы зависит от того, каких ионов, K^{n-1} или A^{m-1} , больше в растворе, и какой нон лучше адсорбируется.

Колоничная — объединение колоничных частиц вследствие сцепления при соударениях.

Колоничная — вещества, способные вызывать или ускорять колоничацию. Концентрация колоничности c_k (моль/л), при которой наступает быстрая колоничация, называется порогом колоничации и определяется уравнением Шварце-Гарди:

$$c_k = \frac{1}{z}$$

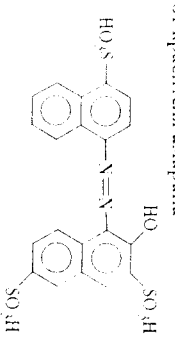
где z — заряд колоничанта, обычно противоположный заряду колоничной частицы.

1. Объясните принцип действия колоничантов.

2. Если к раствору нитрата серебра добавлять по каплям раствор колоничности, то колоничность будет увеличиваться. Если к раствору нитрата кадмия добавлять по каплям нитрат кадмия, то колоничность будет увеличиваться. Напишите формулы мицеллы, образующихся в первом и втором случаях, и укажите заряд колоничных частиц.

3. Напишите формулу мицеллы колоничного раствора, образующегося при нагревании разбавленного раствора FeCl_3 . Напишите уравнения реакций. Ответ обоснуйте. Укажите заряд колоничной частицы.

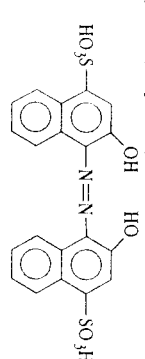
4. В текстильной промышленности для очистки промывных вод от водорастворимых красителей используют колоничную колоничную раствор, образующий FeCl_3 . Промывные воды содержат водорастворимые красители, характеризуются высоким содержанием минеральных солей (Na_2SO_4 до 50 г/л). Расположите ноны, входящие в промывных водах от красителя даварина



($c = 5 \text{ г/л}$, $\text{pH} = 12$) по уменьшению их колоничности действия.

5. Чтобы избежать введения дополнительных ионов для очистки промывных вод проведите электролиз этих вод с растворимыми электродами. Напишите уравнения реакций, происходящих на электродах и в растворе, если

текущих на электродах и в растворе, если использовать железные электроды для очистки раствора от красителя колоничного красителя ($c = 5 \text{ г/л}$, $\text{pH} = 6$):



Какие ноны вызывают колоничную колоничность растворов? Ответ обоснуйте.

6. На стадии очистки для удаления колоничных (дисперсных) примесей из промывных вод используются в качестве колоничантов соли Fe^{3+} . Какие частицы вызывают колоничную колоничную примесь и каков заряд колоничных частиц в промывных водах?

Автор О.К.Лебедева, И.А.Николаев

Задача 7. В справочных таблицах приведены три значения произведений растворимости оксида свинца (PbO):

$$P_r = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = 4 \cdot 10^{-12}$$

$$P_r = [\text{PbO}] \cdot [\text{OH}^{-}] = 7,9 \cdot 10^{-18}$$

$$P_r = [\text{H}^{+}] \cdot [\text{H}_2\text{SbO}_5] = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

1. Рассчитайте концентрацию ионов H^{+} , OH^{-} , Sb^{3+} , SbO_3^{-} и H_2SbO_5 в водном растворе над осадком Sb_2O_3 при 22 °С, полагая, что в растворе присутствуют только перечисленные выше ноны.

2. Рассчитайте растворимость (мг/л) Sb_2O_3 в воде и буферном растворе, содержащем 0,1 моль/л уксусной кислоты и 0,1 моль/л ацетата натрия, концентрации диссоциации уксусной кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$. Содержанием молекулярной формулы Sb_2O_3 в растворе можно пренебречь.

3. Рассчитайте значение pH раствора, при котором растворимость Sb_2O_3 будет минимальной.

Автор А.А.Сидиркин

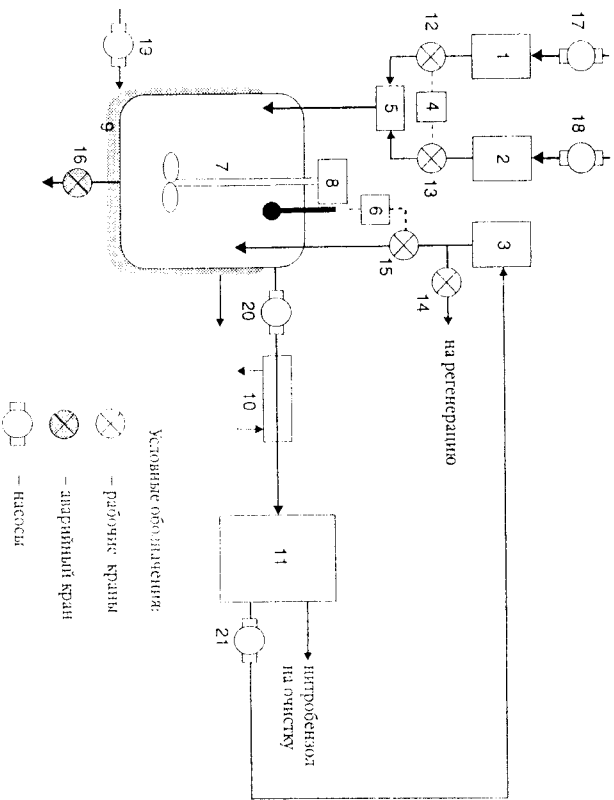
Задача 8. При скисании кислородсодержащего соединения **X** массой 3,33 г были обеспечены условия количественного поглощения всех продуктов реакции 100,0 мл 2 М раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,0820 \text{ г/см}^3$). При этом объем раствора увеличивается до 109,2 мл ($\rho = 1,1005 \text{ г/см}^3$), а величина pH раствора стала равной 9,43 (влиянием ионной силы на величину pH пренебречь).

1. Установите молекулярную формулу соединения **X**, используя значение pK_a для уксусной кислоты (10,33).

- Установите структурную формулу соединения X, если известно, что оно является изомером полярности плоскостепенированного света.
- Напишите формулы R- и S-изомеров соединения X.
- Приведите механизм реакции соединения X с бромоводородной кислотой.
- Прекратите стереохимический результат этой реакции.

Автор В.В.Космыгин

Задача 9. В промышленности нитробензол получают нитрованием бензола нитрующей смесью. При этом бензол и азотная кислота реагируют практически полностью. Технологическая схема приведена на рисунке.



Условные обозначения:

 - насосы
 - клапаны
 - мешалка
 - перемешиватель

1 — напорная емкость с бензолом; 2 — напорная емкость с нитрующей смесью; 3 — напорная емкость с отработавшей серной кислотой; 4 — регулятор соотношения бензола и нитрующей смеси; 5 — смеситель; 6 — регулятор подачи отработанной серной кислоты в зависимости от темпе-

ратуры в реакторе (во время вылета декарбурата идет из строя); 7 — реактор; 8 — мешалка; 9 — охладитель реактора; 10 — сепаратор; 11 — конденсатор; 12 — радиочасть; 13 — датчик; 14 — датчик; 15 — датчик; 16 — датчик; 17 — насос; 18 — насос; 19 — насос; 20 — датчик; 21 — насос.

Кроме того, в реактор подаются трех-пятикратную массу (от нитрующей смеси) отработавшей серной кислоты. Реактор практически неадекватно смещен. Температура 70 °С, среднее время пребывания вещества в реакторе — 6 мин. в сепараторе, где отгоняются продукты — столько же.

- Напишите уравнение реакции нитрования бензола с указанием знака теплового эффекта. Что такое нитрующая смесь? Каким образом является агентом, атакующим бензол в реакции нитрования?
- Почему используют неэквивалентное соотношение C_6H_6 и HNO_3 ?
- Зачем в реактор добавляют отработавшую серную кислоту?
- Какие примеси могут присутствовать в нитробензоле после сепаратора?

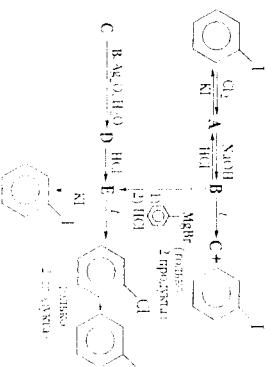
В принципе, технология производства нитробензола автоматизируема. В питательном режиме краны открываются примерно наполовину.

(кроме кранов 14 и 15, открытых примерно на четверть) и насосы качают наполовину своей мощности. Оператор должен вмешиваться только в случае сбоя. В этих ситуациях он может с операторского пульты открывать и закрывать все краны, регулировать работу насосов и мешалки. Это задача при этом — как можно быстрее и с как можно меньшими потерями вернуться в нормальный режим работы.

Представьте себе, что оператор — это вы. Кольцо X (один из дней вылета декарбурата) регулятор 6 вылез из строя из-за физического износа и подает оправаданной серной кислоты вам приходиться регулировать с операторского пульты собственноручно. В час X некогда было отключено электричество. В результате остановились все насосы и мешалка, а также была потеряна возможность управления процессом с операторского пульты. При этом реактивы продолжали поступать в реактор под действием силы тяжести. Через две минуты электричество включили (вас об этом естественно, никто не предупредил). В течение нескольких секунд температура в реакторе подскочила до 130 °С и продолжала угрожающе расти.

Задача 10

Автор Д.М.Жилин
 Каким веществом является А? Составьте структурную формулу А, если известно, что А — это производное бензола.



1. Определите вещества А — Е и приведите их формулы строения, если дополнительно известно, что С содержит 30,5% С и 2,1% Н, а водные растворы D и E — хорошие проводники электрического тока.

2. Напишите уравнения реакций. Приведите тривиальные названия соединений В, С и E.

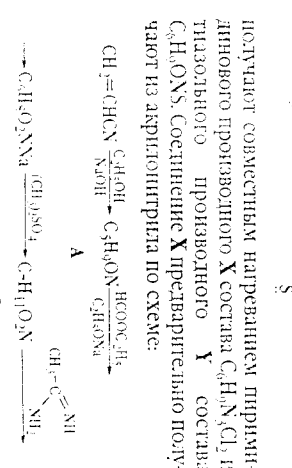
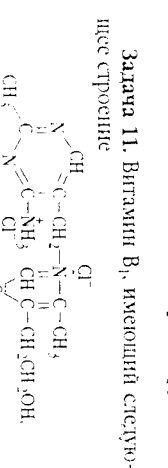
3. У вещества E есть изомер F, относящийся к тому же классу соединений. Приведите его формулу.

4. Соединения D и E известны давно и описаны в работах Мессона и Верндлихера. Большая часть в изучении химии соединений этого класса был сделан в 1950–1960 гг. академиком А.Н. Несмеяновым, который впервые выделил синтезированные соединения типа F. Открыты в 30-х годах методом разложения металлорганических производных разложением солей диазона (диазометод Несмеянова) был рассмотрен им на соединения элементов VI–VII групп. Напишите схему реакции получения соединения типа F по методу А.Н. Несмеянова.

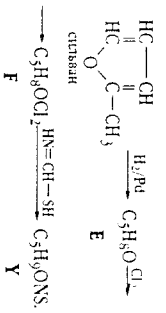
5. Приведите уравнения реакций соединения E с а) триэтилалюмином; б) дифенилсульфидом; в) дифениловым эфиром.

6. Действие смеси концентрированных азотной и серной кислот на E приводит к единственному динитропроизводному. Нарисуйте его структурную формулу. Объясните ваш ответ.

Автор С.В.Дружинин



Соединение У получают, исходя из сильнейшего способа:

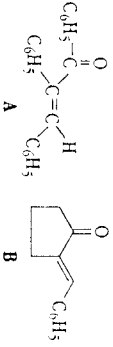


1. Напишите структурные формулы соединений А, В, С, Д, Е, F, X и Y.

2. Объясните, почему в многостадийных синтезах лучше сначала получить несколько фрагментов целевого вещества по коротким цепочкам превращений, после чего соединить эти фрагменты на последних стадиях.

Автор А.А. Сидиркин

Задача 12. Два непредельных кетона А и В



подвергли обработке сначала трет-бутилпирофероксидом в присутствии VO^{2+} , а затем трифторидом бора. В случае соединения А получили продукт С состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$, а в случае В — продукт Д состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$. Оба соединения С и Д реагируют с избытком пироксиданина, причем продукт реакции в первом случае образует стабильные комплексы с переходными металлами, а во втором — нет.

1. Установите возможные структуры обоих продуктов С и Д.

2. Напишите возможные механизмы образования обоих продуктов.

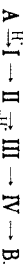
3. Кратко мотивируйте выбранный вами для каждого случая механизм.

Автор М.Д. Решетова

Задача 13. При каталитической обработке первичных продуктов пронохонит ряд сложных взаимодействий между углеводными и белковыми компонентами. Среди этих реакций замечательны две: перетрипировка и ретроперетрипировка Амадора.

Примером перетрипировки Амадора может служить изомеризация N-замещенных N-гликозидов альдопентоз (А) через ряд последовательных стадий в N-замещенные 1-амино-1-дезоксистероиды (В) в усло-

виях кислотного катализа. Это можно выразить схемой:



В случае ретроперетрипировки Амадора N-замещенные N-гликозиды кетофураноз изомеризуются в N-замещенные 2-амино-2-дезоксидальдопентозы.

1. Приведите структурные формулы I-IV.
2. Предложите механизм ретроперетрипировки Амадора.

Автор П.Д. Трошин

Задача 14. В организме человека существуют два фермента — гексокиназа и глюкокиназа. катализирующие одну и ту же реакцию, а именно превращение D-глюкозы в D-глюкозо-6-фосфат. Эти ферменты различаются:

а) локализацией в организме (гексокиназа присутствует практически во всех тканях и органах, а глюкокиназа — только в печени);

б) значением константы Михаэлиса (K_m) для катализируемой реакции (K_m для гексокиназы составляет 0,1 мМ, а для глюкокиназы — 10 мМ). (Концентрация глюкозы в крови человека в норме, т.е. через несколько часов после приема пищи и в отсутствие значительной физической нагрузки, составляет 4–5 мМ).

1. Приведите формулу D-глюкозы в проекциях Фишера и Хеурса, а также конформационную формулу.

2. Напишите формулу β-D-глюкозы в выbranном вами способе представления (на примере вращений в вопросе 1) и обозначьте свой выбор.

3. Напишите схему реакции превращения D-глюкозы в D-глюкозо-6-фосфат.

4. Из какой группы вводимая в глюкозу фосфатная группа, входящая в глюкозу?

5. Какое соединение является источником энергии для превращения D-глюкозы в D-глюкозо-6-фосфат (учтите, что название стандартной свободной энергии для реакции D-глюкоза → D-глюкозо-6-фосфат положительное)?

