

Раздел II

Алгоритмы решения качественных задач

1. Ключи-подсказки к решению

1.1. Рассуждения о «ключиках», или почему задачи называются «качественными»

В первом разделе рассмотрены способы формализации решений задач, в которых химические проблемы являются вторичными, вытекающими из расчетов.

Во втором разделе попытаемся сделать все наоборот: химическая составляющая является первичной, т.е. логика решения задачи состоит в химических рассуждениях; а расчеты (если они есть) – вторичными, уточняющими. Пусть даже результат расчета является ключиком к качественной задаче, от этого ее логика не становится менее «качественной», и такая задача попадет во второй раздел.

Такая классификация в большой степени условна, поскольку степень важности той или иной составляющей в логике решения задачи – наши умозрительные заключения, которые, однако, по причинам некоторого опыта в подобных вопросах могут претендовать на относительную истину.

Т.е. «качественными» давайте называть не только задачи, в которых нет ни одной цифры, но и задачи, в которых цифры есть, но ключевым моментом являются химические явления, превращения; без знания химии такую задачу решить невозможно.

Хорошо составленная задача, предназначенная для олимпиад школьников по химии, не должна требовать от решающего знаний, выходящих за школьную программу в широком смысле этого термина (т.е. плюс факультативы, учебные пособия для школьников и пр. – а не только школьный учебник от сих до сих). Но, если при приложении

школьных знаний школьник получает в итоге формулу вещества, которого знать не может, и от него не требуется написать промышленный синтез этого вещества, то такой вид задач в олимпиадах вполне приемлем. Например, задача, которую не решить без знания химии диазометана, не имеет права на существование. Но задача, в которой расчетами получается CH_2N_2 и нужно нарисовать его структурную формулу – имеет.

Другой вид задач – это те, в условии которых содержится полное описание неизвестного школьнику вещества или процесса с необходимыми приложениями; а решающему предлагается на основании *школьной* (не путать с ограниченной) логики сделать какой-либо вывод, качественный или количественный. Такие задачи ровно так же не требуют ничего, кроме школьных знаний и логического мышления.

О «ключиках». Непременная часть хорошо составленной олимпиадной задачи. Не примитив, когда школьник радуется фразе «выделился газ с запахом тухлых яиц», но грамотная подсказка, с которой начинается раскручивание логического решения.

Как правило, в олимпиадных задачах используется несколько ключей решения – просто потому, что задача высокой сложности обычно раскручивается с разных концов.

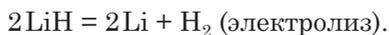
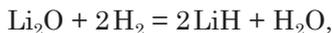
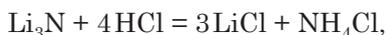
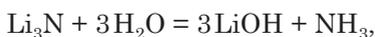
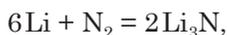
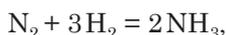
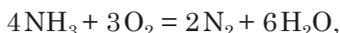
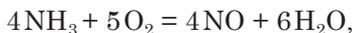
Пример. Бесцветный газ А, имеющий резкий запах, горит в кислороде с образованием распространенного в природе газа Б, но в зависимости от условий может дать газ Х. Б образует с водородом вещество А и при обычных условиях с активным металлом М дает только одно твердое вещество В, легко разлагающееся водой с образованием А и Г. Если вместо воды взять раствор HCl , то получается вещество Д и хлорид металла М. Твердое белое вещество Г разлагается при нагревании, теряет на 1 моль Г 0,5 моль воды и переходит в вещество Е, которое реагирует с водородом, образуя воду и твердое вещество Ж; при электролизе расплава 1 моль вещества Ж на аноде выделяется 11,2 л (н.у.) водорода. Какие вещества упомянуты в задаче? Напишите уравнения их превращений.

Решение.

Где же «ключик»? Внимательно читаем, и видим (в первой части такая задачка была), что 11,2 л водорода (0,5 моль из 1 моль расплава) выделяется на аноде. Значит, Ж – гидрид одновалентного металла.

Дальше просто: если Ж – LiH , то Е – Li_2O , образующееся при разложении $\text{Г} = \text{LiOH}$ (гидроксиды других щелочных металлов не разложить так просто); понятно тогда, что $\text{М} = \text{Li}$. Соединение лития,

легко разлагающееся водой и при этом не являющееся гидридом – это нитрид, который, по аналогии с оксидом, образуется взаимодействием лития с азотом. Азот, как известно, образуется при сжигании аммиака; сжигание с катализатором дает NO. Т.о., X – NO, А – NH₃, Б – N₂, В – Li₃N, Г – LiOH, Д – NH₄Cl. Эти вещества удовлетворяют химическим превращениям, описанным в условии:



1.2. Органолептические свойства, идентификация по цвету и запаху, аналитические качественные определения.

Ключик, содержащий идентификацию по цвету и запаху, – это для эрудитов. Далеко не всегда красный цвет означает медь, а черный – уголь или диоксид марганца. Поэтому почти всегда авторы задач не оставляют решателя наедине с богатым выбором принадлежности «резкого запаха» или «фиолетовой соли», а прилагают оный ключ как дополнительный, резко сужающий круг вариантов ответа...

Пример. Коричневый осадок, выпадающий при разбавлении водой раствора соли свинца, применили для восстановления замещенных кетонов сложного строения в соответствующие спирты. Реакцию проводили следующим образом: кетон (1) превратили стандартными методами в гидразон; высушенный коричневый осадок энергично взболтали с водой и к взвеси прикапали полученный гидразон. Произошла бурная реакция, в результате которой органический слой содержал спирт (2) – с выходом 30–80% (чем объемнее заместители вокруг карбонильной группы исходного кетона, тем выше выход спирта). Альтернативный продукт (3) – соединение, содержащее азот, примерно удвоенной молярной массы исходного кетона. Если делать в обратном порядке – водную

суспензию порошка добавлять в гидразон кетона, то образуется только продукт (3). Анализ коричневого порошка показал, что это соединение

- содержит свинец,
- чернеет, а затем краснеет при прокаливании до 400°C,
- раствор исходной соли свинца получается при кипячении этого красного порошка в концентрированной (“ледяной”) уксусной кислоте,
- чернеет при длительном хранении в закрытой банке, после чего его реакционная способность снижается, а в продуктах можно найти только (3).

Предложите и обоснуйте схему описанных превращений.

Решение.

Задача, помимо всего прочего, еще и тестирует инерцию мышления. Простодушный решатель может поинтересоваться состоянием составителя при написании данной задачи – ну какое же это соединение свинца проявляет такие мощные восстановительные свойства? Чуть подумавши, непременно опознает сурик в красном порошке (ключик!), дающем соль при кипячении с уксусом. Напрашивается классическое диспропорционирование:

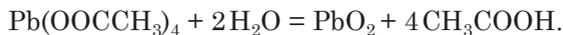


Хотя, конечно, ясности в вопросе сущности «восстановителя» больше не стало. Наоборот, понятно, что без PbO_2 в каком-нибудь виде не обошлось – явно это он разлагается при нагревании:



Дальше уже требуется применить логику и констатировать, что коричневый и черный порошок – это один и тот же диоксид свинца, выше валентностей у свинца не существует. Значит, коричневая форма, как следует из условия, активная, черная – неактивная (это фабричный PbO_2 , который хранится в банке на полке). Ничего сложного, особенных знаний химии свинца пока не требуется.

Из чего образовался осадок диоксида свинца при разбавлении водой раствора исходной соли свинца? Очевидно, из тетраацетата свинца, а то, что «раствор» – не обязательно водный (а, к примеру, в конц. уксусной кислоте), это мы уже проходили в первом разделе:



Подходим к объяснению необъяснимой восстановительной способности диоксида свинца. В результате внимательного прочтения усло-

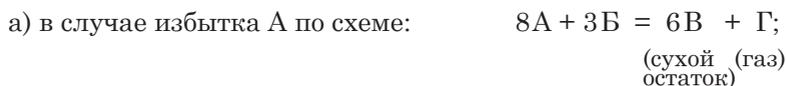
вия видим, что описано восстановление вовсе не карбонильной группы в спиртовую, а гидразона в спирт, а это не одно и то же.



Ведь во втором случае выделяется азот – некуда ему больше деваться! Можно легко сообразить, что описанная реакция только по отношению к пресловутому углероду – восстановительная, а в сумме это типичное окисление азота гидразона в молекулярный азот ($-4e$), при котором пара электронов (явно по недосмотру) присваивается углеродом ($+2e$), а суммарный переход электронов все равно будет к сильнейшему окислителю по имени диоксид свинца, т.е. последнее уравнение описывает типичную реакцию окисления (азота).

Задачи

1. Два газа А и Б с резким запахом, в зависимости от условий, реагируют между собой по-разному:



Белое вещество В обратимо разлагается при нагревании, образуя А и Д. Плотность Г составляет 1,25 г/л (н.у.). Расшифруйте перечисленные вещества.

2. Разбираясь на полках в лаборатории, химики обнаружили белое кристаллическое вещество. Вещество хорошо растворялось в воде, образуя кислый раствор. При добавлении к раствору 1,00 г этого вещества по каплям раствора нитрата серебра образовалось 2,73 г белого творожистого осадка. При дальнейшем добавлении $AgNO_3$ наблюдается выпадение черного осадка и выделение газа с плотностью по водороду 14. Определите, какое вещество нашли химики, и напишите уравнения его реакций с $AgNO_3$.

3. Жидкость, образующаяся при нагревании металлической меди с концентрированной серной кислотой, имеет коричневатую окраску. Если раствор хлорида меди(II) насыщать хлороводородом, то образующийся раствор тоже будет иметь коричневую окраску; причем при разбавлении водой растворов, полученных в обоих опытах, окраска

меняется. Как будут окрашены растворы после разбавления? Объясните описанные явления.

4. Юный химик сделал в лабораторном журнале следующие записи опытов, не указав названия некоторых веществ:

а) к растворам веществ X и Y добавили по одной капле раствора фенолфталеина и по две капли раствора едкого натра. Каждый из растворов при этом окрасился в малиновый цвет. Окрашенные растворы слили вместе, при этом окраска исчезла;

б) нерастворимое в воде вещество Z внесли в воду и добавили к смеси каплю раствора фенолфталеина. Никаких изменений при этом не произошло. Однако, когда к полученной суспензии прибавили каплю раствора поваренной соли, появилось малиновое окрашивание.

Какие вещества X, Y и Z мог использовать юный химик в своих опытах? Напишите уравнения протекающих реакций и обсудите условия их протекания.

5. К практически бесцветному водному раствору вещества A при слабом нагревании прилили бесцветный водный раствор вещества B. Полученный бесцветный раствор вещества C имеет кислую реакцию и при дальнейшем приливании раствора вещества B приобретает окраску, образуя раствор вещества D. Если к раствору C прибавлять на холоду раствор B в избыточном количестве, окраска ослабевает, усиливаясь при нагревании.

Попытка упарить раствор D приводит к образованию окрашенных паров воды. Все упомянутые растворы дают осадки с раствором нитрата серебра.

Определите, о каких веществах и процессах идет речь. Дайте мотивированный ответ. Приведите уравнения всех описанных реакций.

6. В двух сосудах находится раствор окрашенной соли A. В один сосуд внесли образец металла B, в другой – образец металла B.

После окончания бурных реакций растворы в обоих сосудах обесцветились, и образовались темные осадки, соответственно, Г и Д. Эти осадки частично растворяются в соляной кислоте, при этом окраска осадков несколько изменяется. При действии разбавленной азотной кислоты растворяется еще часть осадков Г и Д, опять-таки с изменением окраски остающегося нерастворимого осадка.

Наконец, при кипячении с конц. азотной кислотой осадок Г полностью растворяется, образуя раствор, содержащий исходную соль A, а осадок Д и в этом случае растворяется не полностью, оставляя белое малорастворимое вещество E. Что могут представлять собой исследо-

ванные вещества? Напишите уравнения реакций, подтверждающие ваши гипотезы.

7. Белая натриевая соль хорошо растворима в воде. Если к её раствору добавить раствор хлорида бария, выпадает белый осадок, растворимый в соляной кислоте. При добавлении к раствору исходной соли раствора нитрата свинца выпадает белый осадок, который не переходит в раствор при действии концентрированной азотной кислоты.

Если исходную соль прокалить без доступа воздуха и полученный остаток растворить в воде, то в этом случае при добавлении к раствору хлорида бария выпадает белый осадок, нерастворимый в кислотах. А если к раствору добавить нитрат свинца, образуется серый осадок, который под действием пероксида водорода превращается в осадок белого цвета. Что собой представляет исходное вещество? Напишите уравнения перечисленных реакций.

8. Вещество А, хранившееся в темноте, не имеет запаха; однако, если его хранить на свету, обладает слабым запахом. При освещении из него образуется твердое вещество Б и газ В. Вещество Б растворяется в концентрированном водном растворе Г, при этом образуется раствор вещества Д и газ Е. Раствор Д снова переходит в раствор Г при действии газа Ж с резким запахом, имеющего кислые свойства и образующегося при реакции В с водородом. При смешении вещества В с раствором Д снова образуется А, а при смешении с газом Е и водой образуется раствор, содержащий Г и Ж. Расшифровать вещества А – Ж и написать уравнения всех указанных реакций.

9. Водные растворы веществ А, В и С имеют нейтральную реакцию. При сливании раствора А с раствором В или с раствором С образуется бурый осадок D, а растворы приобретают соответственно кислую или щелочную реакцию. Если смешать все три раствора в соотношении 1 : 1 : 1, выпадет осадок D, а в растворе обнаружится лишь одно вещество Е, имеющее слабощелочную реакцию. Вещество В можно легко получить из вещества С в присутствии медного катализатора. Определите вещества А, В, С, D, Е, если соотношение объемов растворов веществ А, В и С в первом опыте было 1 : 3 (А с В) и 2 : 3 (А с С) соответственно. Напишите уравнения реакций.

10. В десяти пронумерованных пробирках находятся оксид меди(II), бертолетова соль, диоксид марганца, оксид ртути(II), поваренная соль, сульфид железа, оксид свинца(II), малахит, известняк, хлорид меди(II). Известно, что вещества № 2 и 9 черного цвета, вещества № 3 и 10 белого цвета, № 6 – зеленого и № 7 – желтого; соединения № 2, 4, 5 и 8 нерастворимы в воде, а соединение № 6 растворимо. При дей-

ствии соляной кислоты вещества № 1, 5 и 8 растворяются, а из веществ № 1, 5, 9 и 10 выделяются газы, причем вещества № 1 и 10 дают один и тот же газ. Солянокислый раствор вещества № 8 окрашивает пламя в кирпично-красный, а раствор вещества № 2 – в зеленый цвет. Вещества № 1, 5, 7 и 8 при нагревании разлагаются.

Установите, в какой из пробирок находится каждое из названных веществ. Опишите поведение каждого вещества в указанных превращениях и испытаниях с уравнениями реакций.

11. 1,55 г (0,01 моль) ярко окрашенной жидкости А реагирует с избытком воды. К образовавшемуся раствору прибавляют NaOH до слабощелочной реакции, затем действуют эквивалентным количеством раствора нитрата бария. При этом образуется 2,53 г желтого осадка. Фильтрат с эквивалентным количеством раствора нитрата серебра выделяет 2,87 г белого осадка, растворимого в водном аммиаке. Определить состав жидкости А, если известно, что фильтрат после удаления осадков содержал только нитрат натрия.

12. Жидкость А взаимодействует с газом В в молярном соотношении 1:1. При этом образуется твердое белое вещество С, хорошо растворимое в воде. При добавлении к водному раствору содержащему 1,00 г С избытка $Pb(NO_3)_2$ выпадает 1,15 г золотистого осадка D, а при добавлении к такому же раствору С избытка $NaClO_4$ образуется 0,863 г белого осадка E.

а) Определите вещества А, В, С, D и E. Напишите уравнения указанных в задаче реакций.

б) Кратко охарактеризуйте применение вещества С в органической и неорганической химии.

13. Когда газы I, II, III и IV пропускают через бромную воду, она обесцвечивается. При пропускании газа I выделяется газ V в количестве, равном половине объема газа I, прореагировавшего с бромом. При пропускании газа II образуется жидкость VI, которая не смешивается с водой. Если пропускать газ III, то выделяется осадок VII, а если газ IV – то раствор только обесцвечивается.

Что могут представлять собой газы I, II, III, IV и вещества V, VI, VII? Обсудите возможные варианты и напишите уравнения реакций.

14. Металл М:

– при нагревании с оксидом углерода образует соединение $M(CO)_4$; то же самое получается при нагревании сульфидов М с оксидом углерода;

– растворяется в кислотах с выделением водорода;

– не растворяется в щелочах, но при сплавлении $M(OH)_2$ с оксидом калия образует соединение KMO_2 .

– в состоянии M^{2+} в аммиачном растворе дает качественную реакцию с веществом А в слабощелочной среде, образуя ярко-красный нерастворимый комплекс; вещество А при этом получают действием гидросиламина на диацетил $CH_3COCOCH_3$;

– металл М в виде слитка каталитическими свойствами не обладает, а вот твердая субстанция, получившаяся в результате растворения сплава М с алюминием в щелочи, широко применяется как катализатор.

Определите вещества М и А. Какие реакции катализирует субстанция, полученная в последнем случае? Предложите структуру нерастворимого комплекса М с А.

15. При взаимодействии желтого порошка А с легкоподвижной бесцветной жидкостью В ($T_{\text{кип.}} - 33,4^\circ\text{C}$) был получен раствор, из которого кристаллизуется в виде золотисто-желтых кристаллов соединение С. При нагревании выше температуры плавления (а также при ударе) С со взрывом распадается с образованием А и газа D (плотность по водороду 14). Термической деполимеризацией паров вещества С (300°C , 0,01 мм рт.ст.) может быть получено бесцветное летучее (с запахом иода) вещество Е (плотность по водороду 46).

1) Определите вещества А – Е.

2) Реакция получения С обратима, как можно сместить вправо равновесие этой реакции?

16. Твердое вещество А массой 4 г обработали хлором и получили единственный продукт В, жидкий при нормальных условиях. При внесении продукта В в избыток воды образуется 3 г исходного вещества А. Из получившегося сильноокислого раствора при нагревании выделяется газ В с плотностью по воздуху 2,2. При окислении кислородом исходной навески вещества А можно выделить в 4 раза больше газа В, чем из раствора, полученного при внесении В в воду. Определите вещества А, В, В.

17. Исследователь прокаливал эквимольные количества цинковых солей (А и В) двух кислот. Оба остатка после прокалывания состояли из белого вещества, которое известно под названием философской шерсти, и используется для приготовления цинковых белил. В обоих случаях при прокалывании выделялись бурые пары. При охлаждении до комнатной температуры пары сгущались в жидкость, а при охлаждении смесью льда с солью они затвердевали, однако, при этом продукт разложения А образовывал бесцветные, а продукт разложе-

ния Б – бурые кристаллы. В обоих случаях бурые пары поглощались горячим раствором едкого натра с образованием бесцветных растворов, а над щелочью собирался бесцветный газ, поддерживающий горение. Прирост массы раствора щелочи составлял при поглощении паров $49 \pm 1\%$ от массы прокаливаемой соли. После нейтрализации щелочных растворов азотной кислотой к ним был добавлен раствор нитрата серебра. В обоих случаях выпал желтоватый осадок.

Определите соли А и Б. Какие процессы наблюдал исследователь? В каком случае после добавления раствора нитрата серебра выпало больше осадка? Как называется процесс, происходивший в обоих случаях при поглощении бурых паров щелочью?

18. Белое твердое кристаллическое вещество X проявляет следующие свойства:

а) окрашивает пламя газовой горелки в интенсивно-желтый цвет;

б) водный раствор вещества X проявляет нейтральную реакцию. При медленном введении сернистой кислоты (раствор SO_2 в воде) раствор принимает темно-коричневую окраску, которая исчезает при избытке сернистой кислоты;

в) если к обесцвеченному раствору, подкисленному HNO_3 , добавить раствор AgNO_3 , то выпадает желтый осадок, не растворимый в водном аммиаке, но хорошо растворимый в присутствии цианид-ионов CN или тиосульфат-ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;

г) при введении в водный раствор исходного вещества X иодида калия и разбавленной кислоты появляется темно-коричневое окрашивание; раствор можно обесцветить добавлением сернистой кислоты или раствора тиосульфата натрия;

д) навеску исходного вещества X массой 0,1000 г растворяют в воде. В полученный раствор добавляют 0,5 г KI и некоторое количество разб. H_2SO_4 . Образовавшийся темно-коричневый раствор титруют 0,1000 М раствором тиосульфата натрия до полного обесцвечивания, на титрование расходуется 37,40 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

На основании наблюдаемых качественных изменений в опытах определите, из каких химических элементов состоит вещество X. Напишите в ионной форме уравнения реакций, протекающих в опытах б) – г). По экспериментальным данным установите формулу исходного соединения X.

19. Два белых кристаллических вещества, хорошо растворимых в воде, окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет. Растворы обоих веществ обладают кислой реакцией и выделяют при действии раствора хлорида бария один и тот же осадок. При нагревании до плавления

ния вещество А теряет 6,61 %, а вещество В – 45,53 % массы по сравнению с массой исходных образцов. Если остаток веществ после плавления охладить и растворить в воде, а полученные растворы упарить, то вновь выделяются исходные вещества. Если растворы веществ А и В обработать избытком раствора аммиака, то только из раствора вещества В выделяется осадок, который после прокаливания имеет массу, равную 10,75 % от массы исходного образца В. После сплавления этого остатка с избытком вещества А плав полностью растворяется в воде, и из получающегося раствора можно выделить исходное количество вещества В.

Установите формулы веществ А и В, напишите уравнения проведенных реакций.

20. При действии на раствор ярко окрашенного неорганического вещества А (№1) раствора хлорида бария выпадает белый осадок №2, нерастворимый в кислотах и щелочах. Прокаливание осадка 2 при 700 °С с избытком угля дает соединение №3, растворимое в соляной кислоте с выделением газа №4. Раствор А при действии газа №4 выделяет черный осадок Х (№5), нерастворимый в соляной кислоте. При кипячении раствора А со щелочью выделяется газ №6 и выпадает черный осадок Y (№7), растворяющийся в кислотах с образованием раствора №8. Действие карбоната натрия на раствор №8 приводит к выделению газа №9 и образованию окрашенного осадка №10, который при прокаливании дает газ №9 и черное вещество Y (№7). При нагревании исходного вещества А при 150–200°С образуется белый порошок Б (№11), растворимый в воде с образованием окрашенного раствора, и выделяются летучие продукты №12 (плотность по водороду 8,6), полностью поглощаемые серной кислотой. Пропускание №12 над нагретым веществом Y (№7) приводит к изменению окраски с образованием вещества №13, нерастворимого в соляной кислоте, а выходящий газ №14 уже не поглощается полностью серной кислотой. Массы веществ Х (№5) и Y (№7), полученные из образцов А одинаковой массы, относятся между собой как 1,2 : 1, а масса Б (№11) составляет 0,65 массы А. Что представляют собой описанные вещества? Напишите уравнения описанных процессов.

21. Установите формулу белого кристаллического вещества А, которое при нагревании без доступа воздуха распадается, причем из 2,2 г вещества А образуются 0,52 г простого вещества № 1 и 1344 мл газообразного соединения № 2. Твердое вещество № 1 при растворении в избытке разбавленной соляной кислоты образует синий раствор вещества № 3, превращающийся при стоянии на воздухе в темно-зеленый раствор соединения № 4. При действии на раствор № 4 водного

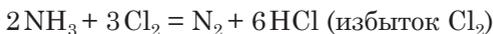
раствора щелочи сначала выпадает зеленый осадок № 5, который растворяется в избытке щелочи с образованием ярко-зеленого раствора № 6. Раствор № 6 при действии хлорной воды переходит в желтый раствор № 7, который при подкислении образует оранжево-красный раствор № 8. Раствор № 8 при добавлении избытка концентрированной соляной кислоты выделяет хлор и дает раствор № 4, а при действии большого избытка концентрированной серной кислоты на раствор № 8 выпадает красный осадок № 9. Осадок № 9 легко растворяется в воде с образованием оранжево-красного раствора № 8а, а в избытке щелочи – с образованием желтого раствора № 7. Раствор № 4 при действии вещества № 1 также может дать раствор № 3.

Газообразное вещество № 2 при повышенном давлении и нагревании способно реагировать с едким натром. При этом образуется вещество № 10, которое растворимо в воде, причем водный раствор вещества № 10 дает реакцию серебряного зеркала. При нагревании раствора № 10 с разбавленной серной кислотой перегоняется легколетучая жидкость № 11, которая при нагревании с концентрированной серной кислотой выделяет газ № 2, а при действии перманганата калия выделяет газ № 12. При пропускании газа № 12 над раскаленным углем образуется только газ № 2, причем объем газа увеличивается вдвое (все объемы газов даны в пересчете на нормальные условия).

Установите формулу вещества А и напишите уравнения всех описанных превращений.

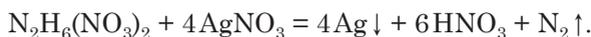
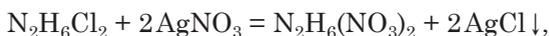
Решения

1. Так как плотность Г составляет 1,25 г/л (н.у.), то его относительная молекулярная масса равна 28, что может соответствовать азоту, тогда: А – NH_3 , Б – Cl_2 , В – NH_4Cl , Г – N_2 , Д – HCl .



2. Обнаруженное вещество одновременно является солью – хлоридом с гидролизующимся катионом (слабое основание), и этот катион еще и восстановитель. Другим способом никак не объяснить выпадение белого и черного осадков. Считаем молярную массу вещества в расчете на 1 и 2 хлорид-иона, подбором получаем, что исходное вещество – дигидрохлорид гидразина $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ (молярная масса катиона = $17 \cdot n$, где n – число атомов хлора).

Реакции:



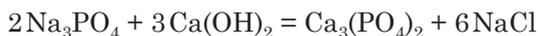
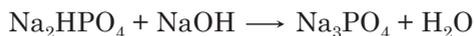
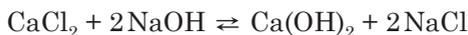
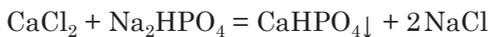
3. Голубая окраска разбавленных растворов солей меди (II) связана с существованием гидратированных ионов меди. Образующийся в реакции меди с серной кислотой сульфат меди не гидратирован и придает раствору коричневатую окраску.

Хлороводород, хорошо растворимый в воде, отнимает воду от гидратированных ионов меди, диссоциируя при этом. При разбавлении вновь образуются гидратированные ионы меди (II). Кроме того, в солянокислом растворе могут образовываться комплексные ионы CuCl_3^- и CuCl_4^{2-} , дающие раствору желто-зеленую и коричневатую окраску.

4. а) Окраска раствора фенолфталеина указывает на щелочной характер растворов, т.е. либо оба исходные вещества обладали основным характером, либо не прореагировали с раствором 1–2 капель раствора щелочи, вызвав ее нейтрализацию. Следовательно, добавленный едкий натр либо не прореагировал с веществом, либо дал с ним соединение, гидролизованное в водном растворе.

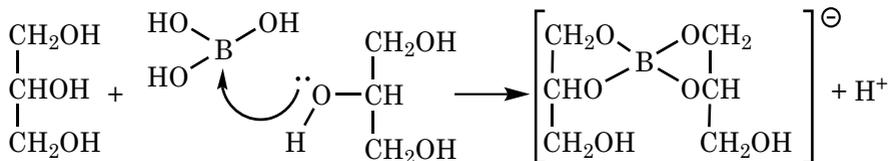
При сливании растворов произошла реакция между основными продуктами, содержащимися в растворе, с образованием либо кислых веществ, либо веществ нейтрального характера. Решение неоднозначно, его можно проиллюстрировать следующими примерами:

– были взяты растворы хлорида кальция и гидрофосфата натрия, после добавления нескольких капель раствора щелочи в первом растворе присутствует смесь хлорида и гидроксида кальция, во втором – смесь гидро- и дигидрофосфатов натрия, при сливании которых выпадают малорастворимые соли:



– были взяты растворы глицерина и борной кислоты, после добавления нескольких капель раствора щелочи в первом растворе остается глицерин и щелочь, во втором образуется некоторое количество буры, обладающей щелочной реакцией. При сливании растворов идет образование внутреннего циклического эфира борной кислоты с пол-

ностью завершенной оболочкой типа оболочки инертного газа и высвобождается кислота, вызывающая нейтрализацию щелочи:



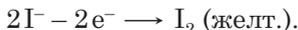
б) Раствор хлорида натрия не вызывает изменения окраски фенолфталеина, но реагирует с добавленным веществом, причем связываются хлорид-ионы и высвобождаются гидроксид-ионы, т. е. добавляемое вещество дает прочные малорастворимые соединения с хлоридами. Образование осадка не происходит, поэтому ионы Cl^- не связывались ионами серебра, свинца или ртути(I).

Возможным неизвестным веществом является оксид ртути(II), образующий в описанном опыте практически нерастворимый хлорид ртути (II):



Как вариант вещества Z – катионообменная смола.

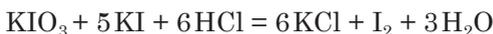
5. Ключ к решению задачи – окрашенные пары воды при упаривании раствора D и осадки с AgNO_3 всех растворов – речь идет о соединениях галогенов. Окраску раствору D и парам воды придает иод. Из двух бесцветных растворов B и C один содержит иодид калия, а другой – окислитель:

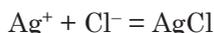
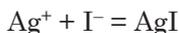


Поскольку раствор B – это раствор вещества B, а C – кислый, то B – это KI, а C – окислитель.

Поскольку окислитель C получается по первой упомянутой реакции из B, значит, в растворе C – иодсодержащий окислитель, а раствор A содержит еще более сильный окислитель (индивидуальное вещество A), например, хлор (хлорная вода). Другие бесцветные растворители, например, раствор H_2O_2 , во-первых, не окисляют I^- до положительных степеней окисления, во-вторых, дают в результате реакции с KI щелочную среду. Концентрированная H_2SO_4 окисляет I^- до I_2 .

Уравнения упомянутых реакций:





6. Бурная реакция водного раствора соли с металлом могла происходить в том случае, когда активный металл взаимодействовал с водой.

При этом может происходить не только вытеснение металла, катион которого придавал окраску раствору, но и ряд других реакций – образование гидроксидов активного металла и выпадение осадка гидроксида исходной соли, восстановление аниона соли и, наконец, образование нерастворимой соли добавленного активного (щелочноземельного) металла. Условием задачи удовлетворяет, например, сульфат меди, который будет в водном растворе при реакции с натрием давать осадок, состоящий из гидроксида и оксида меди, металлической меди, сульфида меди (а также, возможно, и свободной серы).

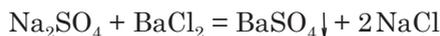
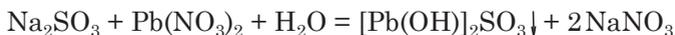
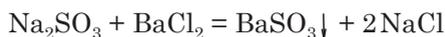
В случае аналогичной реакции с кальцием или барием в состав осадка дополнительно могут входить сульфид кальция или сульфаты кальция и бария, нерастворимые в кислотах.