6. С точки зрения ферментативной кинетики объясните, в каком состоянии организм активен только гексокиназа, а в каком — оба фермента.

7. В какие основные конечные продукты превращается в организме D-глюкозо-6-фосфат, получаемый в результате реакции катализируемых гексокиназой и глюкокиназой? 8. Исходя из знания метаболитических процессов, в которых задействованы гексокиназа

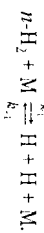
и глюкокиназа, объясните различие в их локализации в организме.

9. Сравните специфичность гексокиназы и глюкокиназы.

10. Дайте определение специфичности ферментов с кинетической точки зрения.

Автор А.К. Глазильни

Задача 15. Орто- и пара-водород — две модификации молекулярного водорода, отличающиеся взаимной ориентацией ядерных спинов (орто-водород — параллельные спины, пара-водород — антипараллельные спины). Превращение (конверсия) пара-водорода в орто-водород возможно только при высоких температурах. Оно протекает по следующему механизму. Молекулы пара-водорода при столкновении с инертными частицами (M) отнимают у них часть кинетической энергии и обратимо диссоциируют на атомы водорода:



Атом водорода реагирует с молекулой пара-водорода, отнимая у нее другой атом водорода и превращается в молекулу орто-водорода: $n\text{-H} + p\text{-H}_2 \rightleftharpoons o\text{-H}_2 + \text{H}$.

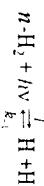
1. Напишите закон действующих масс, наилучшее выражение для скорости образования орто-водорода, считая, что в ходе реакции концентрация активного интермедиа — ато-

РЕШЕНИЯ ОБЯЗАТЕЛЬНЫХ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

IX класс

Задача 9.1. 1. Окрашивание пламени в желтый цвет свидетельствует о наличии натрия в соединении I. Осадки желтого цвета с нитратами серебра дают бромиды, нитраты, ортофосфаты, хроматы, бромиды и нитраты серебра не растворяются в разбавленной азотной кислоте, а хроматы натрия — желтого цвета, что не соответствует условию. Таким образом, I — натриевая соль ортофосфорной кислоты (одно-, двух- или трехзамещенной). Кислая реакция раствора соли может соответствовать только однозамещенному ортофосфату (ортофосфорная кислота — трехосновная кислота с одним кислым атомом кислорода, что по праву. Поинита соответствует кислые среды силы на первой стадии дис-

социации водорода — остается постоянной. Определите порядок реакции, если для диссоциации молекулы водорода на первой стадии использовать световое излучение с интенсивностью I:



(скорость фотохимических реакций пропорциональна интенсивности поглощенного света и не зависит от концентрации реагентов);

3. Определите минимально необходимую длину волны света, который может привести к фотохимической конверсии пара-водорода, если энергия диссоциации молекулярного водорода составляет 436 кДж/моль. К какому диапазону электромагнитного излучения относится данный свет? (Энергия кванта света E связана с длиной волны λ соотношением: $E = hc/\lambda$.)

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с).

4. Известны реакции низкотемпературной каталитической конверсии пара-водорода. Один тип катализаторов способствует образованию атомарного водорода за счет адсорбции на поверхности катализатора. Другой тип катализаторов инициирует прямую конверсию атомов спинов в сильно неоднородном поле парамагнитных веществ. Приведите по одному примеру катализаторов каждого типа.

Автор В.В. Ерешин

социации, стабиль — по второй стадии и очень стабиль — по третьей стадии.

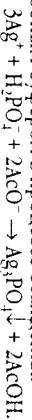
Если образовалось 2,69 г Ag_2PO_4 (0,00642 моль), то масса исходного дигидрофосфата составила бы 0,770 г (0,921 г для Na_2HPO_4 и 1,07 г для Na_2HPO_3). Разность массы исходного I и рассчитанной массы дигидрофосфата 1,00 - 0,77 = 0,23 (23%) соответствует изменению массы при нагревании I до 200 °С и может приходить на воду, входящую в состав кристаллогидрата (0,23 : 0,00642 : 18 = 1,99). Тогда состав I — $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат дигидрофосфата натрия).

При нагревании гидрат теряет воду, а дальнейшее нагревание приводит к постепенному еще одной молекулы воды с образованием м-трисофата натрия $\text{NaPO}_3(\text{III})$:

$\text{NaN}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaN}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$;
 $\text{NaN}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$;
 $2. \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ — среда слабощелочная.

Метафосфорная кислота — одноосновная кислота с одним конечным атомом кислорода (на один атом фосфора) и является кислотой средней силы, напряженные связи которой в растворе не подвергаются значительному гидролизу поэтому их растворы в воде практически нейтральны.

3. Осаждение среднего ортофосфата серабра из кислых ортофосфатов приводит к поликислотному раствору. Для полноты осаждения Ag_3PO_4 необходимо сохранять среду близкой к нейтральной. Алгорит аммония — соль слабой кислоты и слабого основания является удобным буфером в процессе осаждения:



4. Осаждение осадка сульфата бария в наряде титрования может быть связано с образованием прочного комплекса ионов бария с циклическими метафосфат-ионами (нейтральные — цепочечные метафосфаты в воде нерастворимы). Количественные данные позволяют рассчитать число метафосфатных фрагментов в цикле, учитывая, что в одном цикле может разместиться только один ион бария:

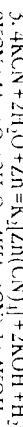
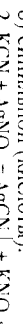
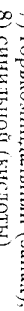
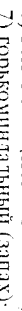
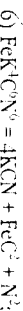
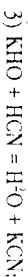
$$(\text{PO}_3)_x^- + \text{Ba}^{2+} \rightarrow [\text{Ba}(\text{PO}_3)_x]^{(x-2)-}$$

$$x = \sqrt{(\text{NaPO}_3)_0} / \sqrt{(\text{Ba}^{2+})_0} = (6 : 10 \cdot 2) / 0,0098 = 0,0588 : 0,0098 = 6$$

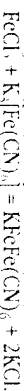
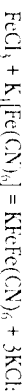
Более точным названием для II будет циклопентаметафосфат натрия.

Автор *Д.И.Жиров*

Задача 9.2. 1. Пропущенные слова: 1) плавильный; 2) KCN;



4. Циниды образуют с солями железа негетивно окрашенные соединения — турбуленту лишь берлинскую лазурь:



«Первым веществом, содержащим соединения азота с углеродом, была берлинская лазурь (синяя краска), открытая в 1704 г. И.Диппелем и Либихом в Берлине. От нее стали называть остаток — CN-ионами (от греч. «кванос» — синий), по-русски синеродом. От этого названия произошли и другие наименования этих соединений».

У нас название синильная кислота введено А.И.Шверром (1807), так же как и синильно-кислые соли: название Я.Д.Захарова (1810) — лавровый спирт для KCN и лавровый спирт для называемой водородосинеродной (Н.П.Щетлов, 1825), водородосинеродной (П.И.Лессе, 1831), водородосинеродной (И.Варинский, 1832); синеродосинеродная кислота Гиллеса (1835) остдалась в употреблении, так же как и синеродные металлы (он же, 1831). Синерод впервые нашел в Новом Мадриде (1820), синерод употребил Н.П.Щетлов. Выращенный цинд, синильный металл, синеродосинеродная кислота стали употреблять наряду с другими названиями с 1829 г. их ввел Давыдов и П.Александров («Б.М.Менделеев»). Курс общей химии (неорганической). Лосклимехиздат, 1933).

Автор *Д.И.Менделеев*

Задача 9.3. 1. Ребро кубической решетки пиринов определяют по формуле:

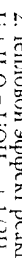
$$a = 2r(\text{H}^+) + 2r(\text{M}^-), \text{ тогда } r(\text{H}^+) = a/2 - r(\text{M}^-)$$

$$\text{Ли } r(\text{H}^+) = 0,136 \text{ нм};$$

$$\text{Ли } r(\text{H}^+) = 0,146 \text{ нм};$$

$$\text{КН } r(\text{H}^+) = 0,152 \text{ нм}.$$

2. Температурный эффект реакции



$$Q = 31,86 - 6,941 = 221,1 \text{ (кДж)}$$

$$\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH}_{\text{кр}} + \text{H}_2$$

Для реакции

$$Q = 16,41 - 7,949 = 130,4 \text{ (кДж)}$$

$$\text{Li} + 1/2\text{H}_2 = \text{LiH}$$

$$\Delta H = 130,4 - 221,1 = -90,7 \text{ (кДж/моль)}$$

3. Энергии кристаллических решеток пиринов будут убывать от лития к цезию (с ростом ионного радиуса шестичленного металла). Соотношение ионных радиусов ($r(\text{H}^+)/r(\text{M}^-)$):

$$\text{Ли } 1,36 : 0,68 = 2$$

$$\text{(для NaCl } r(\text{Cl}^-)/r(\text{Na}^+) = 1,81 : 0,98 = 1,85);$$

$$\text{Ли } 1,46 : 0,98 = 1,49;$$

$$\text{КН } 1,52 : 1,33 = 1,14.$$

Таким образом, энергии кристаллической решетки зависят от соотношения ионных радиусов.

4. Для реакции разложения пиринов $2\text{M} \rightarrow 2\text{M} + \text{H}_2$ термическая устойчивость будет определяться энергией кристаллической решетки пиринов.

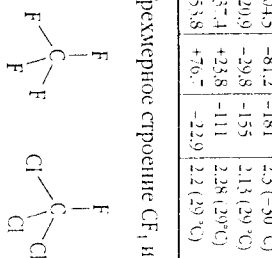
Термическая устойчивость будет уменьшаться по ряду от лития к цезию.

Автор *Д.И.Жиров*

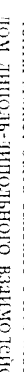
Задача 9.4. 1. Приведенные данные показывают, что соединения 1-5 имеют молекулярное строение и обладают слабым межмолекулярным взаимодействием (1-3 — газы, 4 и 5 — жидкости). Монодонное изменение молекулярных масс (16,5; 16,4; 16,5; 16,4) при полном изменении параметров молекулярного взаимодействия (температура плавления и кипения) свидетельствует об однопериодном изменении состава в ряду 1-5. Можно предположить, что состав 1 — XA₁ и 5 — XB₁ (ни A, ни B не являются водородом). Такого разности атомных масс может соответствовать фтор и хлор (35,45 — 19 = 16,45). Тогда:

Соединение	M	t _{кип} , °C	t _{пл} , °C	Длина молекулярной цепи, е	и D	Прокладывание
CF ₄	88,0	-128,0	-183,7	1,64	(-151 °C) ₀	R14
CF ₂ Cl ₂	104,5	-81,2	-181	2,3	(-30 °C)	R13
CF ₂ Cl	120,9	-29,8	-155	2,13	(29 °C)	R12
CFCl ₃	137,4	+23,8	-111	2,28	(29 °C)	R11
CCl ₄	153,8	+76,7	-22,9	2,2	(29 °C)	10

2. Трекмерное строение CF₂ и CFCl₂:



3. Температуру кипения CF₂Cl можно оценить, как среднестатистическое температур кипения CF₂ и CFCl₂ (-128-29,8)/2 = -78,9. Небольшое отличие от экспериментального значения может быть связано с небольшим вкладом диполь-дипольного взаимодействия. Дипольный момент SCl₂ равен 0,6 молекула имеет такую же симметрию, как и CF₂.

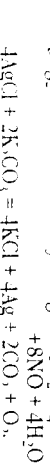
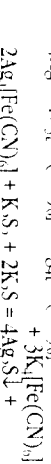
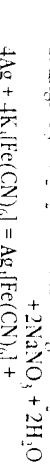
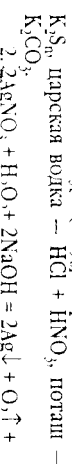


5-6. R — тетрагалит (охладитель) фреон, хладон (фреонное тело в холодильных установках, хладагентах). Последняя пирамида совпадает с числом атомов фтора в составе хладагента. По международной классификации тер-

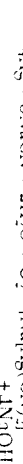
вая пирамида означает число атомов углерода минус один (для данного случая — 0, поэтому не заносится). Вторая пирамида — число атомов водорода плюс один (в данном случае она является первой).

Автор *Д.А.Бондир*

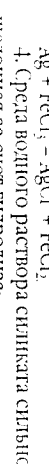
Задача 9.5. 1. Литие — $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$, пергидроль — H_2O_2 , каустик — NaOH , красная кровяная соль — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, серная печь — K_2S , паревая вода — $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, погашенная K_2CO_3 .



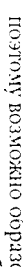
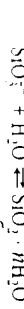
3. Например:



4. Среда водного раствора синильная сильно окислительная за счет гидролиза:

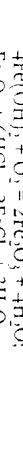
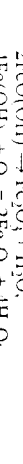
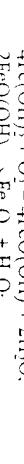
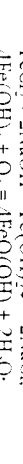
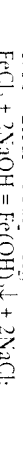
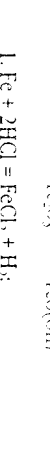
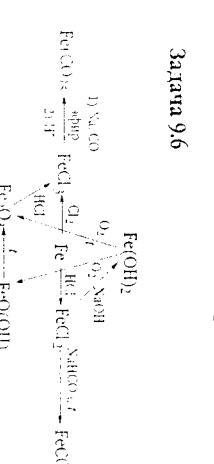


поэтому возможно образование не только синильки, но и оксида серебра (черный):



Автор *Ю.Н.Медведев*

Задача 9.6



2. Строение соединений $\text{Fe}(\text{CO})_5$, FeCl_3 (FeCl_6):



3. $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaHCO}_3 = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl} + 3\text{CO}_2 \uparrow$
Анотр Д.А. Бондарь

Х класс

Задача 10.1. 1. В первом случае протекает реакция нейтрализации:



Во втором случае протекает эта же реакция (1) и реакция образования сульфата бария:



Количества H^+ и OH^- в обоих случаях равны, следовательно, разница между тепловыми эффектами в первом и втором случае соответствует тепловому эффекту реакции (2). Рассчитаем его.

Поскольку конечные объемы растворов первом и втором случае равны, можно легко рассчитать, на сколько увеличилась температура за счет реакции (2): $25,31 - 25,25 = 0,06(\text{C})$. Примем суммарный объем раствора за V л и выразим теплоту, выделившуюся при реакции (2), через теплоту раствора Q :

$$Q_2 = C \cdot \rho \cdot V \cdot \Delta t$$

$$Q(\text{BaSO}_4) = \frac{Q_2}{V(\text{BaSO}_4)} = \frac{C \cdot \rho \cdot V \cdot \Delta t}{V(\text{BaSO}_4)} = 0,5 \cdot c_{\text{н.к.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

где c — аналитическая концентрация.

Поскольку растворы разбавленные, можно считать, что их плотность и теплоемкость равны плотности и теплоемкости воды. Тогда $Q(\text{BaSO}_4) = 4200 \cdot 1 \cdot 0,06 / (0,5 \cdot 0,02) = 25200$ (Дж/моль).

Можно рассчитать Q в явном виде, считая, что взяты по 1 л растворов H_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

2. Точность результата измерения определяется точностью измерения Δt . Она составляет $(0,01/0,06) \cdot 100\% = 17\%$. Таким образом, мы не можем получить результат с погрешностью меньше чем 17%.

Отношение рассчитанных значений от истинных может быть обусловлено:

- отличием теплоемкости раствора Na_2SO_4 от теплоемкости чистой воды;
- возможным образованием ионных пар в растворах.

3. Предпочтительнее использовать 1 л. посылку при малых объемах, необходимо учитывать теплоемкость термометра и трудно избежать быстрой потери тепла через стенки сосуда.

4. Нет, поскольку при использованных концентрациях серная кислота по второй ступени диссоциирует не полностью, и измеренный в реакции NaOH с H_2SO_4 тепловой эффект меньше теплового эффекта реакции $\text{H}^+(\text{p-p}) + \text{OH}^-(\text{p-p}) = \text{H}_2\text{O}$. (Часть энергии расходуется на диссоциацию HSO_4^- в ходе реакции.)

Анотр Д.М. Жилин

Задача 10.2. Галогениды гольфрамма:

- | | | | | | |
|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| А | Б | В | Г | Д | Е |
| WCl_6 | WBr_6 | WF_6 | WCl_5 | WBr_5 | WBr_7 |

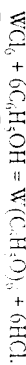
А определить нетрудно — факт использования мода для продления срока службы лампы накаливания достаточно известен. WCl_6 образуется из гольфрамма нити накаливания и паров мода, специально добавляемых в аргоновый поток лампы накаливания. Без мода гольфрам постепенно испаряется, с нити, нить утончается и наконец рвется. Пары мода удаляются гольфрамом, и мода на нити накала нагреву спираль. WCl_6 разлагается, снова возвращая гольфрам нити.

$$\text{WCl}_6 = \text{W} + 3\text{Cl}_2$$

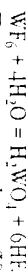
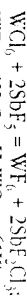
А можно определить и на п. 10 (см. ниже).

Б — хлорид гольфрамма, это следует из уравнения синтеза (п. 2). Поскольку в трех из четырех представленных веществ все атомы сохраняют свои степени окисления, резонно предположить, что и в Б гольфрам имеет такую же степень окисления, как и в WO_3 . Таким образом, Б — хлорид гольфрамма (V) WCl_5 .

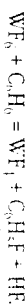
Под действием флюида, очевидно, гольфрам теряет весь хлор, а флюид — "кислород" протон (образуется 6 моль HCl на моль WCl_5). Таким образом, красивый осадок — гексафторид гольфрамма:



Галогенид В можно определить как на п. 4, так и из п. 5 (по тем же соображениям, что и вещество В):

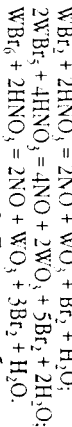


Поскольку у гольфрамма (V) всего два галогенида, а также на основании п. 6, Г — WF_6 , уравнение его получения:

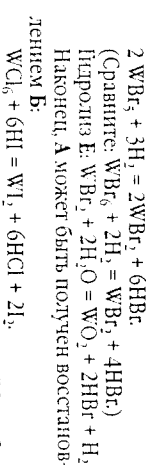


По данным п. 7, Д — бромид гольфрамма, У

гольфрамма три бромиды. Исходя из представленных продуктов разложения Д концентрированной азотной кислотой нельзя сделать выбор в пользу того или иного бромиды. Действительно, можно составить три уравнения:



Судя по данным п. 9, Е — также бромид гольфрамма, причем при гидролизе атомы водорода в молекуле воды частично восстанавливаются, следовательно, атомы гольфрамма должны окисляться до степени окисления +4 (в оксиде WO_3). Этому условию удовлетворяет только WBr_7 , Е — это WBr_7 . Значит, Д — это WBr_6 или WBr_5 . Поскольку при получении Е из Д количества водорода и WBr_7 соотносятся как 3:2, то Д — это WBr_5 :



Анотр Д.Л. Завьялов

Задача 10.3. 1. По имеющимся в задаче данным можно сразу посчитать как молекулярные массы газов X_1 и X_2 , так и их количества:

$$\begin{aligned} M(\text{Y}) &= M(\text{X}) = 1,25 \cdot 22,4 = 28 \text{ (г/моль)}, \\ n(\text{X}) &= 0,231/22,4 = 0,0103 \text{ (моль)}, \\ n(\text{Y}) &= 0,236/22,4 = 0,0105 \text{ (моль)}. \end{aligned}$$

Стандартный набор газов с $M = 28$: CO , C_2H_6 , C_2H_4 , N_2 . По условиям получения веществ X_1 и X_2 газы V_1 , C_2H_6 , C_2H_4 можно исключить. Тогда, исходя из реакций получения веществ X_1 и X_2 и учитывая, что X_1 имеет озонаковый состав с X_2 , можно предположить, что при разложении образуются газы Y_1 и Y_2 и металлы А и В или их оксиды.

Азот при нагревании может выделить нитриды и азиды. По условиям получения вещества X_1 можно заключить, что это азид.

Получение вещества X_2 проводят другим способом, и следовательно, это не нитрид и не азид. Тогда логично предположить, что при нагревании X_2 образуется смесь азота и угарного газа. Образование карбонидов металлов в указанных условиях не происходит.

Тогда массы остатков металлов составят:

$$\begin{aligned} m(\text{A}) &= 1,090 - 0,236 \cdot 1,25 = 0,705(\text{г}), \\ m(\text{B}) &= 1,090 - 0,231 \cdot 1,25 = 0,711(\text{г}). \end{aligned}$$

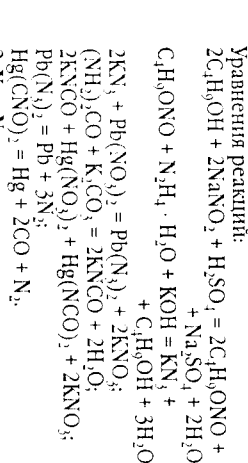
Реакции разложения в общем виде могут выглядеть так:

$$\begin{aligned} \text{V}_1\text{X}_1 &= n_1\text{Y}_1 + \text{V}_1\text{A}, \\ \text{V}_2\text{X}_2 &= n_2\text{Y}_2 + \text{V}_2\text{B}, \end{aligned}$$

Коэффициенты n и v целочисленны, можно составить таблицу:

n/v	1	1,5	2	2,5	3
M(B)	67,1	100,7	134,3	167,9	201,4
M(A)	69,0	103,5	138,1	172,6	207,1

Атомным массам металлов удовлетворяет последняя колонка. Значит, А — Pb , В — Hg . Вещество X_1 — азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, вещество X_2 — диазид ртути $\text{Hg}(\text{NCO})_2$, а вещество X_3 — фульминат ртути $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, который является термически менее устойчивым, чем цианат.

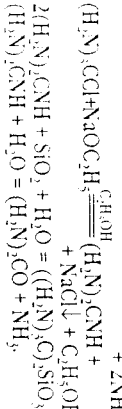
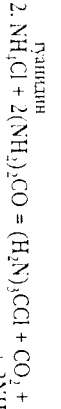
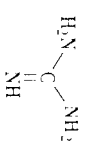


3. Азид свинца и фульминат ртути используются в качестве детонаторов взрывчатых веществ.

4. Азид-ион: $-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$;
диазид-ион: $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$;
фульминат-ион: $-\text{O}-\text{N}=\text{C}$.

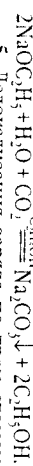
5. При прибавлении к раствору цианата казиды растворяются и образуются комплексные анионы: $4\text{KNCN} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{K}_4[\text{Hg}(\text{NCO})_4] + 2\text{KNO}_3$
Анотр В. Гирифулин, Д. Брындин

Задача 10.4. 1. Ключ к решению — соотношение числа атомов N и C в веществе X и его способность гидролизываться до мочевины и аммиака:

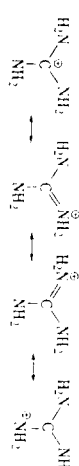


3. При соотношении исходных веществ 1:3 в избытке остается растворимая в спирте молекула. При соотношении 2:3 в избытке остается NH_4Cl , нерастворимый в спирте.

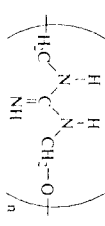
4. Натример, пропущенный через раствор CO_2 :



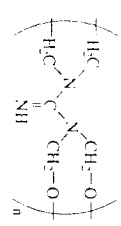
5. Легкокальцивая заряда по трем атомам азота:



6. При соотношении 1:2



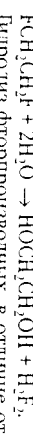
При соотношении 1:4



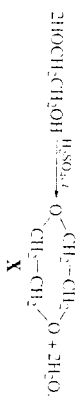
Различие их растворимости обусловлено тем, что в первом случае полимер цепной, а во втором — каркасный.

Автор Д.М.Жилин

Задача 10.5. 1-2. В 80%-ной серной кислоте содержится 20% воды (мольное отношение H_2SO_4 и H_2O равно 1:1), которая может вызвать гидролиз галогенпропановоного:

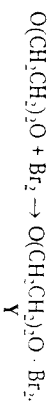


Гидролиз фторпропановоных, в отличие от гидролиза хлор-, бром- и иодпропановоных, катализируется кислотами, которые могут образовывать водородные связи с атомами фтора. Протоинирование атомов F приводит к увеличению частичного положительного заряда на соседнем атоме углерода, ослабляет связь C-F и подготавливает образование уходящей группы (неаксоинированных молекул HF). При нагревании HF ($t_{\text{кип}} = 20^\circ\text{C}$) улетучивается, а образующийся этанол 1-2 (этиленгликоль) под действием конденсированной серной кислоты превращается в циклический простой эфир — диоксан (X):



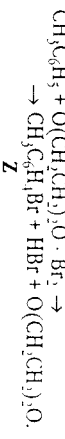
Описание свойств X соответствует свойствам диоксана.

При взаимодействии с бромом диоксан эдует свободной парой электронов атома кислорода образует молекулярный комплекс — диоксандибромида (Y):



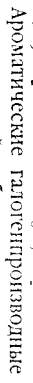
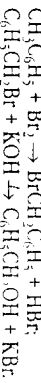
На 1 атом Br (80 а.е.м.) приходится 44 а.е.м. диоксана, что соответствует группировкам C_2H_4 или $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Вещество $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ не существует, формула $\text{C}_2\text{H}_4\text{OBr}$ должна быть удвоена до $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$, что согласуется с молекулярной формулой диоксандибромида.

В этом комплексе молекула брома полимеризована, и в реакции с толуолом, диоксандибромида выступает как электрофильный реагент, вызывая образование *пара*-формтолуола (Z):



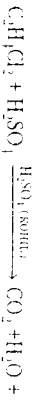
3. Большой размер электрофильного реагента затрудняет атаку в *орто*-положение.

4. При повышении температуры молекулярный комплекс частично распадается с выделением свободного брома, поэтому при повышенной температуре наряду с электрофильным бромированием в ядро и образованием *пара*-формтолуола параллельно протекает свободнорадикальный бромирование толуола в боковую цепь с образованием оксидибромида:

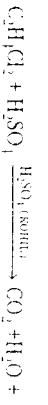


Ароматические галогенпропановые растворима шлощечей в обычных условиях не гидролизуются.

5. Если в условиях опыта заменить 1,2-дифторэтан на 1,1-дифторэтан, то его гидролиз в аналогичных условиях должен привести к образованию ацетилуксуса, который под действием серной кислоты может превратиться в тример — паральдегида (жидкость с $t_{\text{кип}}$ около 140°C), возможна и более глубокая превращения ацетилуксуса:

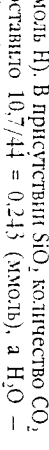


Изомерные 1,2- и 1,1-дихлорэтаны в кнелой среде пирролазу подвержены не будут. Они либо будут отщепляться из реакционной смеси в неизменном виде, либо будут подвергаться частичному окислению:



Автор С.С.Чирков

Задача 10.6. При прокаливании вещества А в отсутствие SiO_2 выделилось $8,04/44 = 0,183$ (моль) CO_2 и $3,28/18 = 0,182$ (моль) H_2O (что соответствует 0,183 моль С и 0,364 моль Н). В присутствии SiO_2 количество CO_2 составило $10,7/44 = 0,243$ (моль), а $\text{H}_2\text{O} - 3,31/18 = 0,184$ (моль) (что соответствует 0,243 моль С и 0,368 моль Н). Разницей в количестве Н в этих двух случаях можно пренебречь и отнестись ее на счет погрешности измерения массы воды. Разница в количестве углерода связана с тем, что часть CO_2 в отсутствие SiO_2 связывается в карбонат шлощечного или шлощечноземельного металла (карбонаты других металлов при 800°C разлагаются). Эта разница составляет 0,243 - 0,183 = 0,06 (моль). В случае одновалентного металла на связывание 0,06 моль CO_2 пойдет 0,12 моль металла, в случае двухвалентного металла — 0,06 моль металла. SiO_2 регенерирует CO_2 из карбонатов:



На наличие в веществе А именно шлощечно-го (кроме лития) или шлощечноземельного металла указывает также растворимость неважно вещества в воде. Итак, полное количество углерода в навеске вещества А составляет 0,243 моль, количество SiO_2 равно $20/60 = 0,333$ (моль). Таким образом, SiO_2 дан в избытке.

Обозначим brutto-формулу вещества А как $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{Me}_m$ и разберем для случая:

1. Если металл одновалентен, то $x \cdot y : z : m = 0,243 : 0,364 : z : 0,12 = 2 : 3 : z : 0,12 = 16 : 24 : 2z : 1,2$

простейшая формула — $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_{0,2z}\text{Me}$. Из условия задачи:

$$10 = 0,243 \cdot 12 + 0,364 \cdot 1 + z \cdot 16 - 0,12 \cdot M(\text{Me}).$$

$$10 = 2,916 + 0,5824 + 1,6z - 0,12M(\text{Me}).$$

$$7,5016 = 1,6z - 0,12M(\text{Me}).$$

Переведем различные варианты:

Me	z	Na	K	Rb	CS
Mg	7	23	39,1	85,5	133
Zn	0,868	0,241	0,127	-0,221	-0,578
Ca	3,07	2,06	1,06	-1,84	-4,81

Следовательно, вещество имеет формулу $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_n$ либо $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_n$.