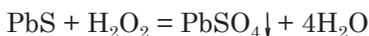
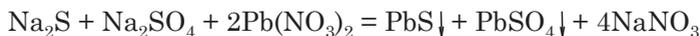
При действия соляной кислоты происходит удаление гидроксида и оксида меди, а также гидроксида и сульфида кальция. При действии разбавленной азотной кислоты удаляется металлическая медь; кипячение с конц. азотной кислотой удаляет свободную серу и переводит сульфид меди в сульфат (исходная соль), а сульфаты кальция или бария остаются нерастворимыми в кислоте.

7. К труднорастворимым в воде и растворимым в кислотах солям бария относятся карбонат, сульфит и фосфат.

Образование при добавлении раствора нитрата свинца серого осадка, приобретающего затем под действием пероксида водорода белый цвет, связано с выпадением вначале двух осадков, одним из которых является черный сульфид свинца, переходящий под действием пероксида водорода в осадок белого цвета – сульфат свинца.

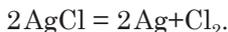
Уравнения реакций, описанных в условии задачи:





Исходная соль – сульфит натрия.

8. Наличие запаха при фоторазложении и образование при этом двух веществ позволяют предположить, что исходное вещество – хлорид серебра (бром и иод – не газы; F_2 не может быть выделен),



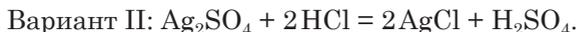
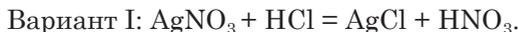
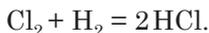
А Б В



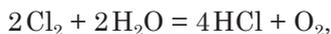
Д Е



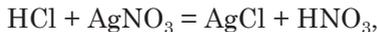
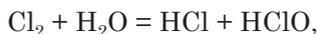
Б Г Д Е



Ключевая реакция с исключением варианта II:

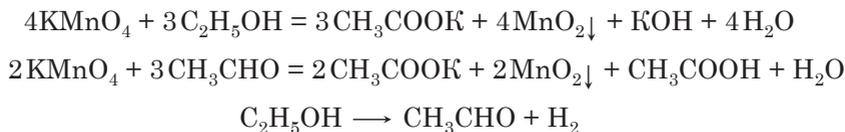


точнее,

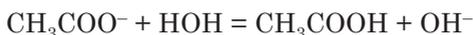


9. Условию задачи удовлетворяет вещество А – KMnO_4 , способное восстанавливаться до MnO_2 (осадок) с образованием KOH . Вещества В и С могут быть органическими соединениями, образующими при окислении разное количество кислоты. Судя по соотношению объемов растворов А, В и С, окислительно-восстановительные эквиваленты веществ В и С различаются в два раза при равенстве кислотно-основных эквивалентов продуктов. Это условие, а также способность вещества С легко переходить в вещество В в присутствии медного катализатора приводят к такому варианту: С – предельный спирт, В

– соответствующий ему альдегид. Из растворимых в воде спиртов и альдегидов подходят этанол и этаналь:

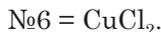


При сливании растворов в соотношении 1:1:1 среда становится слабощелочной из-за гидролиза ацетата калия:

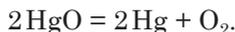
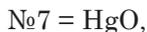


Указанным объемным соотношениям растворов соответствуют равные молярные концентрации веществ В и С и вдвое большая концентрация вещества А. Таким образом, А – KMnO_4 , В – CH_3CHO , С – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, D – MnO_2 , E – CH_3COOK .

10. Цепляем ключи по степени очевидности. Первый – зеленая окраска №6. Это либо малахит, либо CuCl_2 . Но дальше написано, что он растворим, значит,



№7 – желтое и разлагается при нагревании. Условно желтым можно считать PbO , но он при нагревании не разлагается. А вот HgO бывает и красно-оранжевым, и желтым. Обе формы имеют одинаковую структуру, кристаллизуются в ромбической форме, цвет зависит от размера кристаллов: при размерах до 4 мкм цвет оксида желтый, выше 8 мкм – красный.

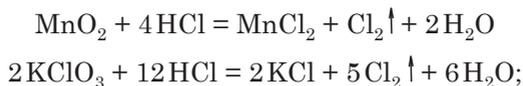


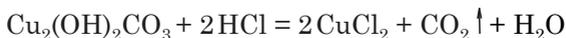
Будем считать, что кроме кальция, присутствующие катионы в кирпично-красный цвет пламя не окрашивают (надо бы проверить...). Тогда



Что нам это дает? А то, что теперь мы можем разобраться с фразой «№1 и 10 дают один и тот же газ» с соляной кислотой. Варианты такого газа – Cl_2 и CO_2 ,

тогда варианты №1 и №10: MnO_2 и KClO_3 (№10 по условию белый); малахит и CaCO_3 (белый):





Но мы уже решили, что №8 - это CaCO_3 , из чего следует, что

№1 = MnO_2 (с легкой натяжкой можно считать, что разлагается при нагревании, $2\text{MnO}_2 = 2\text{MnO} + \text{O}_2$);

№10 = KClO_3 (разложение: $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$).

Также будем считать, что из присутствующих катионов в зеленый цвет пламя окрашивает Cu^{2+} . А, поскольку вещество №2 - черное, раствор его окрашивает пламя в зеленое, то

№2 = CuO .

Поехали дальше. У нас три черных вещества в коллекции – MnO_2 , CuO и FeS . Первые два идентифицированы, это №1 и №2. Следовательно,

№9 = FeS .

Из оставшихся трех соединений – NaCl , PbO , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – вещество 3 белое, а 4, 5 – нерастворимы в воде.

№3 = NaCl .

При этом №5 разлагается при нагревании и выделяет газ с соляной кислотой:

№5 = малахит (разложение: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$);

№4 = PbO .

11. Такая, казалось бы, типичная расчетная задача, а почему-то попала в ранг «цвет-запах». Да потому, что в ее решении ни одна из приведенных цифр помочь не сможет, даже почти явное задание молярной массы. А вот белый осадок мгновенно навеивает подозрение на галогенид серебра; а поскольку никаких нюансов цвета не упомянуто, то на хлорид серебра. Его 2,87 г, или 0,02 моль, т. е. хлора – 0,02 г/ат.

Дальше пробуем вспомнить, какие осадки солей бария окрашены в желтый цвет. Ничего в голову, кроме BaCrO_4 , не приходит. Этого вещества 2,53 г, или 0,01 моль, т. е. хрома – 0,01 г/ат.

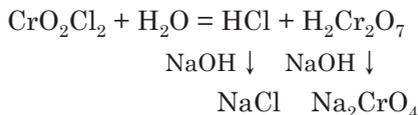
Составители задач – люди ленивые, и длинные расчеты не нужны ни им, ни проверяльщикам; так что попали на кратные числа – считайте, с большой вероятностью все правильно.

Молярная масса А:

$M_A = 1,55/0,01 = 155$ (г/моль), а сумма г/ат масс двух хлоров и одного хрома – только 123.

Таким образом, жидкое вещество А имеет состав CrCl_2X , где X – один или несколько атомов О или Н (других в цепочке по условию не наблюдается, дополнительно фигурирует только вода).

Дальше допускаем, что гидролиз (без изменения степени окисления ключевых элементов) с образованием двух кислот может указывать только на $\text{A} = \text{CrO}_2\text{Cl}_2$:



12. Хорошая растворимость вещества С указывает на его ионное строение. Осадок D, очевидно, PbI_2 (*идентификация по цвету*), следовательно анион С – иодид. Тогда осадок E – перхлорат катиона С.

Найдем массовую долю иода в С: $\omega(\text{I}) = 2 \cdot 1,15 \cdot M(\text{I})/M(\text{PbI}_2) \cdot 1,00 = 63,4\%$. Обозначим за x молекулярную массу катиона С, тогда можно составить уравнение:

$$127/(x + n \cdot 127) = 0,634, \text{ где } n - \text{ количество атомов иода в С.}$$

Подстановка $n = 1$ (другие значения n дают очень большие молекулярные массы) дает значение $x = 74$, что соответствует катиону тетраметиламмония. Расчет массы перхлората тетраметиламмония (вещества E) подтверждает предположение. Иодид тетраметиламмония образуется при взаимодействии триметиламина (газ В) с метилиодидом (жидкость А).

Ответ:

а. $\text{A} = \text{CH}_3\text{I}$, $\text{B} = (\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{C} = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$, $\text{D} = \text{PbI}_2$, $\text{E} = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$.

б. Галогениды четвертичных аммонийных катионов одновременно хорошо растворимы в воде и в органических растворителях. Это обуславливает их применение как катализаторов межфазного переноса.

Возможны также другие решения с формулой $\text{C} = \text{C}_4\text{H}_{12}\text{NI}$, например, А = диэтиламин, В = иодоводород.

13. Бромную воду часто используют для качественного определения многих органических и неорганических веществ. Однако начинающий экспериментатор наблюдает обычно только первое и наиболее заметное изменение раствора – исчезновение окраски, а на другие изменения редко обращает внимание, хотя они очень важны для характеристики протекающих реакций.

В органической химии бромную воду нередко используют как реагент для определения непредельных соединений, которые легко при-

соединяют бром. Продукты присоединения, ди- и тетрабромиды, – это обычно жидкие или даже твердые вещества, нерастворимые в воде. Поскольку исходное вещество – газ, то неизвестными веществами II и III могут быть газообразные непредельные соединения, например, пропилен и бутадиен. Они образуют соответственно жидкий дибромпропан и твердый тетрабромбутан.

Для определения неорганических веществ часто используют окислительное действие бромной воды. Газом III может быть, например, сероводород, из которого при взаимодействии с раствором брома выделяется твердая сера.

Можно найти немало газообразных и летучих соединений (органических и неорганических), которые окисляются бромной водой с образованием бесцветных продуктов или вступающих с ней в реакции замещения, при которых также образуются бесцветные вещества (H_2S , бутадиен, формальдегид). Газ IV может быть, например, диоксидом серы или парами ацетальдегида. Может даже быть озон:

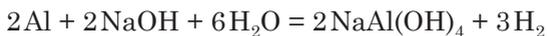


Наконец, газ I может представлять собой аммиак или метиламин, которые окисляются бромной водой с образованием азота.

Надо полагать, уравнения реакций вы сможете написать сами. Попробуйте найти другие газы, удовлетворяющие условиям задачи. Подумайте, кстати, можно ли только по факту обесцвечивания бромной воды достоверно судить о том, с каким веществом вы имеете дело.

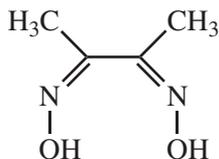
14. Очевидно, что ключ к решению – аналитическая качественная реакция на никель плюс его каталитические свойства.

Из расплава M с алюминием получается пористый M:

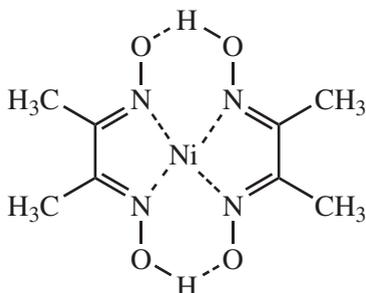


Пористый M с порами размером с молекулу водорода – очевидно, это металл, катализирующий реакции гидрирования.

Гидроксиламин с дикетоном дают диоксим:



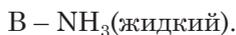
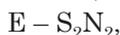
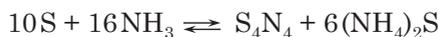
А нерастворимый комплекс выглядит так:



15. Желтый порошок А – это, по-видимому, сера. Вещество С – бинарное, состава S_xN_y (т.к. разлагается с образованием серы и газа D ($M=28$), т.е. азота (азот – наиболее подходящий вариант)).

Вещество Е имеет такой же состав, т.е. S_xN_y , однако имеет более низкую молекулярную массу (т.к. получается деполимеризацией). $M(E) = 92$ г/моль. Поэтому для вещества Е можно предложить следующую формулу: S_2N_2 .

Жидкость В – NH_3 ($T_{\text{кип.}} - 33,4^\circ\text{C}$)



Равновесие можно сдвинуть вправо, добавляя в раствор вещество, которое связывает $(NH_4)_2S$:



16. $M(B) = 29 \cdot 2,2 = 64$. Это соответствует молярной массе оксида серы (IV), который способен выделяться при нагревании раствора сернистой кислоты. Значит, вещество А, реагирующее с хлором и кислородом, – сера. Тогда вещество В – хлорид серы; им могут быть SCl_2 , S_2Cl_2 , SCl_4 . Уравнения реакций галогенидов серы с водой:

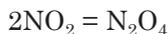


Для нахождения формулы хлорида серы следует учесть, что при взаимодействии его с водой выделяется $3/4$ исходной навески серы. Этому условию удовлетворяет хлорид S_2Cl_2 (см. уравнение (2)).

Из уравнения (2) следует, что $1/4$ часть серы, прореагировавшей с хлором, дает при взаимодействии с водой SO_2 . Т. е. А – сера, Б – S_2Cl_2 , В – SO_2 .

17. Бесцветный газ, поддерживающий горение, вероятно O_2 . При прокаливании обеих солей А и Б образуется ZnO – цинковые белила. Следовательно, это соли кислородсодержащих кислот. Веществ, имеющих бурю окраску, немного – например, NO_2 , Br_2 .

При охлаждении конденсируется в бурю жидкость и далее димеризуется с образованием бесцветных кристаллов



В таком случае А – нитрат цинка



Проверяем это предположение:

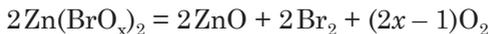
молекулярная масса $Zn(NO_3)_2$ – 189, NO_2 – 46.

пусть $2 \cdot 189$ г. нитрата – 100% массы,

тогда $4 \cdot 46$ г диоксида азота – $x\%$ массы

$x = 48,7\%$, что соответствует условию.

Если бурые пары, выделившиеся при разложении соли Б – это бром, то



Определим, какая из солей кислородсодержащих кислот брома разлагалась. Пусть молекулярная масса соли X г, а брома – 160 г, тогда

X г соли – 100%

160 г брома – 48–50%

если 48%, то $X = 333$ г, если 50%, то 320.

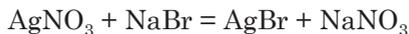
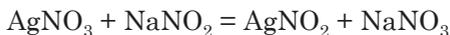
Итак $M_{\text{соли}} = 320 - 333$ г. Существуют соли трех кислородсодержащих кислот брома – $HBrO$, $HBrO_3$, $HBrO_4$, с молекулярными массами 257, 321 и 353 соответственно. По условию подходит только бромат цинка:



и далее:



При действии AgNO_3 на продукт взаимодействия NO_2 и Br_2 со щелочью выпадают осадки желтоватого цвета:



При взаимодействии NO_2 и Br_2 со щелочью в обоих случаях протекает реакция диспропорционирования. Из уравнений реакций видно, что из одного моля нитрата цинка образуется один моль нитрита натрия, а из одного моля бромата цинка образуется $5/3 = 1,7$ моль бромида натрия. Во втором случае выделится больше осадка, тем более что нитрит серебра растворим в воде, в отличие от бромида. В случае недостатка нитрата серебра выделится по массе больше бромида так как его молекулярная масса больше.

18. Ключи к решению:

В состав исходного вещества X входят натрий (желтое окрашивание пламени горелки, опыт а) и иод (образование желтой соли серебра, выпадающей в осадок в азотнокислом растворе и растворимой лишь в присутствии сильных комплексообразователей — ионов CN^- или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, опыт а).