Соединение содержит катион, не подходящий к количеству связанного в карбонате CO_2 и карбоната металла (золь) должен быть равным между собой и составлять 0,06. Для вещества, содержащего K : $6,45/M(\text{K} \cdot \text{CO}_2) = 6,45/138 = 0,047 \neq 0,06$. Для другого вещества:

$$6,45/M(\text{Na} \cdot \text{CO}_2) = 6,45/106 = 0,06. \text{ Соединение, содержащее натрий, подходит. Наиболее разумно предположить, что это ацетат натрия } \text{CH}_3\text{COONa}.$$

2. Если металл двухвалентен, то простейшая формула — $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_{0,6z}\text{Me}$. Из условия задачи:

$$10 = 0,234 \cdot 12 + 0,364 \cdot 1 + z \cdot 16 + 0,06M(\text{Me}).$$

$$10 = 2,808 + 0,5824 + 1,6z + 0,06M(\text{Me}).$$

$$7,6104 = 1,6z + 0,06M(\text{Me}).$$

Переведем различные варианты:

Me	Mg	Ca	Sr	Ba
Mg	24,3	40,1	87,6	137
Zn	0,329	0,27	0,092	-0,094
Ca	5,481	4,5	1,53	-1,56

Как видно из таблицы, ни один из двухвалентных металлов не подходит. Таким образом, вещество А — ацетат натрия CH_3COONa . При 40°C ацетат натрия может образовывать кристаллогидрат $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Чтобы найти n , найдем соотношение числа атомов Н и С в кристаллогидрате:

$$n(\text{H}) : n(\text{C}) = \frac{2 \cdot 5,89}{18} : \frac{6,46}{44} = 0,654 : 0,147 = 9 : 2$$

В соединении А на 2 моль С приходится 3 моль Н, следовательно,

$$n = \frac{9 - 3}{2} = 3$$

(молекула воды содержит два атома водорода). Итак: А — $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, В — $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$, тринатрий ацетата натрия (ацетат натрия трехвалентный).



Автор Д.М.Жилин

Задача 11.1. 1. Установим простейшую формулу углеводородного порошка:

$$n_C : n_H : n_O = 76,37/12 : 12,52/1 : 11,11/32,5 = 76,37/12 : 12,52/1 : 76,37/32,5 = 2,14 : 1 : 1$$

$$n_C : n_H : n_O = 2,14 : 1 : 1 = 21,4 : 10 : 10 = 214 : 100 : 100 = 107 : 50 : 50$$

Поскольку в молекуле не может содержаться меньше одного атома хлора, то на 1 атом хлора получаем

$$n_C : n_H : n_O : n_{\text{Cl}} = 107 : 50 : 50 : 1 = 107 : 50 : 50 : 1 = 214 : 100 : 100 : 2 = 107 : 50 : 50 : 1$$

Принимая во внимание, что число атомов Х и Y не может быть дробным, приходим к вы-

воду формулы $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{53,5}\text{H}_{25}\text{O}_{25}\text{Cl}$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

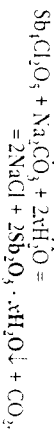
или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

или $\text{C}_{107}\text{H}_{50}\text{O}_{50}\text{Cl}_2$

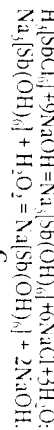
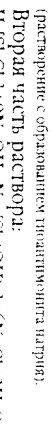
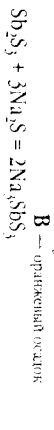
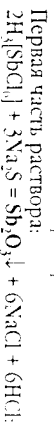
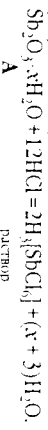
вод, что отношения $244/x$ и $40/y$ должны выражаться целыми числами. Число 40 кратно атомной массе калция ($A = 40$), а $244 -$ атомной массе сурьмы ($A = 122$). Но, поскольку формула $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ смысла не имеет, очевидно, что в молекулу входит по крайней мере два атома хлора. Тогда на фрагмент Sb_2Cl_2 приходится 80 ае. элемента $У$, что соответствует трем формулам: $Sb_2Ca_2Cl_2$, Sb_2VCl_2 или $Sb_2O_3Cl_2$. Из этих соединений тригалогенид тетрасурьмы и смешанный хлорид калция и сурьмы вряд ли могут существовать, тогда как существование оксхлоридов элементов $У$ группы (например, $POCl_3$, $NOCl$) вполне реально. Следовательно, "алтартов порошок" имеет формулу $Sb_2Cl_2O_3$.

Соединение было названо в честь итальянского ученого-медика Алтарто, приживавшего его в мезинских цепях. Данные о результатах лечения в исторических хрониках не найдены.

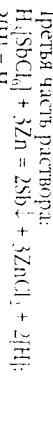
2. Ичесанные в условии задачи превращения отвечают следующим уравнениям.



Осадок **A** — амфотерный гидроксид сурьмы(III).

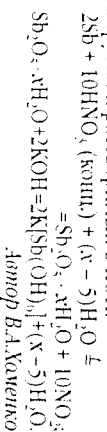


Выпадает осадок тетрагидроксоанимона-та натрия — качественная реакция на ион Na^+ .



В реакции образования гидроксида SbH_3 остается "сурьмяное зеркало". Удалить его можно, например, кипячением с азотной кислотой, в результате чего легкая металлическая сурьма превращается в рыхлый осадок

сурьмяной кислоты, легко смываемый со стенок трубки и растворяемый в КОН:



Автор В.А.Ковченко

Задача 11.2. В, получается при термическом разложении A_2 , а также при действии на A_2 кислоты. Должно предполагать, что B_2 — оксид, а A_2 — соль соответствующей кислоты, ангидридом которой является B_2 .

$m(E)$ в A_2 равна $0,6479$, т.е. $m(E)$ в $0,71$ г A_2 равна $0,71 \cdot 0,6479 = 0,461$ г.

Пусть оксид имеет формулу E_2O_x , где x — степень окисления элемента E . Обозначим d_1 , d_2 атомную массу элемента E , тогда:

$$2d_1/(2d_1 + 16x) = 0,46/0,58; \\ 1,16d_1 = 0,92d_1 + 7,36x; d_1 = 30,67x.$$

x	d_1	P — не подходит
$x = 1$	$30,67$	—
$x = 2$	$61,33$	—
$x = 3$	92	—
$x = 4$	$122,67$	—
$x = 5$	$153,33$	—
$x = 6$	184	W
$x = 7$	$214,67$	—
$x = 8$	$245,33$	—

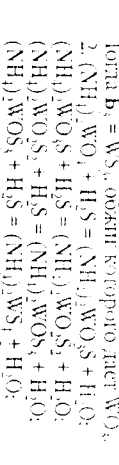
Следовательно, $E = W$, $B = WO_3$, A_2 — соль типа X_nWO_3 , $n = 1, 2$.

$$M(A_2) = \frac{184}{0,6479} = 284 \text{ г/моль,} \\ n = 1 \quad X = 36 \text{ г/моль} \\ n = 2 \quad X = 18 \text{ г/моль} \quad NH_4$$

$A_2 = (NH_4)_2WO_4$, $M(A_2) = 316$ г/моль, т.е. отпадает от $M(A_2)$ на 32 г/моль, что соответствует замеще 2 атомов кислорода на 2 атома серы, т.е. $A_2 = (NH_4)_2WOS_2$.

$M(A_2) = 316$ г/моль, т.е. в A_2 1 атом кислорода замещены четырьмя атомами серы. Итак: $A_2 = (NH_4)_2WOS_2$, $A = (NH_4)_2WO_5$; $B_2 = (NH_4)_2WOS_4$, $A_1 = (NH_4)_2WS_4$.

Тогда B_2 — соль, образ которой дает WO_3 .



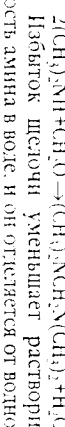
3. Возможно, представляется существование $(NH_4)_2WO_5$.



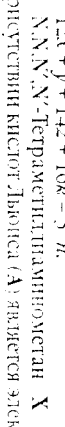
4. Элемент вольтфрам был открыт К.Швесе в минерале $CaWO_4$ — "вольфрамине". В англоязычной литературе этот элемент так и называется tungsten или tungsten — также вольфрам. В русско-немецкой литературе принято название кольтфрам. Оно было предложено химиками Ф.Эдлером и Х.Х.Тэдлером, впервые выделившим металлический вольтфрам. Названное "вольтфрам" означает "вольфраг пена"; тугоплавкие соединения вольтфрама образовывали шлаки, сильно осаждающие при получении металлической меди (шлаки "посади" медь).

Автор А.А.Зинцев

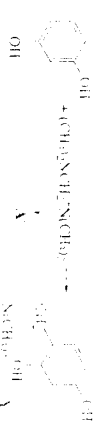
Задача 11.3. При действии щелочи на соль аммония освобождается свободный динитрил $\{(CH_3)_2N\}_2Cl + KOH \rightarrow (CH_3)_2N + KCl + H_2O$, который в реакции с формальдегидом образует динитриносоединение X $[N,N,N',N'$ -тетраметилпиперазидиниметан, бис(диметиламино)метан], содержащее 27,45% азота:



Назвоток щелочи уменьшает растворимость амина в воде и он отщелачивается от водного раствора в свободном виде. К молекулярной формуле X можно прийти, если исключить из того, что на 1 атом азота приходится 37 ае. остальной массы вещества X , и привести динитро уравнения

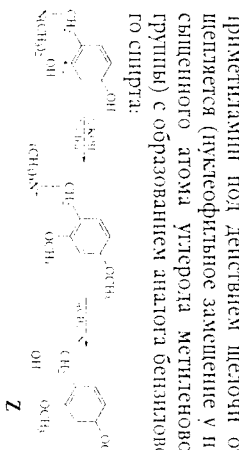


N,N,N',N' -Тетраметилпиперазидиниметан X в присутствии кислот Льюиса (A) является эквипрофильным, который в реакциях с активными динитрами ароматическими олефинными (фенольным) выступает в качестве динитриланомеприпиримидино аленгала:

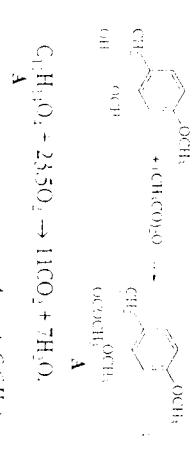


При согласованной ориентации двух динитро групп в реакциях с фенолами (положительно 2 и 4) замещение происходит преимущественно в пара по отношению 4, так как при атаке электрофила по отношению 2 возникает стeric-

кие препятствия. В кислотном растворе фенол $У$ превращается в фенолят, который динитруется избытком полярного метила с образованием простого эфира; одновременно происходит динитрирование претичного азота до четвертичного аммониевого катиона. Триметиламин под действием щелочи отщелачивается (нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода метиленовой группы) с образованием аналога бензильного спирта:



По условию задачи Z динитруется углеродом ангидридом по спиртовой группе, не содержит фенольных гидроксильных (нерастворим в разбавленном растворе щелочи) и не содержит азота (полное поглощение продуктов сгорания раствором щелочи):



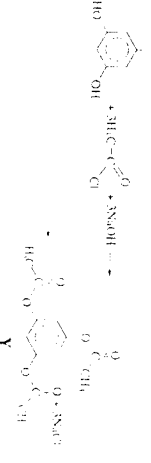
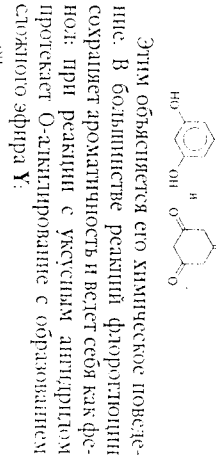
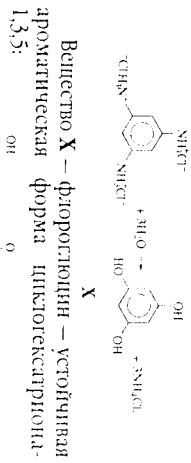
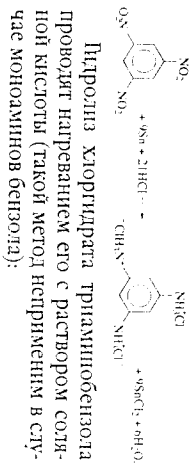
Автор С.С.Чурбанов

Задача 11.4. Нитрованнем бензола азотной кислотой в присутствии серной кислоты можно получить моно-, ди- или тринитропроизводное бензола в зависимости от условий и времени проведения реакции (больше число нитрогрупп в бензольное кольцо тем способом ввести невозможно). Устойчивые узловые в задании, являющиеся маломально жесткими концентративными азотами и средние кислоты, надпрямые длительные время проведения реакции, что свидетельствует о получении максималы замещенной при данном способе получения нитропроизводного:

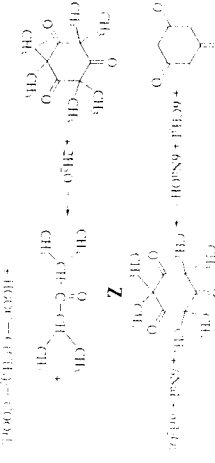


Замещение происходит преимущественно в пара по отношению к заместителю, так как нитрогруппа — ориентант второго рода. Восстановление нитрогруппы осуществляется последовательно, ато с об-

разованнем хлоридрата стегуолонето состава:



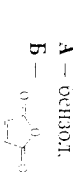
Однако в щелочной среде энолит фторологонина под действием алкилирующих агентов (избыток нитроэтого метила) подвергается O-алкилированию и дает тексаметиловое производное Z, не способное к энолантици. В-Трикетон Z подвергается быстрому самопроявлению распада:



Автор: А.Завьягин

Задача 115. I. C : H = 92,31/42 : 7,69/1 = 7,69 : 1, C : H = 1 : 1,1 (CH)_n.

A — бензол (n = 6), поскольку вступает и в реакцию окисления в присутствии V₂O₅ и в реакцию Фриделя — Крафта.



- B — бензойная кислота.
- В — HOOC-CH=CH-COOH
- Г — HOOC-CH=CH-COOH
- Д — HOOC-CH=CH-COOH

- Е — HOOC-CH=CH-COOH
- Ж — NH₂
- З — формол.
- И — C₆H₅CH₂Cl
- К — NO₂

антиприд N-формилдидроксиэтиловой кислоты.

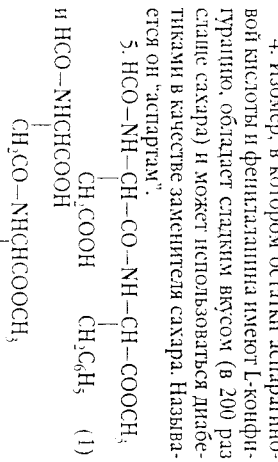
- Л — метиловый эфир фенилаланина.
- М — HOOC-NH-CH₂-CO-NH-CH₂-COOH
- Н — метиловый эфир N-формилдидроксиэтиловой кислоты.
- О — метиловый эфир N-формилдидроксиэтиловой кислоты.

- П — метиловый эфир N-формилдидроксиэтиловой кислоты.
- Р — метиловый эфир N-формилдидроксиэтиловой кислоты.
- С — метиловый эфир N-формилдидроксиэтиловой кислоты.
- Т — метиловый эфир N-формилдидроксиэтиловой кислоты.

2. Асимметрические атомы углерода имеют R, L, E, Ж, К, Л, М, Н, Наиример.

- 1. NH₂
- 2. Нет, вольфрам, вст. при метатриазине вст.

шества в предположенной схеме получают в виде дикалдемата.



Продукт 1 образуется преимущественно, поскольку атака аминогруппы Л в основном направлена по углероду α-карбонильной группы Ж из-за большего частичного положительного заряда на нем по сравнению с углеродом β-карбонильной группы.

Автор В.В.Космынин

Задача 116. 1. А суммарное уравнение реакции:

$$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$$

Б. Скорость этой реакции определяется скоростью самой медленной — второй — стадией:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2[\text{NO}]_2[\text{O}_2]$$

Концентрацию промежуточного димера (NO)₂ можно найти из условия равновесия на первой стадии. Скорости прямой и обратной реакций на этой стадии равны:

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[(\text{NO})_2]$$

$$k = \frac{k_2}{k_1}$$

Г. Отношение k₁/k₋₁ — это константа равновесия

2. А. Применим уравнение Аррениуса в логарифмическом виде

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

$$\ln k_2 = \ln A_2 - \frac{E_2}{RT}$$

$$\ln k_1 = \ln A_1 - \frac{E_1}{RT}$$

Это уравнение справедливо при любой температуре, поэтому равны друг другу значения и не зависящие от температуры слагаемые:

$$\ln A = \ln A_1 + \ln A_2 - \ln A_{-1} \text{ или } A = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}}$$

Б. Первая реакция (с константой скорости k₁) представляет собой рекомбинацию свободных радикалов NO, поэтому соответствующая энергия активации очень мала: E₁ ~ 0. Обладая константа скорости убывает с ростом температуры, поэтому обладая энергией активации отрицательна: E₁ < 0. Это возможно в том случае, если E₁ > E₂, т.е. энергия активации распада димера превышает энергию активации окисления димера кислородом.

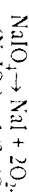
В. В обычных реакциях константа скорости монотонно возрастает с ростом температуры (рис. а). Аномальные зависимости k(T) свидетельствуют о сложном многостадийном механизме реакции. В реакции NO + O₂ (две стадии) константа скорости монотонно убывает (рис. б), так как общая энергия активации отрицательна. Максимум в зависимости k(T) (рис. в) может наблюдаться в ферментативных реакциях, когда с помощью фермента увеличивается температура, приводит к увеличению скорости та и, как следствие, к увеличению скорости реакции. Наконец, взрывное увеличение константы скорости при достижении определенной температуры (рис. г) характерно для разветвленных цепных реакций, например:

$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$$

Автор В.В.Космынин

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА ПО ВЫБОРУ

Задача 1.1-3. При 700 °С возможно полное разложение перюдата с выделением кислорода:



$$v(\text{NaIO}_4) = 1/2v(\text{O}_2) = 1/2 \cdot 1,344/2,24 = 0,3 \text{ (моль)}$$

$$m(\text{NaIO}_4) = 0,3 \cdot 214 = 64,2 \text{ (г)}$$

$$\text{При } 300^\circ\text{C } v(\text{O}_2) = 0,941/2,24 = 0,42 \text{ (моль)}$$



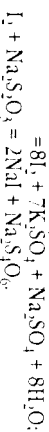
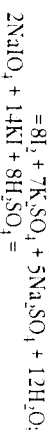
$$\text{X} = \text{Na}_{0,6}\text{I}_{1,0}\text{O}_{1,2-0,38} = \text{Na}_6\text{I}_{10}\text{O}_{12}$$

Разный вариант состава продукта разложения — Na_4IO_6 — ортоперюдат натрия.



4. При кратковременном нагревании до 300 °С образуется смесь NaIO_4 и Na_4IO_6 .

Пусть разложилось x моль NaIO_4 , тогда $v(\text{NaIO}_4) = 0,03 - x$ (моль), $v(\text{Na}_4\text{IO}_6) = x/5$ (моль), $2\text{NaIO}_4 + 4\text{KI} + 12\text{H}_2\text{SO}_4 = 8\text{I}_2 + 7\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$



$$v(\text{I}_2) = 1/50 \cdot 4 \cdot v(\text{NaIO}_4) = 1/50 \cdot 4 \cdot x/5 \text{ (моль)}$$

$$v(\text{I}_2)_2 = 1/50 \cdot 4 \cdot v(\text{NaIO}_4) = 1/50 \cdot 4 \cdot (0,03 - x) \text{ (моль)}$$

$$\text{Всего } v(\text{I}_2) = (2,4 \cdot 10^{-3} - 6,4 \cdot 10^{-5} \cdot x) \text{ (моль)}$$

$$\text{По условию } v(\text{I}_2) = 1/2 \cdot v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}$$

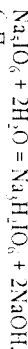
$$\text{Отсюда } 2,4 \cdot 10^{-3} - 6,4 \cdot 10^{-5} \cdot x = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ и } x = 0,02 \text{ (моль)}$$

Итак, разложилось 0,02 моль NaIO_4 , осталось 0,01 моль и образовалось 0,02 : 5 = 0,004 моль Na_4IO_6 .

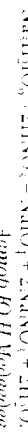
$$w(\text{NaIO}_4) = 0,01 \cdot 214 / (0,01 \cdot 214 + 0,004 \cdot 338) = 0,6128 \text{ (61,28\% по массе)}$$

$$w(\text{Na}_4\text{IO}_6) = 0,01 / (0,01 + 0,004) = 0,7143 \text{ (71,43\% мольных)}$$

5. Перекристаллизовать Na_4IO_6 из водного раствора невозможно, так как полностью аммиачная соль пятиосновной азотной кислоты сильно гидролизует в водном растворе и в осадок выпадает продукт гидролиза (к тому же значительно менее растворимый) NaNH_2O_6 .



6. Получение:



Автор Ю.Д.Мельников

Задача 2.1.

I	X	29,214 = 38,132 = 30,143 = 14,342 = 0,298	=2,09	=1,19	=1,19
X:0,298	I	-	1	10,1	1
II	X	13,852 = 33,314 = 33,932 = 3,21 = 1,27:1,2 = -0,265	=2,38	=1,06	=3,2
X:0,265	I	8,98	1	12,1	5,02

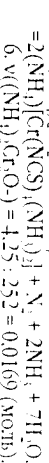
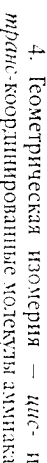
Вещество I имеет состав $\text{Cr}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_{10}$ или $(\text{NH}_2)_2[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2)_2]$ (соль Рейнке).

Вещество II имеет состав $\text{Cr}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2$ или $[(\text{NH}_2)_2\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2)]_2$ (соль Морландта).

2. Степень окисления хрома +3.

3. Координационное число хрома 6 (α^2); октаэдр (шесть координационных атомов азота).

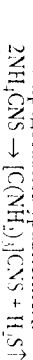
4. Геометрическая изомерия — *цис*- и *транс*-координационные комплексы аммиака в октаэдрической координационной сфере.



$$\text{Мольное соотношение} = 0,329 : 0,0169 = 19,5 = 1,44 \text{ (144\%)}$$

В избытке роданида аммония (19,5 - 8) : 8 = 1,44 (144%).

7. Образование трицианинового катнона можно представить уравнением:



Суммарную реакцию образования соли Морландта из исходных реагентов можно представить уравнением $(\text{NH}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + 10\text{NH}_4\text{CNS} = 2[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{NCS}]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2)]_2 + \text{N}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 7\text{H}_2\text{O}$.

Для осаждения соли Морландта из раствора соли Рейнке может быть использована любая доступная растворимая соль трицианина (например, сульфат):



8. Азот (на стадии восстановления Cr(VI)), сероводород (при образовании трицианина), вода (температура синтеза 150 °С). На первой стадии выделяется азот и вода, затем сероводород.

Автор А.И.Жиров

Задача 3.1. Все представленные в таблице соединения имеют близкие температуры плавления и кипения. 1, 2, 5, 7, 8 — газы, 6 — жидкая липкая масса, 3, 4 — жидкие.

Автор А.И.Жиров

дают молекулярным строением, их состав должен быть строго стехиометрическим.

Соединение	В, %	А, %	AB	AB : 1,689	н : м
1, 2	37,2	62,8	1,689	1	1 : 1
3, 4	54,2	45,8	0,845	0,5	1 : 2
5	70,3	29,7	0,4225	0,25	1 : 4
6	74,8	25,2	0,357	0,199	1 : 5
7	78,1	21,9	0,280	0,166	1 : 6

Соотношение $A(B) : A(B) = 1,689$. Состав соединения 7 свидетельствует о том, что A может быть шестивалентным (B — одновалентным), этот элемент должен находиться в VI группе таблицы Д.И.Менделеева (S, Se, Te).

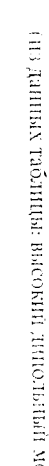
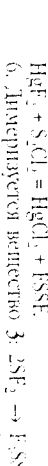
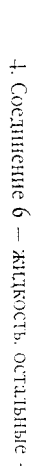
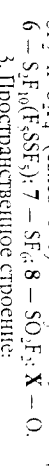
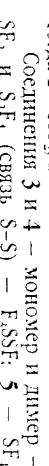
Тогда A — S, B — F (32 : 19 = 1,684).

2. Соединения 1 и 2 — изомеры состава S_2F_2 (в соединениях имеется связь S-S, хотя и различной длины), в соединении 1 оба атома фтора связаны с одним атомом серы (это FSe — 92,5%), а в соединении 2 — с разными.

Тогда 1 — SSF_2 , 2 — FSSF .

Соединения 3 и 4 — мономер и димер SF_2 и S_2F_4 (связь S-S) — FSF_2 , 5 — SF_6 , 6 — S_2F_{10} (FSF_2), 7 — SF_6 , 8 — SO_2F_2 ; X — O.

3. Пространственное строение:

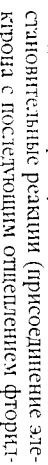
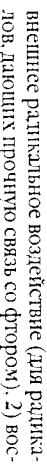
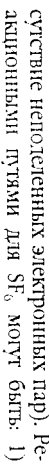


мент, наличие неподеленных электронных пар). Мономер 3 может существовать при низких температурах газовой фазе (или при низком давлении) матричной изоляции). Возможна димеризация 2 и 5 в конденсированном состоянии.

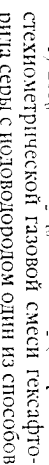
7. Наиболее химически инертным будет SF_6 (высокое координационное число, отсутствие неподеленных электронных пар). Реакционными путями для SF_6 могут быть: 1) внешнее радикальное воздействие (для радикалов, дающих прочную связь со фтором), 2) восстановительные реакции (присоединение электронов к последующим оптимизацией фторид-иона из-за высокого сродства к электрону).

1) $2\text{SF}_6 + 2\text{H}_2 = \text{S}_2\text{F}_{10} + 2\text{HF} + \text{F}_2$ (нагревание стехиометрической газовой смеси гексафторида серы с небольшим количеством кислорода); 2) $\text{SF}_6 + 8\text{Na} = \text{Na}_2\text{S} + 6\text{NaF}$ (взаимодействие гексафторида с раствором натрия в жидком аммиаке).

Надлежащее неподеленных электронных пар для соединений 1-5 (и в возможности увеличения координационного числа, присоединения неподеленному паре) обуславливает химическую реакционную способность этих соединений как оснований (кислот) Льюиса. Этим обусловлена их способность к димеризации или взаимодействию с другими молекулами:



В соединении S_2F_{10} присутствует неподеленная, малополярная связь S-S, поэтому химическая реакционная способность этого соединения будет определяться возможностью образования радикалов SF_2 :



Сульфурдифторид — вещество 8 не имеет неподеленных пар, что обуславливает его значительную химическую инертность (важно-действие с водой), но большой дипольный момент и малое координационное число (4) делают его более реакционноспособным, чем SF_6 .

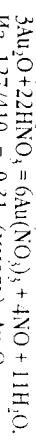
Автор А.И.Жиров

Задача 4.1. В итоге всех химических превращений из 127 мг исходного вещества получены 282,293127 = 122 (мг) простого вещества. Следовательно, исходный порошок не является простым веществом.

Автор А.И.Жиров

Массовая доля неизвестного элемента в исходном порошке составил $122:127 \cdot 100\% = 96,1\%$. Предположим, что исходный порошок — оксид какого-то элемента. Тогда молярная масса эквивалента этого элемента составит $(96,18)/3,9 = 19^7$ (г/моль), что отвечает одновалентному золоту. Тогда исходный порошок — Au_2O (малоустойчивый оксид, существование которого иногда ставят под сомнение).

2. При действии азотной кислоты Au^+ окисляется до Au^{3+} с образованием нитрата (скорее всего, гидратированного):



Из $127/410 = 0,31$ (моль) Au_2O получится $0,62$ моль соли. Очевидно, что $M(H) = 282/0,62 = 455$ (г/моль). Поскольку $M(Au(NO_3)_3) = 383$ г/моль, оставшиеся 72 г отвечают четырем молекулам H_2O . Следовательно, вещество $H - Au(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$.

Для Au^{3+} характерно образование комплексных соединений, поэтому в высококонцентрированной кислоте возможна реакция:

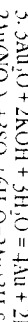


Проверим это предположение:

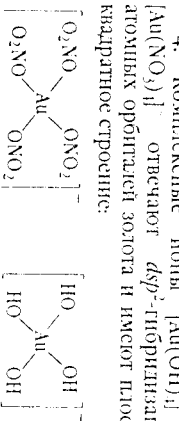
$$M(HO) = 310/0,62 = 500 \text{ (г/моль)},$$

$$M(HAu(NO_3)_4) = 446 \text{ (г/моль)}, \text{ разность в } 54 \text{ может отвечать трем молекулам } H_2O.$$

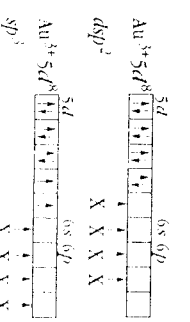
Итак, вещество $HO - H[Au(NO_3)_4] \cdot 3H_2O$.