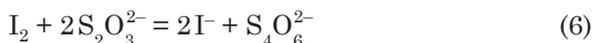
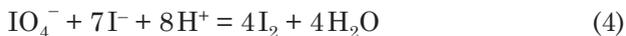
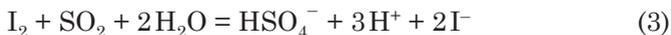
Однако, вещество X не может быть NaI , так как при действии сернистой кислоты это соединение не способно выделять иод (темно-коричневое окрашивание в опыте б). Логично предположить, что в состав вещества X входит кислород.

Описанные в пунктах б) и г) превращения подтверждают, что вещество X является солью кислородсодержащей кислоты, причем в анион этой кислоты входит иод. Следовательно, можно предположить, что вещество X — это соль NaIO_x .

Как диоксид серы, так и иодиды окисляются солями NaIO_x , при этом в обоих случаях выделяется свободный иод I_2 (либо образуется раствор, содержащий комплексный ион $\text{I}^- \cdot \text{I}_2$). Окраска иода исчезает при действии восстановителей (SO_2 или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

По условию задачи водный раствор вещества A имеет нейтральную реакцию, значит, соль NaIO_x образована сильной кислотой. Такой кислотой может быть иодноватая или иодная кислота, и соответственно вещество X может иметь формулу NaIO_3 (молярная масса $M = 197,90$ г/моль) или NaIO_4 ($M = 213,90$ г/моль).

Для этих солей с указанными реагентами возможны следующие реакции:



По результатам опыта д) количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование выделенного иода, равно

$$n_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = cV = 0,1 \cdot 0,0374 = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Если исходное вещество – соль NaIO_3 , то ее количество, взятое для титрования, и эквивалентное количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в соответствии с уравнениями (5) и (6) должны составить:

$$n(\text{NaIO}_3) = \frac{m(\text{NaIO}_3)}{M(\text{NaIO}_3)} = \frac{0,1000}{197,90} = 5,053 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6 \cdot 5,053 \cdot 10^{-4} = 3,032 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Поскольку $n_1 \neq n_2$, значит, соль X не может иметь формулу NaIO_3 .

Если исходное вещество – соль NaIO_4 , то аналогичные расчеты с учетом стехиометрии уравнений (4) и (6) приводят к следующим результатам:

$$n(\text{NaIO}_4) = \frac{m(\text{NaIO}_4)}{M(\text{NaIO}_4)} = \frac{0,1000}{213,90} = 4,675 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 8 \cdot 4,675 \cdot 10^{-4} = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Количество вещества n_3 совпадает с количеством $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, рассчитанным по результатам титрования. Следовательно, вещество X – периодат натрия NaIO_4 .

19. Фиолетовая окраска пламени указывает, что в состав обоих веществ входит калий. При действии раствора хлорида бария в кислой среде выпадает только сульфат бария, следовательно, оба вещества являются сульфатами.

Предположение о выпадении хлорида серебра, свинца или ртути(I) не приводит ни к какому разумному ответу о составе исходных веществ, а другие нерастворимые соли бария в кислой среде выпасть не

могут. Вещество В помимо калия и сульфат-ионов содержит также металл, основание которого нерастворимо в воде, а при прокаливании этого гидроксида образуется оксид. Соединение А не содержит других катионов, дающих осадки с раствором аммиака. Соль А, содержащая калий, сульфат-ионы и не только дающая кислую реакцию раствора, но и реагирующая с оксидом металла, может быть только гидросульфатом калия KHSO_4 . При нагревании до плавления гидросульфат калия отщепляет воду (потеря массы 6,6%), превращаясь в дисульфат (пиросульфат) калия :



(при упаривании водного раствора дисульфата калия вновь образуется гидросульфат калия: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHSO}_4$).

Вторая соль В содержит два катиона, калия и ещё одного металла, гидроксид которого нерастворим в избытке аммиака (водного раствора), сульфат-катионы и, вероятно, большое количество кристаллизационной воды (потеря массы 45,5%), теряющейся при нагревании и входящей в состав кристаллогидрата в процессе кристаллизации. Поведение соли В напоминает поведение двойных солей – квасцов $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KM}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Отсутствие окраски позволяет предположить, что в состав соли входит алюминий, т.е. вещество В – алюмокалиевые квасцы $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,

Этот состав хорошо согласуется с количественными данными: потеря массы при нагревании до плавления (обезвоживание) – $(432/948) \cdot 100 = 45,5\%$, и масса Al_2O_3 по отношению к массе квасцов составляет $(102/948) \cdot 100 = 10,75\%$. Раствор квасцов вследствие гидролиза соли алюминия обладает кислой реакцией:



при действии водного раствора аммиака выделяет осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, который после прокаливании дает оксид. Сплавление Al_2O_3 с гидросульфатом калия приводит к реакции:



и из водного раствора выделяются квасцы.

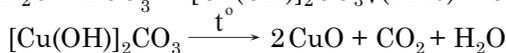
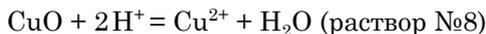
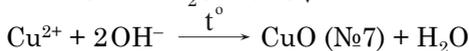
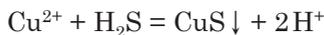
Таким образом, А – KHSO_4 В – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

20. Казалось бы, ничего сложного, ключик вывешен на всеобщее обозрение: нерастворимый в кислотах осадок, да еще с барием в качестве катиона – это BaSO_4 . Правильно. Только из этого не следует, что А – кристаллогидрат сульфата меди!

Осадок №2 – BaSO_4 ($\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$, нерастворим в воде, щелочах и кислотах).



Вещество №1 – соединение Cu^{2+} (окраска CuS (№5) и других соединений).



$$\frac{M_{\text{CuS}}}{M_{\text{CuO}}} = \frac{96}{80} = 1,2$$

В состав А (№1) входит CuSO_4 . Результат разложения – CuSO_4 (№11, белый) + (№12, поглощается H_2SO_4). Возможно, исходно был медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, но $M_{(\text{№12})} = 2D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 17,2 < M_{\text{H}_2\text{O}}$.

Т.е. (№12) – смесь воды с веществом Z, имеющим $\bar{M} < 18$ (возможно, NH_3), тогда

3CuO (№7) + $2\text{NH}_3 = 3\text{Cu}$ (№13) + $3\text{H}_2\text{O}$ + N_2 (№14) (не поглощается H_2SO_4);



Следовательно, №12 – смесь NH_3 (x) и H_2O ($1-x$); $M = 17x + 18(1-x)$; $x = 0,2$.



Из чего следует, что состав А – $\text{CuSO}_4 \cdot [(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]_n$.

$$160 \text{ — } (4 \cdot 17 + 18)_n$$

$$0,65 \text{ — } 0,35$$

откуда $n = 1$;

т.е. неизвестное вещество А – $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

21. Кто цитирует Реми с любого места или знает наизусть таблицы Туровой, тот решит эту задачу без труда: в условии – весьма подробный пересказ свойств хрома и его соединений, особенно их окраски.

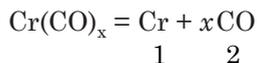
Но, поскольку не все имеют такие энциклопедические познания, попробуем разобраться логически.

Не слишком много можно придумать белых соединений, разлагающихся с образованием твердых простых веществ и газов. Цветных – пожалуйста, карбонаты-сульфиты-нитраты. Белых – разве что нитрат серебра. Но это простое твердое вещество мало того что растворяется в разбавленной соляной кислоте, так что благородные металлы не проходят, так еще и после растворения образует синий раствор, который явно окисляется кислородом воздуха в зеленый. Даже не зная, что хлорид хрома (II) синий, все знают, что хлорид хрома (III) – зеленый.

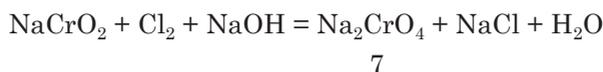
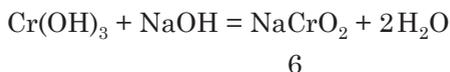
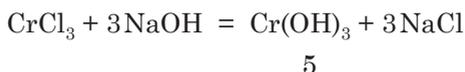
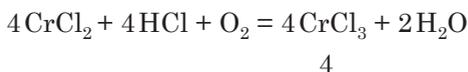
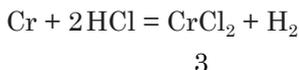
И дальше, при добавлении щелочи – зеленый осадок, который с хлорной водой переходит в желтый раствор, при подкислении – красно-оранжевый. Ну как здесь не подумать на хроматы-бихроматы! Ясно, что простое вещество – металлический хром. Однако, с исходным понятнее не стало – белое, разлагается на хром и газ.

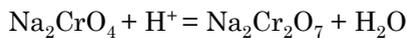
Но нам дают наводку и на газ, полученный при разложении. Последняя по условия реакция явно намекает, что нечто при реакции с углем дает только газ №2, увеличивая объем вдвое. Никаких других вариантов, кроме реакции $C + CO_2 = 2CO$, не придумывается. Так что подозрение падает на исходный – карбонил хрома.

Тогда все перечисленные процессы описываются следующими уравнениями:

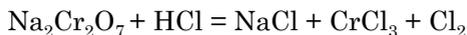


Выясняем состав карбонила единственной цифрой из условия. Исходного карбонила – 0,01 моль, CO получилось 0,06 моль; из чего следует $x = 6$.

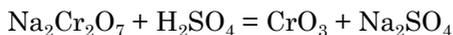




8



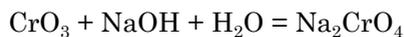
3



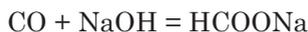
9



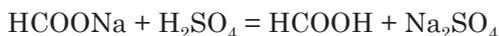
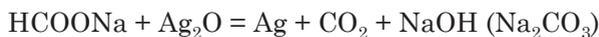
8a



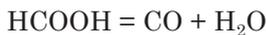
7



10



11



12



2

Исходное соединение – гексакарбонил хрома, $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

1.3. Агрегатное состояние.

Задачи

1. Пропускание хлора через хлороформ (температура кипения 62°C) при освещении сопровождается выделением газообразного вещества, хорошо растворимого в воде. Однако состав и свойства вещества, остающегося в реакционном сосуде, зависят от интенсивности освещения. В одном случае образуется соединение А с температурой кипения 77°C , а в другом – твердое вещество В, возгоняющееся при 187°C .

Каковы формулы веществ А и В и как можно объяснить различные результаты реакции хлороформа с хлором?

2. Смесь двух простых веществ прореагировала со смесью двух других простых веществ. Единственный продукт реакции представляет собой бинарное соединение, твердое при обычных условиях, энергично реагирующее с водой. При нагревании оно разделяется на две части, одна из которых образует плав, а другая возгоняется, причем обе части имеют одинаковый количественный состав. Назовите все исходные вещества, объясните поведение продукта реакции при нагревании.

3. Единственным продуктом реакции, протекающей при смешении двух жидкостей при комнатной температуре, является белый порошок. Он растворяется в воде, но не разлагается ею, и устойчив при умеренном нагревании. Какие жидкости прореагировали друг с другом?

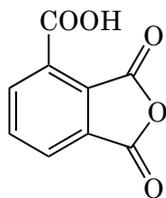
4. При сливании свежеприготовленных растворов, содержащих 7,8 г вещества А и 16,4 г нитрата кальция, постепенно выпадает осадок Б. После прекращения выделения осадка Б раствор был профильтрован. В фильтрате оказалось только одно вещество. Упариванием фильтрата была получена легкоплавкая соль, разлагающаяся при дальнейшем нагревании без образования твердого остатка. Выделившийся при этом газ был собран над водой (плотность газа по водороду 22). Тлеющая лучина при внесении в сосуд с газом ярко вспыхивает. Осадок Б растворяется в кислотах с выделением газа, не имеющего запаха. Пропускание этого газа через известковую воду вызывает появление, а затем исчезновение осадка. Что представляет собой соединение А? Напишите уравнения описанных превращений

5. В результате электролиза раствора масляной кислоты в бесцветной жидкости при 0 °С на аноде выделилась смесь двух бесцветных газов. Первый газ избирательно поглощается щелочью, второй – содержит 19,15% углерода. На катоде выделяется третий газ – легкий, бесцветный и горючий. Отношение объемов выделившихся газов равно 1 : 1 : 8 соответственно. Протеканием побочных электрохимических процессов можно пренебречь.

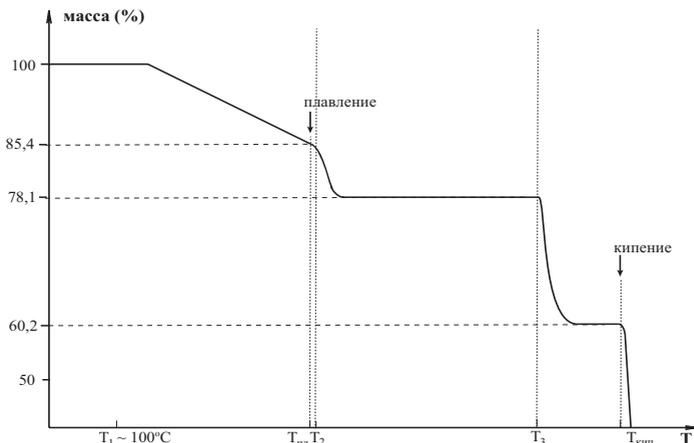
Какие газы выделились при электролизе? Что представляет собой растворитель? Образование каких побочных продуктов возможно в ходе электролиза упомянутого раствора? Каковы экологические аспекты использования второго газа? Обоснуйте Ваши ответы.

6. При обработке 11,47 г стехиометрической смеси двух простых веществ избытком разбавленной соляной кислоты выделяется 7,537 л бесцветного газа (25°C , 740 торр). При сплавлении такого же количества той же смеси с влажным едким натром выделяется такое же количество газа. При нагревании исходной смеси простые вещества (в инертной атмосфере) взаимодействуют друг с другом, причем, если обработать продукт реакции эфирным раствором хлороводорода, то выделяется бесцветный газ, который поглощается раствором едкого натра с выделением другого вышеупомянутого газа. Если образовавшийся щелочной раствор подкислить, выпадает бесцветный студнеобразный объемистый осадок. Какие простые вещества находились в смеси? Ответ проиллюстрируйте уравнениями описанных реакций.

7. Ангидрид гемимеллитовой кислоты



растворили в воде, прокипятили и раствор упарили до начала кристаллизации, затем охладили. Отфильтровали выпавшие иглы, высушили их и взвесили. Подвергли полученное вещество медленному нагреванию, при этом его масса менялась как указано на графике (за 100% принята масса вещества до нагревания). Испарением веществ ниже температуры их кипения можно пренебречь.

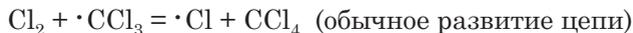


Объясните полученный результат.

8. 7,44 г кристаллогидрата некоторого соединения натрия **1** при нагревании до 60–70° превращается в жидкость, а при нагревании жидкости при 110–120° переходит в 4,74 г твердого вещества **2**, которое плавится без разложения при более высокой температуре. Полученное вещество **2** (4,74 г) разделено на три равные части. При внесении 1,58 г вещества **2** в избыток горячей концентрированной серной кислоты при нагревании выделяется 896 мл газа **3**. При внесении 1,58 г вещества **2** в избыток горячей концентрированной азотной кислоты выделилось 1792 мл газа **4**. При внесении 1,58 г вещества **2** в избыток концентрированной соляной кислоты выделяется 224 мл газа **3** и образуется 0,32 г осадка **5** желтого цвета. Газы **3** и **4** реагируют между собой с образованием твердого вещества **6** белого цвета и газа **7**, который может быть получен при кипячении вещества **5** с разбавленной азотной кислотой. При взаимодействии вещества **5** с веществом **6** в качестве единственного продукта реакции образуется газ **3**, причем из 0,32 г вещества **5** получается 672 мл газа **3**. Определите формулу вещества **1** и напишите уравнения всех описанных превращений. Объемы измерены при нормальных условиях.

Решения

1. Взаимодействие предельных углеводородов и их галогенопроизводных (полигалогенирование) с хлором является реакцией замещения, протекающей по свободнорадикальному механизму. Атомы хлора, образующиеся при фотораспаде молекул хлора, атакуют связи C–H в хлороформе и образуют HCl (газообразный продукт, хорошо растворимый в воде) и свободные радикалы $\cdot\text{CCl}_3$. При малой интенсивности освещения эти радикалы продолжают радикальную реакцию и образуют тетрахлорметан (вещество А):



При интенсивном освещении образуется большое количество радикалов $\cdot\text{CCl}_3$ (из-за наличия атомов хлора более стабильных, чем радикалы $\cdot\text{CH}_3$), которые могут соединяться между собой с образованием гексахлорэтана (вещество В):



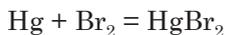
Гексахлорэтан имеет значительно большую молекулярную массу, чем CHCl_3 и CCl_4 , достаточно симметричные молекулы и представляет собой твердое возгоняющееся вещество.

2. Данную задачу можно было поместить в «требующие эрудиции». Странные зацепки – указание на состав продукта реакции позволяет сделать вывод о том, что во всех четырех исходных веществах присутствуют только два элемента. Следовательно, речь идет об аллотропных модификациях.

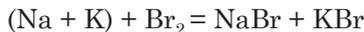
Свойства продукта реакции указывают эрудиту на то, что речь идет о фосфоре и кислороде.

Оксид фосфора (V) существует в виде двух кристаллических модификаций: одна – летучая, с молекулярно-кристаллической решеткой; другая – нелетучая, с атомной кристаллической решеткой.

3. На олимпиаде требовалось предъявить в качестве ответа две реакции:



и



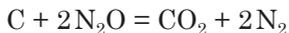
(для тех, кто не в курсе – сплав натрия и калия жидкий при комнатной температуре).

Можно было бы к этой паре добавить реакции такого жидкого сплава, например, с SO_2Cl_2 :



Продукты этой реакции написаны из соображений здравого смысла – но, возможно, если порыться в таблицах Туровой, найдется что-то более интересное...

4. Исходя из описанных свойств осадка, это карбонат кальция. Тогда газ без запаха – углекислый газ. В фильтрате содержится нитрат аммония.

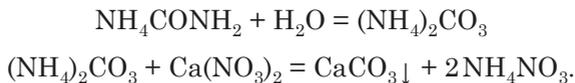


Естественно предположить, что исходная соль – карбонат аммония.

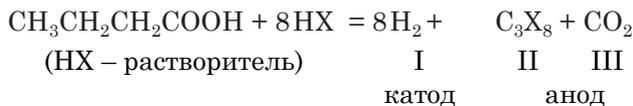
При реакции прореагировало 0,1 моль (0,2 г-экв.) нитрата кальция с 0,2 г-экв (7,8 г) вещества А. Эквивалентная масса А равна 39 и $M = 39x$ (78 или др. кратное 39).

Если А – карбонат аммония ($M = 96$, г-экв = 48), то его эквивалентная масса больше на 9 единиц (г-экв воды), чем определенная выше, т.е. А – дегидратированный карбонат аммония – карбамат аммония NH_4CONH_2 ($M = 78$).

В водном растворе он постепенно гидролизуеться до карбоната аммония:



5. Первая внятная подсказка – легкий, бесцветный и горючий газ. Немедленно возникает подозрение на водород, и цепочка выстраивается. Вторая, менее очевидная, но не менее весомая - то, что второй - тоже газ. Условию задачи удовлетворяет следующая схема электролиза:



$$3 \cdot 12 \text{ г углерода в } \text{C}_3\text{X}_8 \text{ — } 19,2\%$$

$$8 \cdot A \text{ г X в } \text{C}_3\text{X}_8 \text{ — } 80,85\%.$$

$$\text{Откуда } A = 19, X \text{ – фтор.}$$

Образование гексана невозможно, так как объемное отношение CO_2 и газа II составляет 1:1. Получение 8 моль водорода возможно при удалении всех атомов водорода из масляной кислоты (4 моль) и образовании 4 моль водорода в результате электролиза растворителя. X не может быть сложной группой, так как C_3X_8 – газ.

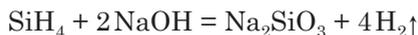
Возможные побочные продукты: гептафтормасляная кислота, ее фторангидрид и другие фторпроизводные масляной кислоты.

$$6. \quad \frac{pV T_0}{p_0 T} = \frac{740 \cdot 7,537 \cdot 273}{760 \cdot 298} = 6,72 \text{ л, или } 0,3 \text{ моль.}$$

Бесцветный студнеобразный осадок может представлять собой только нерастворимое в кислотах вещество, т. е. это не гидроксид. Из того, что продукт обрабатывали эфирным раствором HCl, делаем вывод, что продукт разлагается водой, не давая нужного газа.

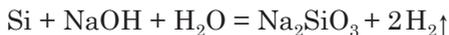
Предполагаем, что в эфирном растворе с HCl образуется гидрид (обычно разлагаются водой, так что соляная кислота не годится), который реагирует с NaOH, с выделением водорода, т. е. в исходной смеси есть металл (реакция с кислотой), и неметалл (реакция друг с другом).

Природу неметалла установить легко – это кремний, так как только он образует взвесь SiO_2 , не растворимый в кислотах:

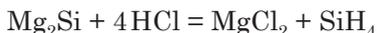
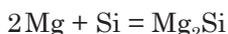
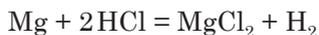




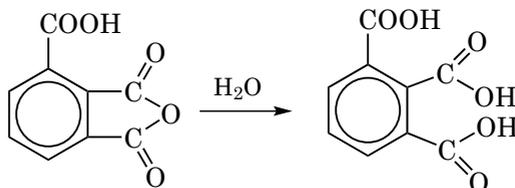
А вот природу металла установить сложнее. В любом случае, это не амфотерный металл, т.к. тогда бы со щелочью выделилось бы больше водорода.



Водорода выделилось 0,3 моль, значит, кремния было 0,15 моль, или 4,20 г., металла – 7,27 г., и выделяет этот металл 0,3 моль H_2 . Отсюда эквивалент металла – 12,1. Подходит только магний, поскольку титан, например, не дает такого количества водорода. Исходная смесь – смесь магния и кремния:



7. Ангидриды реагируют с водой с образованием кислот, следовательно:



При нагревании гемимеллитовой кислоты должна происходить обратная реакция, и одно из трех падений массы на графике должно ей соответствовать. Определим, какое падение ей соответствует, $M_{\text{к-ты}} = 210$, $M_{\text{ангидр.}} = 192$, тогда должно наблюдаться падение массы до $192/210 = 91,4\%$, следовательно, это не первое падение массы. Пересчитаем данные второго падения массы.

Пусть $85,4\% — 100\%$,

$78,1 — x\%$,

тогда $x=91,4\%$, что совпадает с расчетом.

Для третьего падения

пусть $78,1\% — 100\%$,

тогда $60,2\% — y\%$

и $y = 77,1\%$.

Следовательно, кислота существует в интервале $T_{пл.} — T_2$, и переходит в ангидрид при дальнейшем нагревании.

Рассчитаем падение массы ангидрида (третье падение массы).

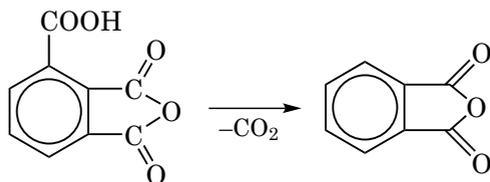
$$192 — 78,1\%$$

$$x — 60,2\%,$$

$$x = 148.$$

Отсюда $192 - 148 = 44$ г/моль, это CO_2

Следовательно, ангидрид декарбоксилируется:



Из водного раствора кислота могла выпасть только в виде гидрата, постепенное разложение которого обуславливает медленное первое падение массы на графике. Определим его молярную массу.

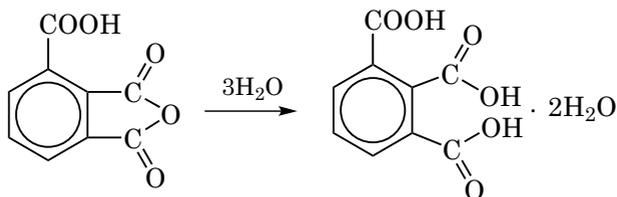
$$192 — 78,1\%$$

$$x — 100\%$$

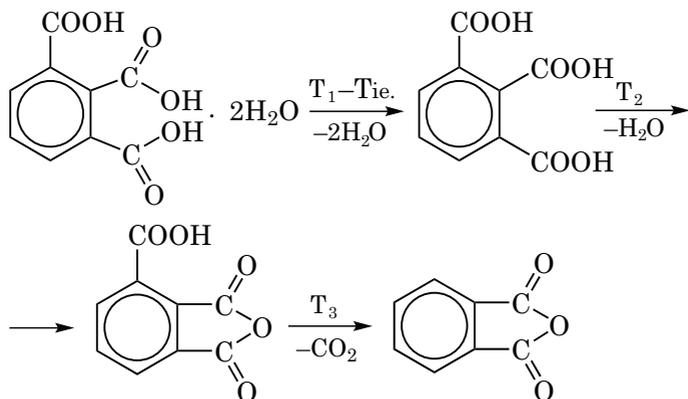
$$x = 246;$$

$$246 - 210 = 36, \text{ то есть два моля } H_2O$$

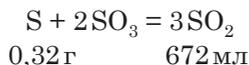
Таким образом, происходят следующие процессы: при растворении ангидрида



при нагревании



8. В последней фразе описана реакция 5 и 6 с образованием газа 3. А выше – что 5 желтое, а 6 – белое. И только один газ. Из чего следует, что 5 – соединение элемента в низкой степени окисления, 6 – в высокой, а 3 – в средней, и, скорее всего, 3 и 6 – оксиды. Сера просто напращивается:



Масса воды в кристаллогидрате: $7,44 - 4,74 = 2,70$ (г).

Идем дальше к началу. Безводная соль 2, реагирующая с соляной кислотой, выделяет S и SO_2 . Всего элементарной серы в этой реакции получается 0,32 г, плюс 0,32 г ее содержится в полученном SO_2 , всего 0,64 г, все это – в 1/3 исходной соли, т. е. всего серы в исходном веществе – $0,64 \cdot 3 = 1,92$ г.

В этой же реакции связывается серой в SO_2 0,32 г кислорода, и еще 0,16 г – в виде воды (водородом из соляной кислоты).

Всего кислорода – $0,32 + 0,16 = 0,48$ г, это из 1/3 соли, т. е. кислорода в исходной соли – $3 \cdot 0,48 = 1,44$ г.

Тогда на долю натрия приходится $7,44 - (2,70 + 1,44 + 1,92) = 1,38$ г.

Расчет формулы соли:

$$\text{Na} : \text{O} : \text{S} : \text{H}_2\text{O} = \frac{1,38}{23} : \frac{1,44}{16} : \frac{1,92}{32} : \frac{2,7}{18} = 2 : 3 : 2 : 5.$$

Формула соли – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



1.4. Ключевое химическое свойство.

Попробуйте сами понять, о чем идет речь. Приведенные химические подсказки и «вопросы на засыпку» взяты из олимпиад разных лет – начиная с шестидесятых годов прошлого века...

– «при растворении в соляной кислоте выделился газ без цвета и запаха, горящий в кислороде бездымным пламенем». Думаете, водород? В простейшем случае – да. В непростейшем – ацетилен, выделившийся из ацетиленида натрия. Есть и другие варианты – какие?

– «при пропускании электрического тока через прозрачный раствор на обоих электродах выделился газ с молекулярной массой 44»;

– «как получить водород состава HD (без примесей H₂ и D₂)?»;

– «к какому классу относятся вещества состава CH₅NO₂, CH₅NO₃, C₂H₅NO₄? (привести структурную формулу)»;

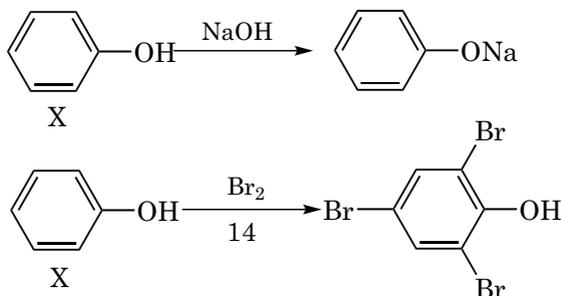
– «растворы двух солей одной и той же кислоты окрашивают лакмус в разный цвет...»

Начнем с задачи, вызвавшей споры своей неоднозначностью (Всеобщая олимпиада 1971 г.):

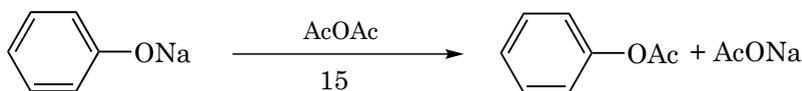
Пример. Можно допустить, что существует или промежуточно образуется неустойчивое органическое вещество состава C₆H₆O (I), которое должно гидрироваться при комнатной температуре (реакция 1) с образованием C₆H₁₂O (II), а при действии разбавленного раствора перманганата калия будет образовывать (р. 2) соединение C₆H₁₀O₅ (III), реагирующее с гидроксидом меди II в присутствии щелочей (р. 3) и присоединяющее водород (р. 4) с образованием C₆H₁₂O₅ (IV). Соединения II, III и IV реагируют с уксусным ангидридом (р. 5,6,7), образуя соответственно вещества C₈H₁₄O₂ (V), C₁₄H₁₈O₉ (VI), C₁₆H₂₂O₁₀ (VII). При действии на соединение II окислителей в мягких условиях (р. 8) образуется C₆H₁₀O (VIII), а в более жестких условиях (р. 9) C₆H₁₀O₄ (IX), обладающее кислым характером (р. 10) и не обесцвечивающее бромную воду. При нагревании продукта нейтрализации IX с большим избытком щелочи образуется *n*-бутан (р. 11). При пропускании паров II над нагретым платиновым катализатором (р. 12) образуется соединение C₆H₆O (X) которое реагирует (р. 13) с раствором едкого натра, не присоединяет водород при комнатной температуре в присутствии катализатора, но обесцвечивает бромную воду с образованием белого осадка (р. 14). Соединение X не реагирует с уксусной кислотой, а продукт реакции X с едким натром при действии уксусного ангидрида (р. 15) даёт C₈H₈O₂ (XI). Установите строение соединений I–XI и напишите их реакции 1–15.

Решение. Внимательный читатель разобьет задачу на несколько частей – странно ведущее себя вроде бы ароматическое соединение I (ну где это видано, чтоб ароматика гидрировалась при комнатной температуре и окислялась разбавленным раствором перманганата?); среднюю часть с, похоже, карбоновой кислотой IX, декарбоксилирующей щелочью полностью; и последняя часть с явным фенолом, проявляющим школьные свойства в виде реакции со щелочью и осадка с бромом.