4. Комплексные ионы $[Au(OH)_2]^-$ и $[Au(NO_2)_2]^-$ отвечают dsp^2 -гибридизации атомных орбиталей золота и имеют плоско-квадратное строение:



Это подтверждается магнитностью соединений (отсутствием неспаренных электронов). В случае тетраэдрической координации (sp^3 -гибридизация) указанный соединения обладали бы парамагнитными свойствами.



Автор Ю.П.Мокеев

Задача 5. 1. У Менделеева "... потому, что тогда действие кислот равномерно".

Свинец менее активный металл, чем цинк, поэтому по мере растворения шариков свинца образуется с цинком гальванический элемент, растворяющий цинка в столь избыточных растворах соляной кислоты. (Кроме того, добавка свинца в столь малых количествах позволяет получать более однородные шарники штамповой или отливкой).

2. Максимальная скорость выделения водорода (растворения цинка) соответствует выделению ~ 100 см³ (или меньше) водорода, т.е. когда концентрация кислоты находится (уменьшается) незначительно. Для гетерогенной реакции (твердое вещество — жидкость) это может быть связано с увеличением реакционной границы раздела (правление исходно более гладкой поверхности шариков).

Однако дальнейшее довольно соответствующее уменьшение скорости реакции уже не может быть связано только с увеличением геометрии поверхности шарика (судя по количеству выделенного водорода, количество взятой для эксперимента кислоты существенно меньше количества цинка). Скорости выделения водорода при $35^\circ C$ в интервале $800 - 1000$ см³ соотносятся как $4367 : 2141 = 1 : 2,04$ (для исходной концентрации 10% и 5% соответственно) $4367 : 1446 = 1 : 3,02$ (для 15% и 5%), т.е. скорость выделения водорода (растворения цинка) пропорциональна концентрации кислоты в растворе (оставшиеся и исходной).

3. Скорость выделения сильной кислотой по первой стадии диссоциации, по кислотной средней силы — по второй ($K = 10^{-5}$), поэтому концентрации протонов в растворах "эквивалентной концентрации" будет почти в 10 раз ниже. Кроме того, при растворении в соляной кислоте образуются новые цинки (авантюры). С гетерогенной реакцией образуют комплексные частицы: ZnX^+ , ZnX_2 , ZnX_3^- , ZnX_4^{2-} . Чем устойчивее образуются комплексные ионы, тем ниже концентрация авантюры цинка в растворе, тем выше скорость взаимодействия. Это, по-видимому, и объясняется столь значительное различие скоростей при растворении цинка в соляной и бромистоводородной кислотах.

4. Из линейной зависимости скорости выделения водорода от концентрации кислоты линейно зависит от объема выделенного водорода $v(H_2) =$

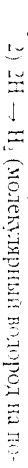
$= v_0(HCl) - 1/2v(H_2)$ можно определить объем водорода, при котором скорость выделения станет равной нулю — предельное значение, по которому можно оценить исходное количество HCl в растворе. Так как условия при которых измерялся объем водорода, не приводятся, можно принять, что температура была $20^\circ C$, а давление — 1 атм. Погрешность оценки не превышает 20% .

Для экспериментов при $15^\circ C$ значения объемов водорода составляют $1175, 1125, 1105$ см³ при $35^\circ C - 1190, 1133, 1075$ см³ при $55^\circ C - 1135, 1120, 1070$ см³. Разброс значений вполне укладывается в погрешности.

Из увеличенного значения объема водорода (1150 см³) можно оценить количество HCl, используемого в одном эксперименте — $0,096$ моль. Тогда объем 5% -ной соляной кислоты составил $0,096 \cdot 36,5 \cdot 10^3 / 1,025 = 68$ (мл); 10% -ной — 33 мл; 15% -ной — 22 мл.

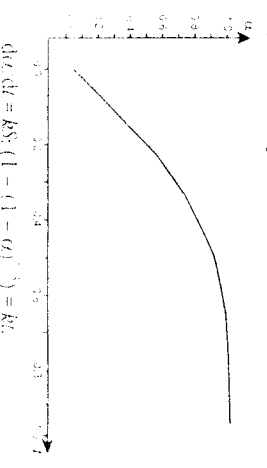
Объем одного шарика составляет $0,449$ см³, масса — $3,20$ г, количество цинка — $0,049$ моль. Таким образом, кислота будет практически в стехиометрическом соотношении, необходимым для полного растворения шарика (в предельных погрешности стехиометрических).

5. Можно выделить следующие стадии взаимодействия:

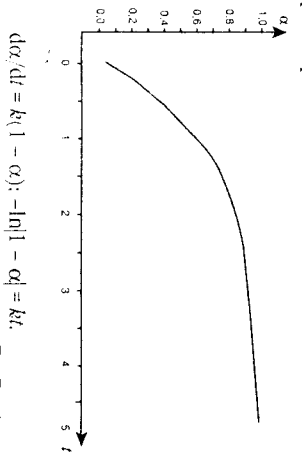


Полученным результатам (первому порядку по протонам) соответствует сама металлическая (лимитирующая) скорость всего процесса) — первая стадия.

6. а) При большом избытке кислоты скорость взаимодействия будет пропорциональна площади поверхности металла. В остальных случаях скорость максимизалась в начальной момент и будет непрерывно убывать с увеличением поверхности шарика.



б) При избытке цинка скорость пропорциональна концентрации кислоты (протонов) в растворе:



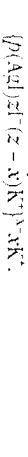
Автор Д.А.Войцех

Задача 6. 1. Коагуляция — процесс слияния частиц в коллоидных системах с образованием более крупных агрегатов. Это происходит вследствие реакции обмена (непрямая), комплексообразования и т.д.) между ионами-коагулянтами и коллоидными частицами (гидратами). Ион-коагулянт должен быть заряжен противоположно границе зетта. Коллоидная частица при взаимодействии с ионом-коагулянтом теряет свой заряд, происходит укрупнение частиц, приводящее к выделению их из сферы реакции.

2. В первом случае нитрат серебра находится в избыточном количестве, поэтому по пентацианопреселовициной ступи составляют катионы серебра, следовательно, заряд коллоидных частиц положительный и коагуляцию этих частиц будут вызывать анионы. Схематическое строение мицеллы:



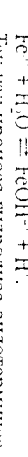
Во втором случае в избытке — нитрат калия, погеницианопреселовициной ступи состоит из ионов-катионов, следовательно, заряд коллоидных частиц отрицательный, их коагуляцию вызывают катионы. Строение мицеллы:



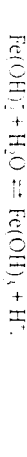
3. Во-первых, хлорид железа(III) диссоциирует на ионы:



Затем начинается гидролиз по катиону:



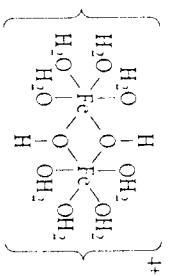
Так как процесс гидролиза эндотермический, при повышении температуры равновесие смещается вправо и гидролиз протекает быстрее, до конца:



Следовательно, алергетом в коллоидной частице будет $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а на его поверхности могут адсорбироваться как ионы Fe^{3+} , так и продукты гидролиза (FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$).

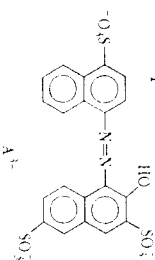
$$\{r[\text{Fe}(\text{OH})_3]z\text{Fe}^{3+}(z-x)\text{Cl}^{1-x}\}^{x-1}$$

$$\{r[\text{Fe}(\text{OH})_3]z\text{Fe}^{3+}(z-x)\text{Cl}^{1-x}\}^{x-1}$$

$$\{r[\text{Fe}(\text{OH})_3]z\text{Fe}(\text{OH})_2(z-x)\text{Cl}^{1-x}\}^{x-1}$$


В результате последующей полимеризации гидроксиокомплексов образуются многоклеточные комплексы, пронзительные которых образуют коллоидные частицы.

Заряд коллоидных частиц положительный. 4. В промышленных водах от амарала присутствуют следующие ионы-коагулянты: SO_4^{2-} , OH^- (щелочная среда), Cl^- и ион A^+ , полученный из красителя:

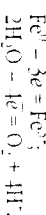


Соотношение ионовых концентраций ионов коагулянтов в зависимости от зарядов будет следующим:

$$c_1 : c_2 : c_3 = \frac{1}{(-1)^3} : \frac{1}{(-2)^3} : \frac{1}{(-3)^3} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 730 : 11 : 1$$

Для коагуляции требуется наименьшая концентрация ионов A^+ и наибольшая концентрация ионов OH^- и Cl^- , следовательно, ионы должны быть расположены в следующем ряд по уменьшению их коагулирующей деятельности:

5. На аноде будут происходить следующие процессы:



На катоде:

$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (-0,83 В).

Сульфат натрия закрепляют по деяр-суху.

В растворе образуется золь гидроксида железа(III), заряд частицы положительный. Так

как раствор слабодиссоциирует, поддается диссоциации может расщепиться на ионы и, следовательно, наиболее сильным коагулирующим действием из присутствующих в растворе будут обладать сульфат-ионы.

6. Коагуляцию коллоидных примесей вызываю частицы золь пирооксида железа(III), причем большее коагулирующее действие будут оказывать частицы, имеющие наибольшее количество зарядов. Заряд коллоидных частиц в прнродной воде отрицательный.

Автор: О.К. Железова, И.А. Давыдов

Задача 7. 1. Дополним записанные выше уравнения еще двумя:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$3[\text{Sb}^{3+}] + [\text{SbO}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSbO}_3]$$

(условие электронейтральности). Выравняв концентрации всех ионов через $[\text{H}^+]$ и подставив полученные результаты в выражение условия электронейтральности, получим бивариантное уравнение:

$$[\text{Sb}^{3+}] = \frac{\text{IP}_1}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{\text{IP}_1}{K_w^3} [\text{H}^+]^3$$

$$[\text{HSbO}_3] = \frac{\text{IP}_2}{[\text{OH}^-]} = \frac{\text{IP}_2}{K_w} [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}_2\text{SbO}_4] = \frac{\text{IP}_3}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$3 \frac{\text{IP}_1}{K_w^3} [\text{H}^+]^3 + \frac{\text{IP}_2}{K_w} [\text{H}^+] - [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$3 \frac{\text{IP}_1}{K_w^3} [\text{H}^+]^4 + \left\{ \frac{\text{IP}_2}{K_w} + 1 \right\} [\text{H}^+]^2 - (K_w + \text{IP}_3) = 0$$

$$12[\text{H}^+]^4 + 1,00079[\text{H}^+]^2 - 1,31 \cdot 10^{-12} = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-1,00079 \pm \sqrt{(1,00079)^2 + 4 \cdot 12 \cdot 1,31 \cdot 10^{-12}}}{24} = 1,31 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = 1,14 \cdot 10^{-6}, \text{pH} = 5,94$$

Рассчитаем молярные концентрации всех указанных в условии форм нахождения сульфидов:

$$[\text{Sb}^{3+}] = \frac{\text{IP}_1}{K_w^3} [\text{H}^+]^3 = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-18}} (1,14 \cdot 10^{-6})^3 = 5,93 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

$$[\text{HSbO}_3] = \frac{\text{IP}_2}{K_w} [\text{H}^+] = \frac{7,9 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-14}} (1,14 \cdot 10^{-6}) = 9,01 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

$$[\text{H}_2\text{SbO}_4] = \frac{\text{IP}_3}{[\text{H}^+]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{1,14 \cdot 10^{-6}} = 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

2. Общие содержание сульфидов составляет $1,14 \cdot 10^{-6}$ моль/л, поскольку количество ионов Sb^{3+} и SbO^+ в растворе ничтожно. Такая концентрация соответствует нахождению в 1 л раствора $5,7 \cdot 10^{-7}$ моль Sb_2O_3 , так что его растворимость составит:

$$= 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ г/л} = 0,166 \text{ мг/л}$$

В ацетатном биферном растворе при равных молярных концентрациях кислоты и солей $[\text{H}^+] = K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно,

$$[\text{Sb}^{3+}] = \frac{\text{IP}_1}{K_w^3} [\text{H}^+]^3 = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-18}} (1,8 \cdot 10^{-5})^3 = 2,33 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}$$

$$[\text{SbO}^+] = \frac{\text{IP}_2}{K_w} [\text{H}^+] = \frac{7,9 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-14}} (1,8 \cdot 10^{-5}) = 1,42 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

Общее содержание сульфидов составляет $8,64 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а растворимость Sb_2O_3 равна $29,2 \text{ г/моль}$, $8,64 \cdot 10^{-6}$ моль/л $0,5 = 0,0126 \text{ мг/л}$.

3. Минимальная растворимость Sb_2O_3 соответствует минимальной суммарной:

$$\Sigma = [\text{Sb}^{3+}] + [\text{SbO}^+] + [\text{HSbO}_3] = \frac{\text{IP}_1}{K_w^3} [\text{H}^+]^3 + \frac{\text{IP}_2}{K_w} [\text{H}^+] + \frac{\text{IP}_3}{[\text{H}^+]}$$

$$\frac{d\Sigma}{d[\text{H}^+]} = 3 \frac{\text{IP}_1}{K_w^3} [\text{H}^+]^2 + \frac{\text{IP}_2}{K_w} - \frac{\text{IP}_3}{[\text{H}^+]^2} = 0$$

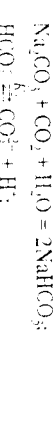
$$12[\text{H}^+]^3 + 7,9 \cdot 10^{-14} [\text{H}^+]^2 - 1,3 \cdot 10^{-12} = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-7,9 \cdot 10^{-14} \pm \sqrt{(7,9 \cdot 10^{-14})^2 + 4 \cdot 12 \cdot 1,3 \cdot 10^{-12}}}{24} = 1,65 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 4,39$$

Автор: Л.А. Сидиркин

Задача 8. 1. $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad ; \quad [\text{H}^+] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$pK_1 = \text{pH} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad ; \quad \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = pK_1 - \text{pH}$$

Так как pH раствора меньше pK_1 , но больше, чем pH в 0,2 М растворе NaHCO_3 , можно утверждать, что в растворе присутствует смесь HCO_3^- и CO_3^{2-} .