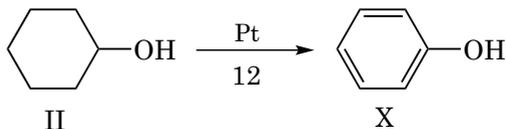
Вот этот фенол X и является ключиком к решению – хотя бы одно соединение в классической олимпиадной задаче должно проявлять очевидные химические свойства:



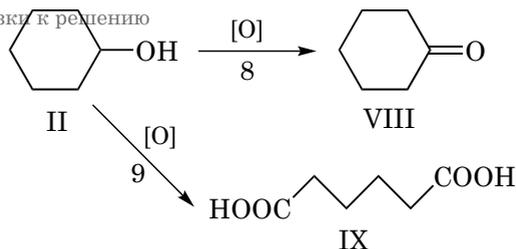
Последняя р.15 – проверочная, на случай, если реакцию фенолята с ангидридом знают, а пару предыдущих - нет:



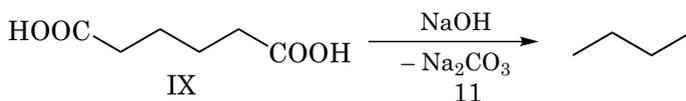
Дальше двигаемся к началу условия: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (II), пропуская над платиной получаем фенол, очевидно, циклогексанол:



Дальше к началу видим реакции окисления циклогексанола в мягких и жестких условиях:



Даже если непонятно, что за соединение IX получается при окислении циклогексанола, то при попытке нарисовать 4 кислорода мысль о размыкании цикла должна прийти сама. Тем более «кислый характер» и бромную воду не обесцвечивает, кратных связей нет. Декарбок-силрование этой кислоты (р. 11) тоже расписано в условии открытым текстом:



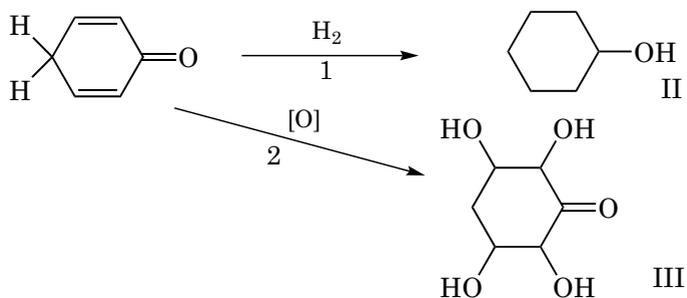
Оставляем на потом ацилирование уксусным ангидридом явных спиртов II, III, IV и пытаемся понять, какое же «неустойчивое органическое вещество» может гидрироваться при комнатной температуре, образуя циклогексанол? Во-первых, совершенно очевидно, что никаких следов ароматического цикла в I нет – так легко ароматика гидрироваться он не будет, и перманганатом окисляться тоже. Но при этом все-таки цикл, причем шестичленный. Предположим, что цикл содержит несопряженные двойные связи, тогда имеем два варианта:



т. е. а) кетонная форма фенола и б) гипотетическая неароматическая его форма.

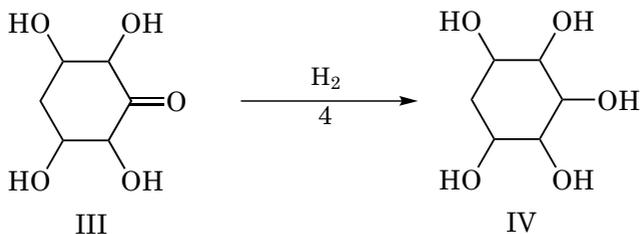
Авторы задачи имели в виду вариант а) (равновесие между «нормальным» фенолом и его кетонной формой $\sim 1:10^{-30}$), хотя вариант б) в смысле времени существования ничуть не хуже (или не лучше?) – такие структуры являются промежуточными в некоторых реакциях ароматического отщепления-присоединения, их идентифицируют в виде димеров (подумайте, какой структуры?).

Гидрирование и окисление перманганатом:

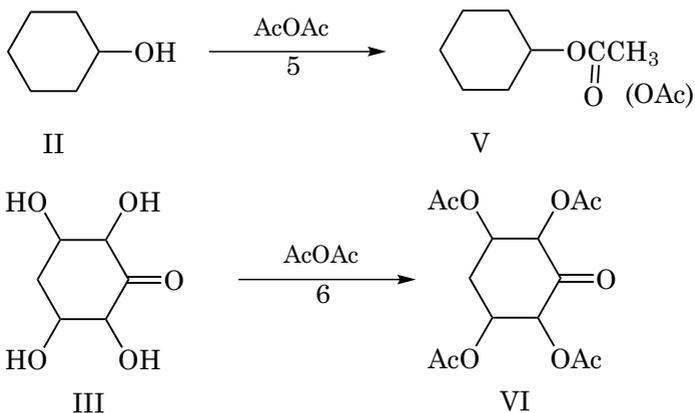


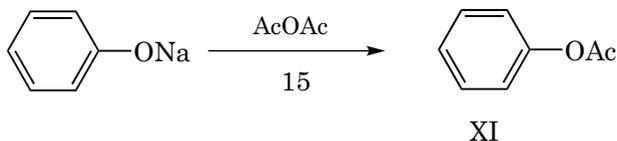
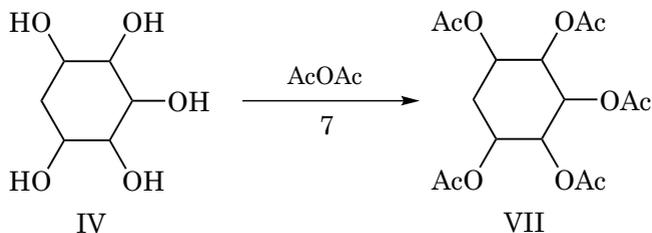
Написать реакцию последнего полигликоля с гидроксидом меди предлагаем самостоятельно.

Гидрироваться он должен по карбонильной группе:



И, наконец, реакции ацилирования:





Задачи

1. При термическом разложении бесцветного кристаллического вещества А (400 К) получены только газообразные продукты. После охлаждения до 273 К объем газов уменьшился более чем в три раза. Оставшийся газ В разбавили для замедления реакции аргоном и полученную смесь пропустили над раскаленными магниевыми стружками. Затем магниевые стружки обработали водяным паром и получили газ В, объем которого в два раза больше объема газа Б. При взаимодействии газа В с азотной кислотой получается вещество Г, имеющее тот же качественный состав, что и вещество А.

Назовите вещества А, Б, В, Г.

Предполагая, что все описанные реакции протекают количественно, напишите, как изменится условие задачи при замене вещества А на вещество Г.

Напишите уравнения всех реакций.

2. Смесь стружек двух металлов растворяли в концентрированной азотной кислоте. Часть стружек растворилась, остаток растворился после прибавления к полученной смеси соляной кислоты. Полученный раствор нейтрализовали, прибавили избыток раствора перманганата калия и затем подщелочили. Выпавший осадок несильно прокалили. Получили смесь двух оксидов, полностью растворяющуюся в соляной кислоте с выделением хлора и образованием раствора, дающего после нейтрализации красное окрашивание с роданидом аммония.

Определите металлы, взятые для анализа. Напишите уравнения проведенных реакций.

3. Циклический углеводород А состава C_6H_{10} при контакте с металлической платиной при комнатной температуре превращается в смесь двух углеводородов Б и В, причем общая масса смеси Б + В равна массе А. В молекуле соединения В как атомы углерода, так и атомы водорода равноценны.

Равные весовые количества вещества А и полученной из него смеси Б + В при гидрировании над платиной поглощают одно и то же количество водорода, причем в обоих случаях получается одно и то же количество соединения Б. При более высокой температуре равные массы как исходного вещества А, так и смеси Б+В отщепляют одинаковое количество водорода, причем в обоих случаях образуется одно и то же количество соединения В. Углеродный скелет исходных и конечных веществ при всех описанных превращениях не меняется. Что собой представляют вещества А, Б и В? Напишите уравнения описанных реакций.

4. Фиолетовый раствор разбавили водой 1:1 по объему. Окраска исчезла. Тот же фиолетовый раствор смешали с анилином, а затем добавили метилиодид. Образовались N-метиланилин и N,N-диметиланилин. Если в исходный раствор пропускать ацетилен, а затем добавить избыток метилиодида, образуются бутин-2 и пропин. Как Вы думаете, что представляет собой фиолетовый раствор?

5. Две жидкости, первая – водный раствор вещества А, вторая – расплав вещества Б, выделяют на аноде водород при их электролизе. Если чистые вещества А и Б осторожно смешать, снова выделится водород. Если то, что при этом получится, нагреть со щелочью, водород выделится и в этом случае. Определить А и Б.

6. Соединение состава $C_6H_{10}O_4$ при нагревании с раствором едкого натра дает вещества, формулы которых CH_4O и $C_4H_4O_4Na_2$. Последнее вещество при подкислении выделяет кислоту, которая при нагревании теряет диоксид углерода и превращается в пропионовую кислоту. Изобразите структурную формулу исходного соединения.

7. Соединение А, состава $C_6H_{12}O_2$, реагирует без нагревания с металлическим натрием, образуя вещество Б состава $C_6H_{10}O_2Na$.

При пропускании А над нагретым оксидом алюминия образуется углеводород В, состава C_6H_8 .

Какое вещество получится при действии 1 моля брома на 1 моль вещества В, если известно, что из В при пропускании над нагретым металлическим никелем получается вещество Г, не обесцвечивающее

бромную воду? Нарисуйте структурные формулы соединений А, Б, В, Г; напишите уравнения происходящих реакций.

8. Соединение А состава $C_4H_{10}O_2$ реагирует без нагревания с металлическим натрием, образуя только одно вещество В состава $C_4H_9O_2Na$. При действии на В воды образуется исходное соединение А. При кипячении А с концентрированной бромоводородной кислотой образуется смесь двух бромсодержащих соединений, которая при действии спиртового раствора щелочи выделяет газообразные углеводороды. Если смесь углеводородов пропустить через аммиачный раствор хлорида меди (I), то образуется осадок, а оставшийся газ С обесцвечивает бромную воду. Каким строением обладает вещество А и как его можно получить из вещества С? Напишите уравнения реакций.

9. Формула кристаллического вещества А, выделенного из природных объектов, $C_5H_{10}O_4$. Водный раствор вещества А дает реакцию серебряного зеркала. Нагревание вещества А с водным раствором иодоводорода и красным фосфором ведет к образованию n-пентана. При действии уксусного ангидрида вещество А образует соединение $C_{11}H_{16}O_7$, нерастворимое в воде и не дающее реакции серебряного зеркала, но при нагревании с водой в присутствии кислоты легко превращается в соединение $C_9H_{14}O_6$, способное давать реакцию серебряного зеркала. Нагревание вещества А с метанолом в присутствии следов хлороводорода приводит к образованию соединения $C_6H_{12}O_4$, не способного вступать в реакцию серебряного зеркала. Установите структурные формулы вещества А. Запишите уравнения проведенных реакций. Изобразите возможные варианты пространственного строения вещества А.

10. Некоторое органическое соединение А реагирует с гидроксидом кальция с образованием вещества В. Прокаливание вещества В при высокой температуре приводит к веществу С. Если соединение С нагревать с избытком хромовой смеси, то в растворе после окончания реакции можно найти только исходное органическое соединение А, но в количестве примерно в два раза меньшем, чем было взято вначале. Указанную цепочку можно повторять до тех пор, пока вещество А практически полностью не исчезнет. Что представляет собой исходное вещество А? Напишите схемы описанных превращений.

11. При взаимодействии с металлическим натрием 5 г жидкости А, перегоняющейся при постоянной температуре $84,1^\circ C$, выделяется 0,622 л горючего газа Б. С нагретым металлическим натрием газ Б образует солеобразное вещество В, легко разлагающееся водой с выделением 1,244 л того же газа Б. Такая же навеска жидкости А обесц-

вечивает сернистый раствор 8,243 г перманганата калия, при этом выделяется белое вещество Г, легко возгорающееся при нагревании, а при прокаливании со щелочью дающее бензол, О каких веществах идет речь? Что собой представляет жидкость А? Напишите уравнения упомянутых в задаче реакций.

12. Газ Х пропускали через раствор сульфида бария до тех пор, пока не получили осадок и практически чистую воду. Если выпавший осадок отфильтровать и обработать соляной кислотой, то он частично растворяется, и при этом выделяется тот же газ Х. Оставшееся нерастворимое вещество при нагревании с концентрированной серной кислотой образует газ Х, причем в растворе после реакции остаются только остаток серной кислоты и вода. Объясните все происходящие процессы и напишите уравнения реакций.

13. Вещество Х, устойчивое к действию водного раствора гидрокарбоната калия, при каталитическом гидрировании избытком водорода на платине при температуре 80–100 °С образует одно-единственное соединение А, которое существует в виде двух оптических антиподов.

Взаимодействие Х с водно-аммиачным раствором оксида серебра позволяет выделить из водного раствора кристаллическое соединение В. Подкисление соединения В дает соединение С, которое не выделяет газообразного продукта при нагревании до 150–200 °С. Само вещество В при нагревании до 250–300 °С превращается в вещество D, содержащее 21,9% азота по массе. Если соединение В прокалить с избытком твердой щелочи, то получают газообразные продукты, имеющие плотность по водороду, равную 12,67, которые частично поглощаются разбавленной серной кислотой и полностью поглощаются 98% серной кислотой.

1. Установите функциональные группы, имеющиеся в структуре исходного соединения Х, Напишите соответствующие уравнения реакций.

2. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений Х, имеющих эти функциональные группы.

3. Выберите однозначно структуру соединения Х.

Решение должно быть подтверждено расчетами и обоснованным отказом от всех формул, не удовлетворяющих условиям задачи.

14. Углеводород I (C_6H_6) используется как полупродукт в органическом синтезе. Его синтезируют в одну стадию, действуя на II (C_5H_4O) реактивом III. II является сильным основанием и нуклеофилом: реагирует с HBr и CH_3Br , образуя соли IV и V соответственно. Элементный анализ III, IV, V дал следующие результаты

соединение	%P	%X	%Y
III	34.44	53.33	12.22
IV	18.13	28.07	7.02
V	16.76	32.43	7.57

- а) Определите X, Y, а также простейшие формулы III, IV, V.
 б) Приведите структурные формулы I – V, если известно, что в спектре ПМР соединения II имеется только 2 пика.
 в) Напишите уравнения всех реакций.
 д) Предложите механизм синтеза I из III.
 е) Как регенерировать III из IV?

15. Элемент X входит в соединения А и Б, по-разному изменяющие окраску лакмуса. Вещество А сгорает в продуктах термического разложения Б, образуя среди прочих простое вещество X. Продукт реакции А с Б, полученный при комнатной температуре, разлагается при сильном нагревании, образуя простые вещества X, Y и воду. Сжиганием А в Y также получают вещество X, в присутствии катализатора – вещество с молекулярной формулой XY, а при избытке Y – смесь, дающую при растворении в воде соединение Б. О каких веществах идет речь? Приведите уравнения соответствующих реакций.

16. Два кислородсодержащих органических вещества А и В принадлежат к разным классам. Соединение А имеет молекулярную формулу $C_5H_{12}O$. При окислении оксидом хрома(VI) оно образует вещество состава $C_5H_{10}O$ (A_1), которое с фенилгидразином образует продукт превращения A_2 , но A_1 не восстанавливает реактив Фелинга (раствор сульфата меди и тартрата калия-натрия в 10%-ном NaOH). Дополнительно известно, что А иод действием серной кислоты дегидратируется с образованием углеводорода C_5H_{10} , окисление которого (озонолиз) дает пропанон(ацетон) и этановую(уксусную) кислоту.

Соединение В имеет молекулярную формулу $C_5H_8O_2$. Оно образует диоксим (B_1) и реагирует с реактивом Шиффа (фуксинсернистой кислотой). При исчерпывающем восстановлении В превращается в пентан (B_2).

1. К каким классам органических соединений принадлежат вещества А и В?

2. О каких конкретных веществах идет речь? Напишите структурные формулы А и В и назовите их по номенклатуре IUPAC.

3. Напишите структурные формулы продуктов превращений $A_1 - A_3$ и $B_1 - B_2$.

17. Органические вещества А и В при нагревании с концентрированной серной кислотой образуют соответственно газообразные (при комнатной температуре) вещества С и D, имеющие одинаковый состав (в процентах по массе) и обесцвечивающие бромную воду. Вещество С при действии концентрированной серной кислоты и последующем разбавлении полученного раствора образует исходное вещество А. Соединение D в тех же условиях не образует исходного соединения В. Объем продуктов сгорания смеси одного моль С с 1 моль D в шесть раз больше объема исходной смеси С и D (при одинаковых условиях, исключающих конденсацию паров воды), причем для полного сгорания вещества D необходимо вдвое больше кислорода, чем для полного сгорания такого же количества вещества С. Какие продукты (кроме С и D) могли образоваться при нагревании смеси вещества А и В с концентрированной серной кислотой?

Напишите уравнения всех описанных и возможных реакций.

18. Два газа А и B реагируют при комнатной температуре только в присутствии воды, образуя смесь солей В и Г с одинаковым качественным, но разным количественным составом. Эта смесь при осторожном нагревании выделяет газы Д и Е. Газ Д может реагировать с водородом с образованием А или с избытком кислорода в жестких условиях с образованием B. Определите вещества А–Е, укажите условия проведения упомянутых реакций.

19. Масс-спектрометрическое исследование неизвестного вещества А показало, что его молекулярная масса – 226. При обработке вещества раствором серной кислоты при небольшом нагревании выделяется газ В, из которого при охлаждении до н.у. конденсируется жидкость, вступающая в реакцию серебряного зеркала, а оставшийся газ при пропускании в аммиачный раствор соли ртути (II) образует исходное вещество А. Определите, какие вещества упомянуты в задаче и напишите уравнения происходящих реакций.

20. Соединения А и В имеют одинаковый состав $C_{10}H_{14}$. Соединение А окисляется кислотным раствором перманганата калия в очень жестких условиях с образованием кислоты С в качестве единственного органического продукта. При обработке С NaOH образуется соль D, в которой все атомы водорода неразличимы. Соединение В окисляется кислотным перманганатом калия в более мягких условиях с образованием кислоты Е, в качестве единственного органического продукта. Натриевая соль F, полученная из Е, также содержит только эквивалентные атомы водорода. Известно, что кислота С – одноосновная, а кислота Е – трехосновная.

- a) Определите строение соединений А, В, С, D, E и F.
- b) Запишите уравнения упомянутые реакций окисления А и В. Расставьте коэффициенты.
- c) Предложите методы синтеза соединений А и В из органических соединений, содержащих в своем составе не более 4 атомов углерода, и любых неорганических веществ.

21. *Задача посвящена активному хлорирующему агенту – оксиду хлора (I), или дихлормоноксиду.*

Два изомера А и Б состава $C_8H_{10}O_3S$, устойчивые к действию холодного раствора перманганата калия и бромной воды и способные прореагировать с одним эквивалентом щелочи, ввели в реакцию с одним эквивалентом дихлормоноксида в тетрахлорметане. При этом оказалось, что вещество А реагирует с ним одинаково быстро как в темноте, так и на свету, образуя единственный продукт В состава $C_8H_7O_3Cl_3S$. Вещество Б также дает единственный продукт Г такого же состава, однако, в отличие от А, реакция ускоряется под действием света и замедляется при добавлении иода.

Известно, что Г способно прореагировать с 5 эквивалентами едкого натра, в отличие от В, которое связывает лишь один моль щелочи.

Объясните результаты экспериментов. Определите строение А – Г.

22. Из 300 г соединения А, имеющего молекулярную массу 149,5, при термическом разложении в инертной атмосфере получено 80 г важного технического материала Б, а выделившийся при этом газ В при пропускании в водный раствор избытка нитрата серебра образует осадок Г, нерастворимый в азотной кислоте, но растворимый в избытке аммиака. При разложении соединения А массой 10 г в кислороде образуется 4 г соединения Д, которое не растворяется в большинстве минеральных кислот.

Назовите соединения А, Б, В, Г и Д. Напишите уравнения всех упомянутых реакций; формулы изомеров соединения А.

23. Вещество А с плотностью по воздуху 2,16 сожгли в избытке кислорода, и газообразные продукты сгорания пропустили сначала через избыточное количества раствора нитрата серебра (склянка 1), затем – известковой воды (склянка 2). При этом продукты сгорания полностью поглотились, а в обоих сосудах выпали осадки. Если поменять последовательность растворов поглотителей, то в склянке 2 осадок выпадет, а в склянке 1 – нет. В промышленности соединение А получают из вещества Б (старый способ) или из вещества В (новый способ).

1) Определите вещество А, назовите его и приведите уравнения всех упомянутых реакций.

2) Назовите вещества Б и В, приведите схемы реакций синтеза из них вещества А; в чем преимущества нового способа получения?

3) Как получают в промышленности Б и В?

4) Что производят из соединения А? Приведите механизм процесса. Каково строение продукта? Где он используется?

5) Вещества Б и В способны взаимодействовать с одним из газов, образующимся при сгорании А. Приведите схемы реакций. С каким из веществ (Б или В) реакция осуществляется легче и почему? Назовите получающиеся вещества, считая, что в обоих случаях взаимодействие осуществляется в соотношении 1:1. Какое из этих веществ обладает меньшим дипольным моментом и почему?

24. Углеводород А взаимодействует при комнатной температуре в толуольном растворе с эквимолярным количеством соединения В ($C_4H_2O_3$) с образованием единственного соединения С. Углеводород А может реагировать с металлическим натрием с выделением водорода и образованием соединения, которое широко используется в металлоорганической химии. Соединение А может присоединять две молекулы брома. Соединения В и С могут присоединять по одной молекуле брома, а при растворении в воде дают кислую реакцию. При действии на соединение С окислителя (озон или оксид хрома (VI) в уксусной кислоте) и последующим гидролизом образуется циклопентан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота. Опишите все химические превращения соединений А, В и С. В чем причина высокой кислотности углеводорода А? Сколько геометрических изомеров может иметь соединение С?

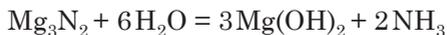
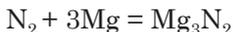
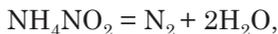
Решения

1. Г – явно нитрат, причем не дающий твердого остатка при разложении. Таким соединением может быть только нитрат аммония NH_4NO_3 .

Тогда В – NH_3 , а Б, по условию, – N_2 .

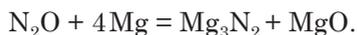
Таким образом, А – NH_4NO_2 .

Реакции:



При замене А на Г требуется указать: «...при осторожном термическом разложении...» и «...при растворении в азотной кислоте получается исходное вещество».

При новом условии изменятся реакции:

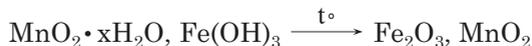
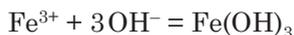


2. Вот он, ключик: при окислении нейтральным раствором перманганата получено два оксида! Это говорит о том, что один из металлов смеси – марганец. Иначе получилось бы три оксида.

Красное окрашивание с роданидом аммония говорит о том, что второй из металлов – железо. Пассивирование одного из металлов азотной кислотой – дополнительное указание на железо. Проведенные реакции:



(при добавлении раствора HCl просто произошло разбавление) либо:

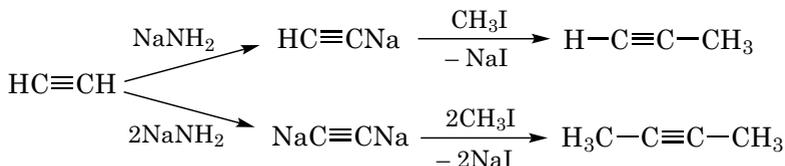
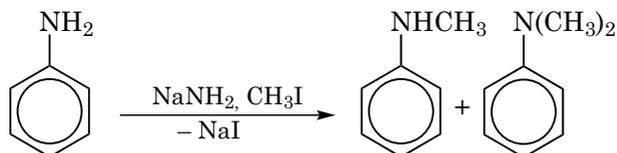


3. Задача из школьного учебника – превращения циклогексена в реакциях гидрирования-дегидрирования.

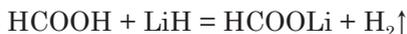
А – циклогексен, Б – циклогексан, В – бензол. На бензол явно указывает эквивалентность атомов углерода и водорода. Каталитическое диспропорционирование циклогексена открыто в 1911 г. Н.Д.Зелинским.

4. Задача помещена в «ключевые химические свойства», потому что ориентироваться в решении только на цвет раствора сложно, мало ли фиолетовых растворов существует... А вот такая реакция, как метилирование анилина – это уже ключ. Очевидно, что в растворе присутствует сильное основание, удаляющее H⁺ из системы. Это не раствор щелочи, фиолетовые растворы щелочи – из области фантастики. И раствор неводный, иначе он бы не реагировал на воду при разбавле-

нии ею. Обращаем внимание на соседа воды – жидкий аммиак и предполагаем, что HI удаляется в виде иодида натрия. Тогда ничего не остается, как постулировать, что исходный раствор – это раствор аналога щелочи в жидком аммиаке, амида натрия NaNH_2 , а все упомянутые реакции являются аналогами реакций в водных и спиртовых растворах:



5. Какой-то уж очень однообразный ключик – везде выделяется водород. Начинаем вспоминать, в каких случаях водород выделяется на аноде при электролизе. Уже были такие задачи, и это был электролиз расплава гидридов. Предположим, что вещество Б – гидрид щелочно-го (щелочноземельного) металла. Но водный раствор??? Никак не может получиться, что в водном растворе водород вдруг разряжается на аноде, т. е. имеет степень окисления -1 ! Идеи есть? Давайте попробуем представить химический процесс, в котором водород выделяется именно на аноде, потому что некая частица отдает электрон на аноде и образует сразу H^- и H^+ . Можно вспомнить единственную (нам известную, может, конечно, еще есть) такую частицу – формиат-ион HCOO^- . При отдаче ею электрона происходит электрохимическая реакция Кольбе, HCOO^- радикал выделяет CO_2 , а водород выделяется в молекулярной форме. Дальше уже проще – если смешать гидрид (допустим, лития) с муравьиной кислотой, получится водород:

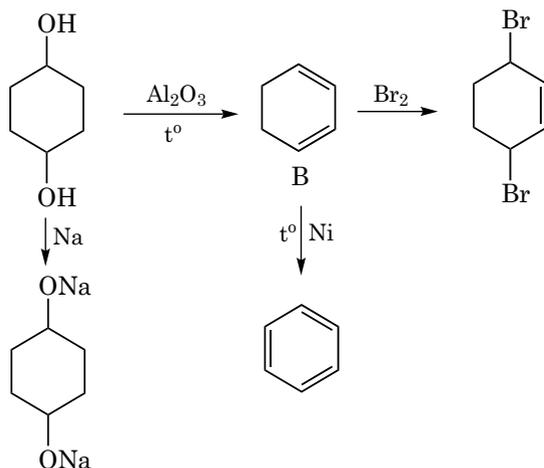


А при нагревании соли карбоновой кислоты со щелочью происходит декарбосилирование:

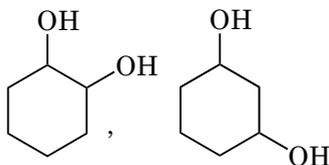


6. Диметиловый эфир метилмалоновой кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$. Не янтарной, а именно метилмалоновой.

7.



изомеры А:

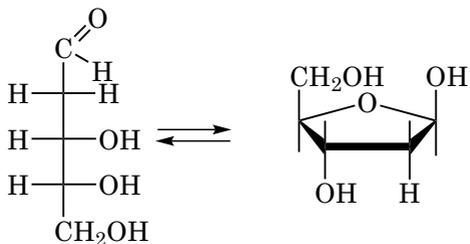


8. Соединение А относится к ряду предельных, содержит одну гидроксильную группу и простую эфирную группу (реакция с натрием и гидролиз алкоголята). Действие щелочи на смесь моно- и дибромпроизводного углеводорода дает смесь ацетилена (реакция с солью меди (I)) и этилена (реакция с бромной водой). Следовательно, это моноэтиловый эфир этиленгликоля $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

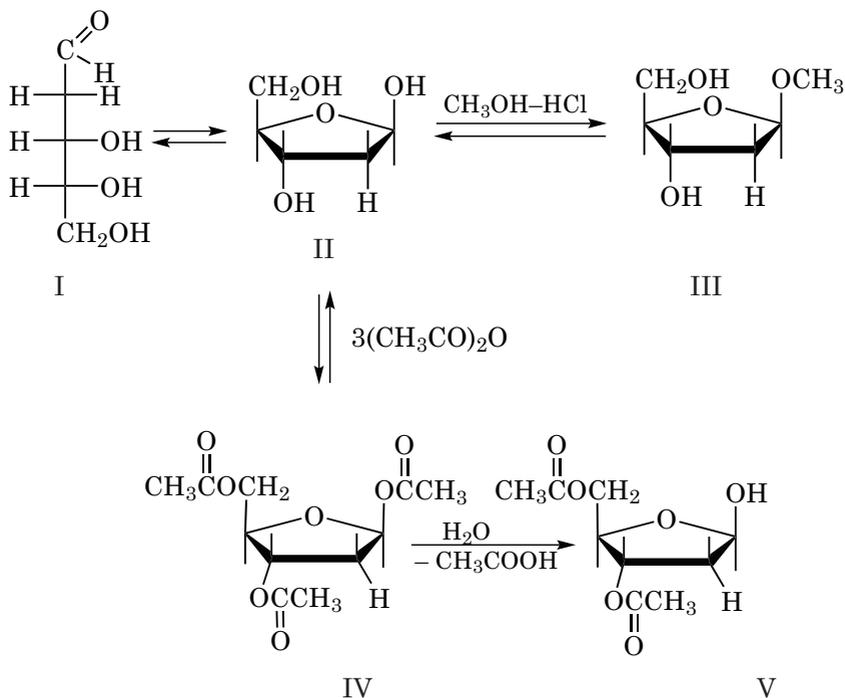
9. Вещество А характеризуется следующими свойствами:

- продукт восстановления – н-пентан;
- имеет неразветвленный углеродный скелет;
- вступает в реакцию серебряного зеркала, поэтому содержит в своем составе альдегидную группу; ацилируется до триацетата $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7$; имеет три гидроксильные группы.

Судя по приведенным свойствам, А – тригидроксипенталь. Этому составу отвечает природное соединение D-2-дезоксирибоза, образующаяся при гидролизе ДНК:

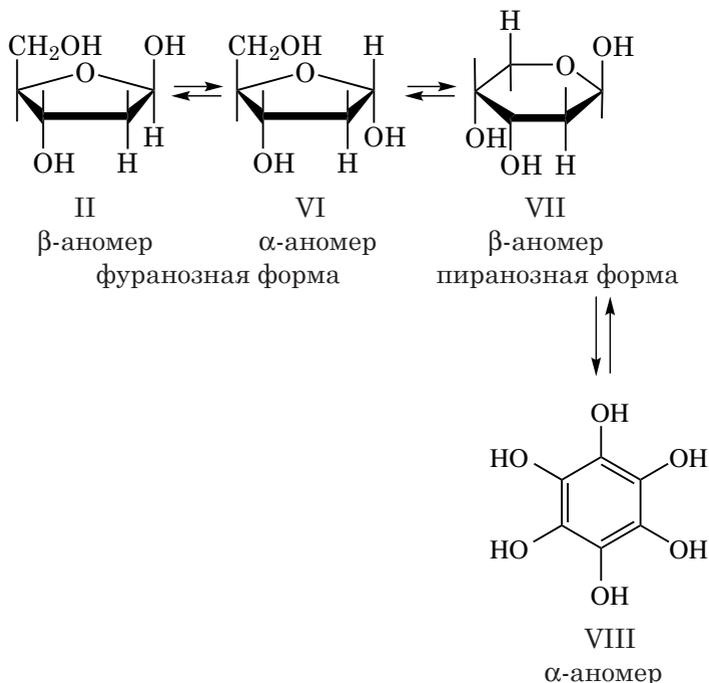


Особые свойства одного из трех гидроксильных А (легкий гидролиз 1 триацетата до диацетата $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$, образование метилового эфира с метанолом в присутствии HCl) свидетельствуют о способности образовывать циклическую форму:



Соединения III и IV не дают, а V дает реакцию серебряного зеркала, поскольку лишь соединение V способно переходить в ациклическую форму, содержащую альдегидную группу.