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = v(\text{NaOH}) - v(\text{CO}_2)$$

$$v(\text{NaHCO}_3) = v(\text{CO}_2) - v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2v(\text{CO}_2) - v(\text{NaOH});$$

$$2v(\text{CO}_2) - v(\text{NaOH}) = pK_1 - \text{pH}$$

$$v(\text{NaOH}) = 2,0 \cdot 100 = 0,2 \text{ (моль)};$$

$$\frac{2v(\text{CO}_2) - 0,2}{0,2 - v(\text{CO}_2)} = 10^{0,3-0,43};$$

$$v(\text{CO}_2) = 0,18 \text{ моль};$$

$$m(\text{CO}_2) = v(\text{CO}_2) \cdot 44 = 0,18 \cdot 44 = 7,92 \text{ (г)};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 109,2 - 1,1005 - 100 - 1,0820 - 7,92 = 4,05 \text{ (г)};$$

$$m(\text{C}) = 0,18 \cdot 12 = 2,16 \text{ (г)};$$

$$m(\text{H}) = 4,05 \cdot (2/18) = 0,45 \text{ (г)};$$

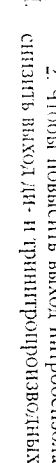
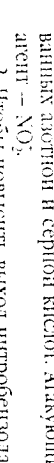
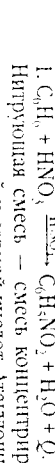
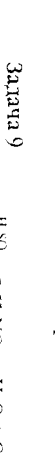
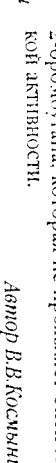
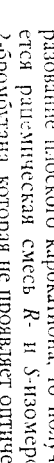
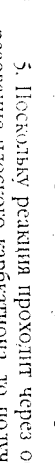
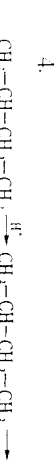
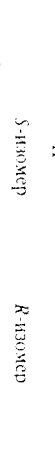
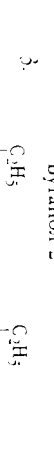
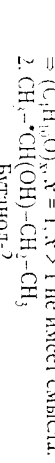
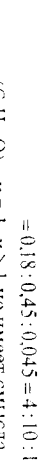
$$m(\text{O}) = 3,33 - 2,16 - 0,45 = 0,72 \text{ (г)};$$

$$w(\text{C}) : w(\text{H}) : w(\text{O}) = \frac{2,16}{12} : \frac{0,45}{1} : \frac{0,72}{16} = 0,18 : 0,45 : 0,045 = 4 : 10 : 1$$

$$= (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_n, x = 1, n > 1 \text{ не имеет смысла.}$$

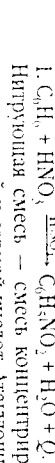
$$2. \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$$

Вуганол-2



Автор: В.В. Космынин

Задача 9



Нитроушла смесь — смесь концентрированных азотной и серной кислот. Азотный агент — NO_2 .

2. Чтобы повысить выход ди- и тринитропропановых соединений

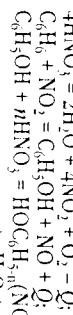
снизить выход ди- и тринитропропановых

3. Для охлаждения и уменьшения концентрации NO_2^- -катиона, с целью предотвращения образования динитробензола.

4. В нитробензоле могут присутствовать растворенная серная кислота, динитробензол и нитрофенолы.

5. Пока мешалка не работает, бензол и нитроушлая смесь расслоились. Выключение мешалки вызвало резкое перемешивание бензола и кислоты, что привело к резкому ускорению экзотермического процесса.

6. Некоторые возможные реакции при повышенной температуре:



7. В результате запуска экзотермических процессов охлаждения телота будет и далее усиленно выделяться, что приведет к дальнейшему ускорению процессов окисления. В результате раскручивания такого порочного круга температура в реакторе в самое ближайшее время достигнет еще больше. Это приведет к воспламенению смеси из горючего (бензола и нитробензола) и окислителя (азотная кислота), что в свою очередь приведет к взрыву реакционной массы, какой может сопровождаться детонацией полинитросоединений.

8. Учитывая, что не сработало автоматическое перекрытие, оператор перекрывает краны 12, 13 (подача бензола и нитросмесей), чтобы не допустить дополнительной подачи горючего и окислителя. После этого нужно отключить до отхода кран 15 (подача отработанной кислоты) и включить на всю мощность насос 19 (подача воды в систему охлаждения), чтобы охладить содержимое реактора. После чего включить на максимум насос 20 (откачка содержимого реактора), чтобы не допустить переполнения реактора и одновременно отключить и охладить часть его содержимого, и 21 (передача отработанной кислоты на сепаратора в резервуар), чтобы не допустить переливания сепаратора. Когда реактор остынет до нужной температуры, в него можно будет аккуратно и медленно подвигать бензол с нитроушлей смесью, выводя его тем самым на рабочий режим. При этом желательно использовать только внешнее охлаждение (поскольку отработавшая кислота будет содержать примеси, например

окиси азота, способные снова запустить процессы окисления).

Автор Д.М.Жилин

Задача 10. 1. Найдите соотношение чисел атомов С и Н в соединении С.

$$\frac{30,5}{12} : \frac{2,1}{1} = 6 : 5.$$

Из условия можно предположить, что термический распад В — это реакция диспропорционирования. Кроме того, В и С, вероятно, содержат кислород. Тогда возможная формула С — $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_x$.

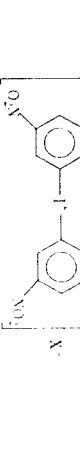
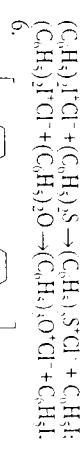
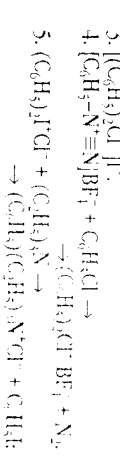
$$\frac{72}{204 + 16x} = 0,305, \text{ откуда } x = 2.$$

Тогда С — это $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_2$, В — $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$, а вещество А очевидно, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

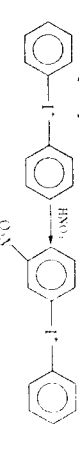
Е — нонное соединение, причём анион может быть только Cl^- или I^- (продукты распада содержат только С, Н, Cl, I). Тогда Е имеет формулу $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{Hf})\text{I}]\text{Cl}^-$, D — $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{Hf})\text{I}]\text{OH}^-$ и E — $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{Hf})\text{I}]\text{Cl}^-$.



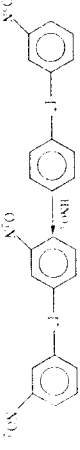
В — диодобензол, С — паллобензол, Е — хлорид иодонитролония.



PhI^+ — оригант 2-го рода, поэтому перенос заряда образуются *мети-*замещенные мононитропроизомеры:

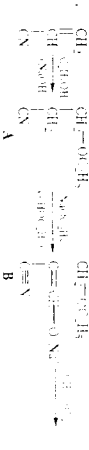


Поскольку нитрогруппа существенно замедляет элекрофильное замещение, то следовательно атаке подвергается незамещенное кольцо:



Автор С.В.Дружинин

Задача 11

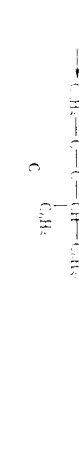
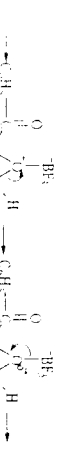
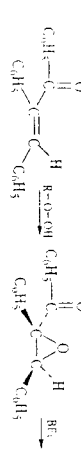


2. Каким новым стадия синтеза в цепочке приводит к необратимой потере вещества за счет выделения продукта. В равновесном синтезе сложные фрагменты используются только на одной стадии.

Автор Д.А.Киселевич

Задача 12. Под действием кислоты бромид (в данном случае BF_3) аноканта расщепляется

ся с образованием карбокатиона (частично-го или полного), причём положительный заряд локализуется там, где он будет обладать наибольшей стабильностью. После этого происходит перетупинровка. В случае соединения А мигрирует фенольная группа с образованием α -дикетона С, который с избытком гидроксиламина превращается в аналитический реагент на ионы переходных металлов (наиболее характерна реакция с Ni^{2+}). В случае соединения В мигрирует ацильная группа с образованием нитрильного в-дикетона D — его производное с гидроксиламиноком не образует стабильных комплексов с металлами.



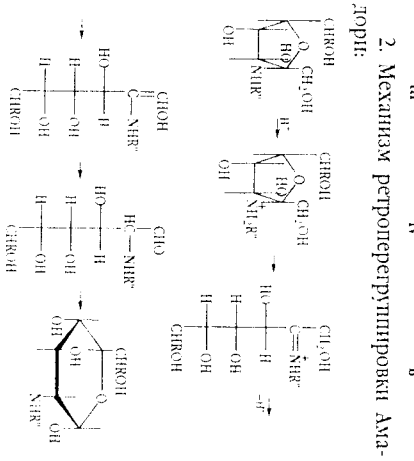
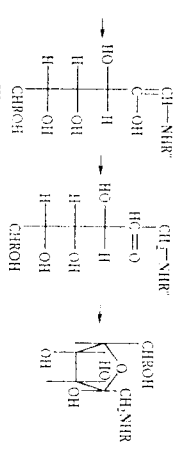
В случае соединения В (один из возможных путей решения):



Автор М.Л.Решетова

Задача 13. 1. Механизм перетупинровки

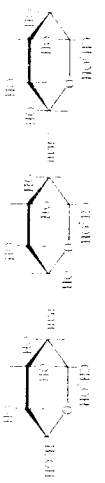




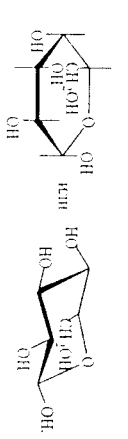
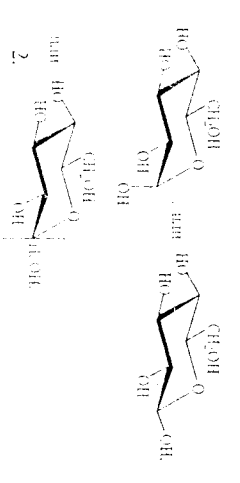
Задача 14. 1. Проекция Фишера:



Проекция Хеурса:

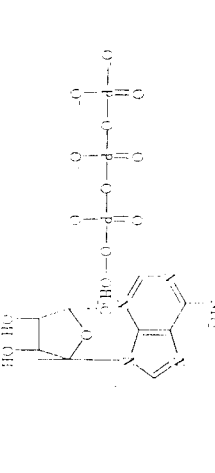


Кольцевая формула:

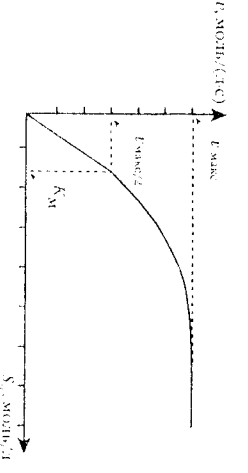


3. Схему данной реакции можно записать, используя любой способ представления молекул D-глюкозы, например:

Также можно написать схему данной реакции, используя структурные формулы АДФ³⁻ и АДФ²⁻. В качестве примера приведем структурную формулу АДФ³⁻:



6. Скорость ферментативной реакции зависит от концентрации субстрата, а точнее, от соотношения концентрации субстрата и K_m . Преположим, что это на графике. Линейная зависимость скорости ферментативной реакции от начальной концентрации субстрата в рамках кинетической схемы Михаэлиса-Ментен) представлена ниже:



(S_0) — начальная концентрация субстрата).

Зависимость имеет вид кривой с насыщением. K_m — это такая концентрация субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости. При концентрации субстрата ниже K_m скорость ферментативной реакции незначительна, в то время как при концентрациях субстрата выше K_m приближается к максимальной. Для глюкокиназы K_m всегда ниже концентрации глюкозы в крови следовательно, скорость реакции катализируемой этим ферментом, всегда высока, т.е. этот фермент активен при любом состоянии организма. Для глюкокиназы в норме K_m выше концентрации глюкозы в крови, значит, этот фермент в норме практически неактивен и начинает проявлять активность только когда человек после, в результате чего концентрация глюкозы в крови резко возрастает и становится выше K_m для глюкокиназы.

7. Конечным продуктом цепи реакции, в которой на первой стадии задействована глюкокиназа, является пируват, который в зависимости от условий может превращаться в ацетилкофермент А (и в конечном счете в диоксид углерода и воду) или молочную кислоту. Глюкокиназа катализирует реакцию, которая в конечном счете приводит к образованию запасаемого полисахарида — гликогена.

8. Глюкокиназа присутствует в значительных количествах практически во всех органах и тканях организма, поскольку результаты том превращения глюкозы в пируват (и далее в диоксид углерода и воду) являются выделением энергии, которая необходима для осуществления подавляющего большинства биохимических процессов. Глюкокиназа же требуется лишь там, где необходимо утилизировать накопившуюся избыточную глюкозу, т.е. в печени.

9. Глюкокиназа специфична ко всем глюкозам (например, глюкозе, фруктозе, маннозе, галактозе), а глюкозилата — только к глюкозе. Поскольку это основной моносахарид, присутствующий в организме с пищей и присутствующий в избыточных количествах после приема пищи.

10. Специфичность — это соотношение каталитических констант фермента по различным субстратам.

Автор: А.В. Глишнев

Задача 15. 1. Из второго уравнения следует, что скорость образования *орто*-водорода равна:

$$v = \frac{d[O \cdot H_2]}{dt} = k_2 [H] [n \cdot H_2]$$

Для того чтобы решить задачу, надо исключить из этого выражения концентрацию нитергелата — атомарного водорода. Это можно сделать исходя из условия постоянства его концентрации:

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = 2k_1 [n \cdot H_2] \cdot [M] - 2k_{-1} [H]^2 [M]$$

Первое слагаемое в этом выражении описывает накопление атомов водорода в прямой реакции диссоциации, а второе — убыль атомов водорода в обратной реакции рекомбинации атомов в молекулу. Мы учли также, что в прямой и обратной реакциях образуются и расходуется по два атома H, а в реакции получения *орто*-водорода общее число атомов H не изменяется, поэтому данная реакция не вносит вклад в $d[H]/dt$.

Концентрация атомарного водорода выражается через концентрацию *пара*-водорода следующим образом:

$$[H] = \sqrt{\frac{k_1 [n \cdot H_2]}{k_{-1}}}$$

Подставляя концентрацию [H] в выражение для скорости реакции, получаем окончательный результат:

$$v = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} \cdot [n \cdot H_2]^{3/2}$$

Суммарная высокотемпературная реакция $n \cdot H_2 \rightarrow o \cdot H_2$. Из этого результата мы видим, как относительно простой, трехстадийный механизм может приводить к довольно сложному порядку реакции.

2. Скорость фотохимической конверсии также определяется концентрацией атомарного водорода и *пара*-водорода:

$$v = \frac{d[O \cdot H_2]}{dt} = k_2 [H] [n \cdot H_2]$$

Концентрацию атомарного водорода можно найти из условия постоянства его концентрации:

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = 2\phi I_0 - 2k_{-1} [H]^2$$

Поэтому скорость реакции фотохимической конверсии зависит только от интенсивности падающего излучения:

ценного света, Φ — коэффициент пропорциональности), откуда следует, что концентрация атомарного водорода пропорциональна ν^2 :

$$[H] = \sqrt{\frac{\Phi}{k_1}}$$

Таким образом, реакция фотохимической конверсии *infra*-водорода имеет первый порядок:

$$v = k_2 \left(\frac{\Phi}{k_1} \right)^{1/2} [n-H_2]$$

3. Для того чтобы молекула под действием света распалась на атомы, энергии 1 моль квантов света должна превышать молярную энергию диссоциации:

$$hcN_A > E_{\text{дисс.}} \text{откуда}$$

$$\lambda < \frac{hcN_A}{E_{\text{дисс}}} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{436000} = 2.75 \cdot 10^{-7} \text{ (м)} = 275 \text{ (нм)}$$

Свет с длиной волны меньше 275 нм относится к УФ-диапазону. (На самом деле из-за особенностей электронной структуры невозбужденная молекула H_2 поглощает свет с гораздо более короткой длиной волны — около 110 нм.)

4. Примеры катализаторов, дсорибируемых молекулярный водород — никель и дициклогидриды углерода. Примеры параманитных катализаторов — O_2 и Cl_2O_2 .

Автор В.В.Ерочкин

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТИП

IX класс

Задание 1. В шести пронумерованных пробирках находятся следующие индигидрофильные сухие вещества: оксид кальция, хлорид кальция, оксид бария, хлорид калия, сульфат алюминия и хлорид бария.

1. Представьте в виде плана наиболее простой путь идентификации этих веществ.

2. Используя нехлорные вещества, воду и раствор хлороводородной кислоты, определите содержание каждой пробирки. Приведите уравнения реакций.

Реактивы: H_2O , HCl (0,5 М).

Оборудование: пробирки, шпатель для отбора проб, водная баня.

Решение

Идентификацию солей проводят по схеме:

Вещество	$CaCl_2$	KCl	$(NH_4)_2SO_4$	CaO	CaO	CaO
H_2O	Р	Р	Р	Р	И	И
$CaCl_2$	—	—	—	—	—	—
KCl	—	—	—	—	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	—	—	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	—	—
HCl	—	—	—	—	—	—
$P-nH_2SO_4$	—	—	—	—	—	—

В воде растворяют четыре из предложенных веществ, которые определяют с помощью полученных растворов (см. табл.). Затем рас-

творяют оксиды бария и кальция в хлороводородной кислоте и различают действием раствора сульфата алюминия.

Задание 2. Дана точная навеска смеси оксидов кальция и бария. Используя имеющиеся на рабочем месте реактивы и оборудование, определите массу долю (в %) каждого из оксидов.

Составьте схему определения и дайте обобщенные выборы индикатора.

Реактивы: HCl (0,5 М), $NaOH$ (0,1 М), индикаторы фенолфталеин (ФРН 8,0–10,0), метиловый оранжевый (АРН 3,1–4,4).

Оборудование: бюретка на 25 мл, пипетка на 10 мл, колбы для титрования на 250 мл, мерная колба на 100 мл, стаканы на 100 мл (50 мл), воронка.

Решение

Выданную навеску смеси количественно переносят в стакан, добавляют из бюретки точно отмеренный объем стандартного раствора кислоты, необходимый для полного растворения навески и еще некоторый ее избыток (= 50% от прибавленного объема). Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают двенадцать порций поделенного раствора в конические колбы для

титрования, добавляют 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют стандартным раствором $NaOH$ до перехода окраски из оранжево-красной в желтую. Массу оксидов определяют, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} m(CaO) = m(CaO) + m(BaO); \\ m(CaO) + m(BaO) = \frac{m(HCl) - m(NaOH)}{2}; \end{cases}$$

где m (см.) — масса смеси оксидов (г), n — количество молей соответствующих веществ. Учитывая, что

$$n(CaO) = \frac{m(CaO)}{M(CaO)} \quad \text{и} \quad n(BaO) = \frac{m(BaO)}{M(BaO)},$$

где M — молярные массы оксидов, получим:

$$\begin{cases} m(CaO) = m(CaO) + m(BaO); \\ \frac{m(CaO)}{M(CaO)} + \frac{m(BaO)}{M(BaO)} = \frac{m(HCl) - m(NaOH)}{2 \cdot 1000}; \end{cases}$$

где $c(NaOH)$, $c(HCl)$ — молярные концентрации $NaOH$ и HCl в $V(NaOH)$, $V(HCl)$ — объем раствора HCl , прилитого к навеске оксидов, $V(NaOH)$ — объем раствора $NaOH$, израсходованный на титрование двенадцатипорционной навески. Решая систему уравнений, находим $m(CaO)$ и $m(BaO)$ (г). Массовую долю оксидов (в %) определяют по формулам:

$$\begin{aligned} w(CaO) &= \frac{m(CaO)}{m(\text{см})} \cdot 100\%; \\ w(BaO) &= \frac{m(BaO)}{m(\text{см})} \cdot 100\%. \end{aligned}$$

X класс

Задание. В природных рудках и минералах железо может находиться в виде разных оксидов. Определите процентное содержание железа в пересчете на железо(II) или (III) в выделенном образце минерала. Напишите краткую методичку определения и уравнения протекающих реакций.

В некоторых случаях при перманганатометрическом определении железа(II) в растворе добавляют смесь Циннерамана — Релинардта, состоящую из H_2SO_4 , H_2PO_4 и $MnSO_4$. Объясните, в каких случаях ее надо добавлять и назначение каждого компонента этой смеси.

Реактивы: раствор $KMnO_4$ (~0,01 М), $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (0,025 М), H_2SO_4 (1 М), H_2PO_4 (2 М) (амметаллический), NH_4SCN (спирт-растворенный).

Оборудование: бюретка на 25 мл, мерная колба на 100 мл, 50 мл, пипетка. Мора соответ-

ственно на 10 или 5 мл, колбы для титрования — 2 шт., колба с каландром Бунзена, часоное стекло, воронка, лизина пипетка, термостойкий стакан на 50 мл, электробилетка.

Решение

1. Определение концентрации раствора $KMnO_4$

В колбу для титрования помещают 10 мл 0,025 М раствора $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, добавляют 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 , нагревают до 70–80 °С и титруют горячий раствор раствором $KMnO_4$ до появления окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Во время титрования раствор $KMnO_4$ прибавляют по каплям, тщательно перемешивая. Каждую следующую каплю прибавляют после того, как исчезнет окраска от предыдущей. Во время титрования раствор должен оставаться горячим.

При этом протекает реакция:

$$5(NH_4)_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 10CO_2 + 2K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O.$$

Расчет концентрации раствора $KMnO_4$ проводят по формуле:

$$c(KMnO_4) = \frac{2c((NH_4)_2C_2O_4) \cdot V((NH_4)_2C_2O_4)}{5 \cdot V(KMnO_4)}$$

где $c(KMnO_4)$ — молярная концентрация раствора $KMnO_4$, $c((NH_4)_2C_2O_4)$ — молярная концентрация раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, $V((NH_4)_2C_2O_4)$ — объем раствора, взятый для титрования, $V(KMnO_4)$ — объем раствора $KMnO_4$, пошедший на титрование.

2. Подготовка пробы к титрованию

Полученную навеску образца переносят в стаканчик и растворяют в 20–30 мл 1 М раствора H_2SO_4 (если необходимо, то раствор нагревают). Полученный раствор переносят в мерную колбу, ополаскивают стаканчик дистиллированной водой и переносят промытые вольты в ту же колбу, добавляя ~30 мл 1 М раствора H_2SO_4 и доводят до метки дистиллированной водой.

3. *Определение содержания FeO в образце*
10 мл полученного раствора переносят в колбу для титрования, добавляют 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 и 2 мл 2 М раствора H_2PO_4 и титруют раствором $KMnO_4$ до появления слабо-розового окраски раствора, не исчезающей в течение 1 мин. Измеряют объем $KMnO_4$ (V), израсходованный на титрование.

Титрование проводят по уравнению:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Расчет проводят по формуле:

$$m(\text{FeO}) = \frac{56(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot 72}{1000} \cdot \frac{V_{\text{кислота}}}{V_{\text{испы}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{испы}}} (\%)$$

Пр. 72 — молярная масса эквивалента FeO.

4. Определение содержания FeO в образце

10 мл раствора, взятого из мерной колбы, переносят в колбу с клапаном Бунзена, добавляют 20 мл 1 М раствора H₂SO₄, 1 гранулу металлического Zn и нагревают до полного восстановления ионов Fe(III). Полному восстановлению подвергают, поместив одну каплю раствора на часовое стекло и добавив 1-2 кристалла NH₄CNS. Если восстановление не завершилось, то раствор окрасится в кроваво-красный цвет. Раствор охлаждают, добавляют 10 мл 1 М раствора H₂SO₄, 2 мл 2 М раствора H₂PO₄ и титруют раствором KMnO₄ до светло-розовой окраски, устойчивой в течение 1 мин. Измеряют объем KMnO₄ (V'), пошедший на титрование. Расчет проводят по формуле:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{56(\text{KMnO}_4) \cdot (V'(\text{KMnO}_4) - V(\text{KMnO}_4)) \cdot 160}{1000} \times \frac{V_{\text{кислота}}}{V_{\text{испы}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{испы}}} (\%)$$

Пр. 160 — молярная масса эквивалента Fe₂O₃.

Назначение смеси Цианмеридана-Рейндарда

Смесь используется для титрования в присутствии хлорид-ионов. H₂SO₄ создает среду, предотвращает гидролиз Fe(III), H₂PO₄ связывает ионы Fe(III) в бесцветный комплекс и катализирует процесс. MnSO₄ — ингибитор окисления хлорид-ионов и катализатор процесса.

XI класс

Задание. В восьми пробирках находятся следующие соединения: бутанол, бутанол-2, 1-бромбутан, циклогексанол, циклогексанол-бромбензол, диэтилоксалат и этилацетат.

1. Предложите схему определения указанных соединений с применением минимального числа выбранных вами химических реагентов.

2. Используя приведенные ниже реактивы, определите вещества, находящиеся в пробирках. Напишите, где это возможно, уравнения соответствующих реакций.

Реактивы: водные растворы пироксена калия, перманганата калия, ноды, раствор ноды натрия в ацетоне, водно-спиртовой рас-

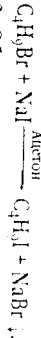
твор сернистой 2,4-динитрофенилгидразина (2,4-ДНФ), медная проволока.

Оборудование: пробирки, газовая горелка.

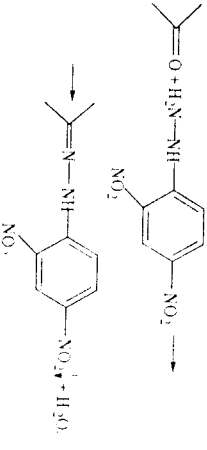
Решение

1. Галогенпропановые можно определить пробой Вейльштейна. Для этого спектрокаденную медную проволоку погружают в пробирку с веществом и затем выносят в бесцветное (несветящееся) пламя газовой горелки. Образующиеся при сгорании легучие галогениды меди скармливают пламя в зеленоватоголубой цвет.

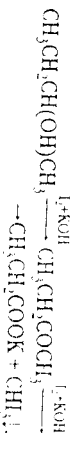
2. Отличить 1-бромбутан от бромбензола можно реакцией Финкельштейна. При действии ноды натрия в ацетоне на 1-бромбутан легко идет замещение брома на нод и наблюдается выделение нерастворимого в ацетоне белого осадка бромиды натрия. Нуклеофильное замещение галогена в ароматическом ядре (бромбензол) в данных условиях не происходит.



3. Обнаружить кетоны можно реакцией с 2,4-ДНФ. В обоих случаях наблюдается выделение желто-оранжевого осадка соответственно более динитрофенилгидразона:



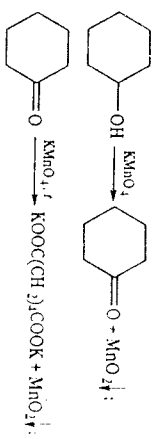
4. Различить два кетона, а также обнаружить бутанол-2 позволяет галоформная реакция. Известно, что метилкетоны и спирты, окисляющиеся до метилкетонов, при их обработке водными растворами ноды и нитрата вступают в данную реакцию с образованием желтого осадка йодоформа:



5. Различить циклогексанол, диэтилоксалат и этилацетат можно по их реакции с перманганатом калия:

а) циклогексанол реагирует с перманганатом калия уже при комнатной температуре с образованием коричневого осадка диоксида

марганца. Циклогексанол при этом окисляется до кетона. При нагревании возможно дальнейшее окисление циклогексана с расщеплением цикла и образованием производных динитроной кислоты:



б) Диэтилоксалат окисляется перманганатом калия при этом раствор обесцвечивается

за счет образования ионов Mn²⁺. Данный процесс обусловлен наличием свободной гидроксильной группы (вследствие частичного гидролиза сложного эфира), сильными восстановительными свойствами производных шавлевой кислоты. а также тем, что перманганат калия взят в недостатке (при добавлении к смеси избытка KMnO₄ наблюдается образование коричневого осадка MnO₂):

$$8\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2 + 2\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$

в) этилацетат в данных условиях не окисляется.

Реагенты	Бром-бензол	1-Бром-бутан	Бутанол	Цикто-гексанол	Бутанол-2	Цикто-гексанол	Диэтил-оксалат	Этилацетат
Cu	+	+	-	-	-	-	-	-
NaI в ацетоне	-	+	-	-	-	-	-	-
2,4-ДНФ	-	-	+	-	+	-	-	-
I ₂ + KOH	-	-	-	-	-	-	-	-
KMnO ₄	-	-	-	-	-	-	Обесцв.	-

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "СКЕРОН"

Научно-производственная фирма "Скерон" основана в 1988 г. Наилучшим образом пользуются около 5000 предприятий и организаций России и ближнего зарубежья, в том числе вузы, колледжи, лицеи и школы.

Мы специализируемся на выпуске и поставках аналитических и высококачественных лабораторных реактивов, в том числе кислотно-основных индикаторов, металлонитрилов, реагентов для спектрофотометрии, компонентов буферных смесей, экстрактивных чистых кислот и органических растворителей.

Мы поставляем уникальные асорбимент финксеналов. Наша фирма обеспечивает вас лабораторной посудой, приборами и мебелью, а также всеми необходимыми в лаборатории аксессуарами: фильровальной бумагой, бекетовыми фильтрами, индикаторной бумагой, крафт-пакетами по стеклу и т.п. В нашей фирме щадящие цены!

Более полную информацию вы можете получить обратившись по адресу: 103220, Москва, д. 4, Скерон.

Телефоны: 267-5654, факс 267-5654, 2-6-5-7-7 и 3-7-7-7-7-7 (Арбузовский)