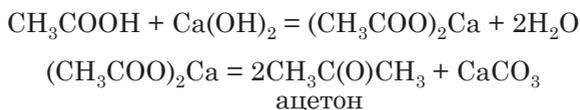
Кроме указанной циклической формы II, для вещества А возможно существование и в трех других формах:



Следует отметить, что мутаротация — это изменение оптической активности раствора углевода до установления равновесия между различными таутомерными формами циклического (фуранозные — II, VI, пиранозные — VII, VIII) и ациклического строения — I.

10. Логично предположить, что:

- вещество А — органическое;
- при реакции А с гидроксидом кальция образуется соль, разлагающаяся при нагревании; обычно при этом уходит атом углерода в виде CaCO_3 ;
- если при окислении хромовой смесью отщепляется еще один углерод, а в результате получается только А, то это означает, что в составе А — $2n$ моль углеродов, при нагревании все димеризуется, получается С с $(4n-1)$ атомами (один ушел в карбонат), а при окислении удвоенной молекулы бихроматом отщепилось еще два, чтобы осталось (по условию) n моль углеродов.
- т. е. n может быть равен только 1, а А — только уксусная кислота:

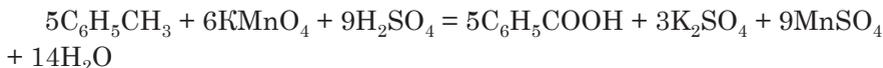




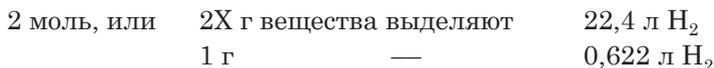
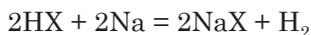
Ответ: А – уксусная кислота, С – ацетон.

11. Первая очевидная реакция, упомянутая в условии – окисление перманганатом с образованием бензойной кислоты Г, дающей со щелочью бензол. Следовательно, исходная жидкость содержит замещенный бензол с температурой кипения 84°C . Ходячие справочники могут в этом месте написать ответ, а мы попробуем определить логически, что же это за жидкость А, выделяющая с натрием явный водород (второй ключик), который дальше с тем же натрием дает гидрид.

В исходном решении этой задачи была фраза «так как температура кипения меньше 100° , то А содержит толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ». Ничего не остается, как принять на веру (как и все нормальные химики, мы не помним температуры кипения ни для этил- и изопропилбензолов, ни для их водных азеотропов, если они вообще существуют) и проверить соответствие этого утверждения условию задачи:



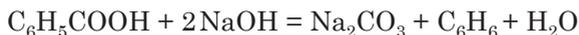
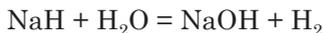
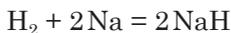
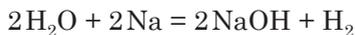
Вещество А содержало $5242 \cdot 92 \cdot 8,243/6 \cdot 158 = 4$ г «толуола» – пока в кавычках, т.к. нужно посмотреть, будет ли оставшийся 1 г жидкости А представлять собой какое-то реальное вещество с кислым водородом:



Отсюда $X = 18$, т.е. мы получили внятный второй компонент жидкости А и подтвердили, что первым является толуол.

Таким образом, исходное вещество – азеотропная смесь толуола (80%) и воды (20%).

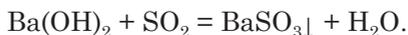
Остальные уравнения реакций:



12. Вероятно, ключевым является тот момент, что газ X должен быть окислителем сульфида бария – а иначе как же получить чистую воду и осадок – явно содержащий серу и нерастворимую соль бария? А окисляющих газов, чтоб как-то удовлетворяли первой реакции, всего два – озон и SO_2 . Только озон в дальнейших реакциях, описанных в условии, никак выделяться не может, остается SO_2 . Таким образом, неизвестный газ X представляет собой диоксид серы SO_2 , который при реакции с раствором сульфида бария сначала образует осадок серы:



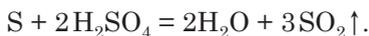
При дальнейшем пропускании сернистого газа выпадает осадок сульфита бария:



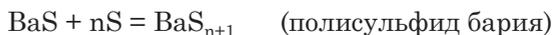
При действии соляной кислоты происходит растворение только сульфита бария, и выделяется исходный газ X (SO_2):



Остающаяся нерастворенной сера окисляется при нагревании с концентрированной серной кислотой, образуя тот же диоксид серы:



Сера способна также растворяться в растворах сульфидов, и, в частности, в растворе сульфида бария:



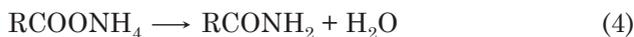
13. Реакции присоединения водорода и серебряного зеркала, а также последующие превращения **B** указывают на наличие в структуре **X** альдегидной группы:



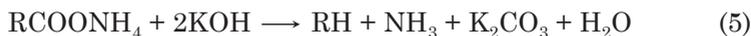
A



B



D



Величина плотности продуктов реакции (5) по водороду:

$$M = 2D_{H_2} = 2 \cdot 12,67 = 25,34 \text{ (г/моль)},$$

позволяет утверждать, что в ее состав наряду с NH_3 ($M=17$) входит более тяжелый углеводород C_xH_y ($M = 12x + y$) или соединение $C_xH_yO_zN_k$ ($M = 12x + y + 16z + 14k$).

Если **B** – аммонийная соль монокарбоновой кислоты, то по уравнению (5) $n(RH) : n(NH_3) = 1 : 1$, и тогда

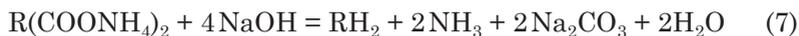
$$M = 0,5(12x + y) + 0,5 \cdot 17 = 25,34, \text{ или} \\ 12x + y = 33,68 \quad (6).$$

Решение неопределенного уравнения (6) в целых числах дает $y = 10$ или 9 , но формулы C_2H_{10} или C_4H_{18} невозможны (для продукта реакции состава $C_xH_yO_zN_k$ решение уравнения

$$12x + y + 16z + 14k = 33,68,$$

в целых числах также дает неприемлемые формулы H_4NO , CH_3N и CH_6O).

Если предположить, что **B** – аммонийная соль дикарбоновой кислоты, то по уравнению (7)



$$n(RH_2) : n(NH_3) = 1 : 2 \text{ и } M = M_{(RH_2)}/3 + 2 \cdot 17/3 = 25,34,$$

откуда

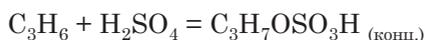
$$12x + y = 42 \quad (8)$$

Решение неопределенного уравнения (8) дает $x = 3$, $y = 6$, то есть формула углеводорода RH_2 : C_3H_6 . Решение неопределенного уравнения

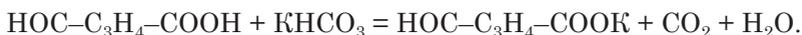
$$12x + y + 16z + 14k = 42$$

приводит либо к неприемлемым формулам C_2H_2O , CH_4N_2 или C_2H_4N , которые не соответствуют реально существующим веществам, либо к формуле $CH_3N=NH$, однако последнее соединение не может быть получено по уравнению (7). (Анализ возможных превращений солей три- или тетракарбоновых кислот также не приводит к разумным формулам для второго компонента газовой смеси).

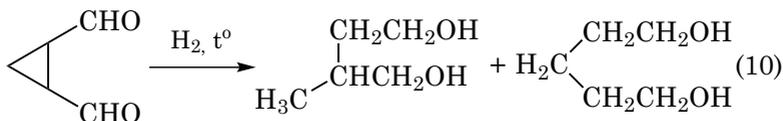
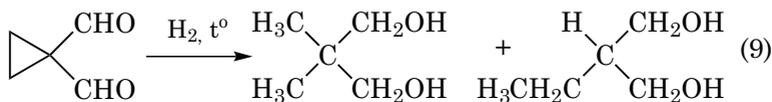
Качественный состав смеси $[C_3H_6 + NH_3]$ подтверждается и данными о частичном поглощении смеси раствором H_2SO_4 и полном поглощении конц. H_2SO_4 :



Таким образом, **В** представляет собой аммонийную соль дикарбоновой кислоты $\text{C}_3\text{H}_4(\text{COONH}_4)_2$, а исходное вещество **Х** могло быть диальдегидом $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CHO})_2$. Структура альдокарбоновой кислоты исключается, т.к. она должна реагировать с KHCO_3 :



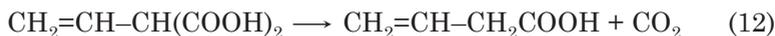
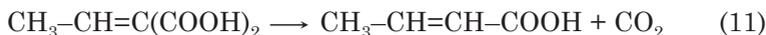
Существуют два изомерных углеводорода состава C_3H_6 – циклопропан и пропен, поэтому **Х** мог быть или циклопропандиальдегидом или пропендиальдегидом, но структуры с циклопропановым кольцом не удовлетворяют условию задачи, т.к. производные циклопропана при повышенных температурах гидрируются с раскрытием трехчленного цикла и образованием смеси изомерных продуктов:



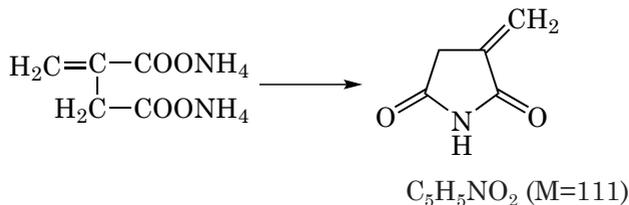
Таким образом, **Х** представляет собой один из 7 изомерных пропендиальдегидов, а кислота **С** – одну из 7 изомерных кислот с взаимным положением функциональных групп: 1,1-, 1,2-(цис- и транс-), 1,3-(цис- и транс-), 2,3- и 3,3-Цис-транс-1,3-пропендиальдегиды не удовлетворяют условиям задачи, т.к. они дадут при гидрировании пентандиол-1,5, не имеющий хиральных центров.



1,1- и 3,3-пропендиальдегиды при окислении дадут аналоги малоновой кислоты, которые при нагревании должны отщеплять CO_2 , что противоречит поведению **С** по условиям задачи.

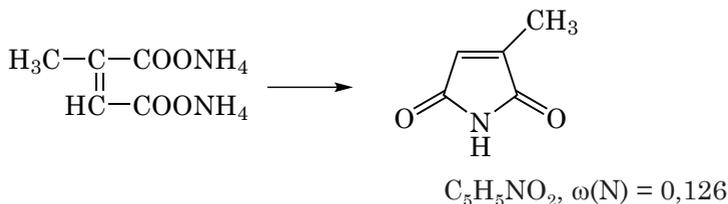


Аммонийная соль 2,3-пропендикарбоновой (метиленянтарной) кислоты при нагревании должна превратиться в замещенный сукцинимид:

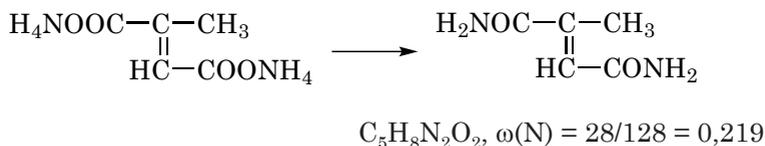


Но этот имид содержит $\omega(\text{N}) = 14/111 = 0,126$, или 12,6 % азота, а не 1,9 % (по условию задачи).

Из остающихся для рассмотрения 1,2-пропендиальдегидов (и кислот) цис-изомер не удовлетворяет условию задачи, т.к. аммонийная соль метилмалеиновой кислоты при нагревании будет превращаться в 2-метилмалеинимид, также содержащий 12,6 % N:



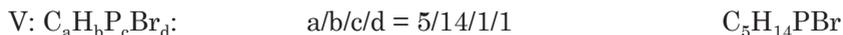
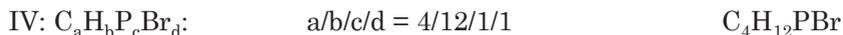
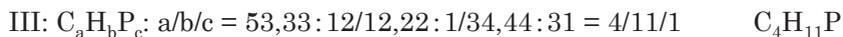
И только аммонийная соль метилфумаровой кислоты превратится при нагревании в диамид, содержащий 21,9 % N:



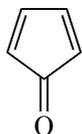
Таким, образом, исходное соединение X однозначно представляет собой метилфумаровый диальдегид.

14. Снова C_6H_6 , который не бензол.

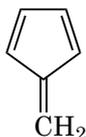
а) III – фосфорорганическое вещество, следовательно X и Y – это C и H, а т. к. $w(x) > w(y)$, следовательно X – C, Y – H.



b). II по условию может иметь только структуру



тогда I



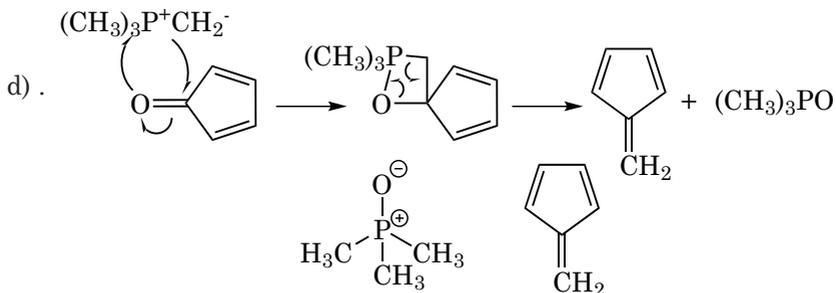
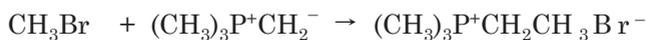
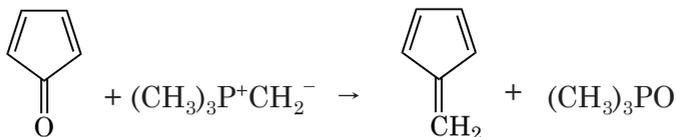
Можно предположить, что III – триалкилфосфин, однако он не удовлетворяет схеме синтеза.

III = $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}_2^-$ - это сильное основание и нуклеофил.

IV = $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$;

V = $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$

c)

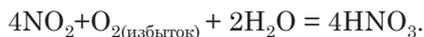
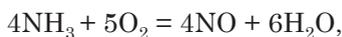
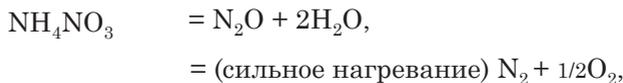
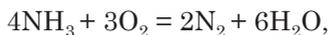
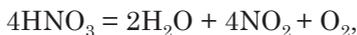


e) Действием сильного основания.



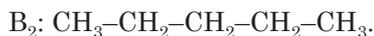
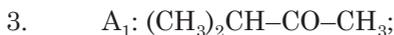
15. Описана химия азота (X – азот, Y – кислород, A – NH_3 , B – HNO_3).

Уравнения приведенных реакций:

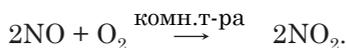


16. Условие задачи представляет собой справочное пособие по присоединению-отщеплению воды. А – этанол, В – бутанол-1 или 2-метилпропанол-1.

17. 1. А – вторичный спирт; В – альдегид (γ -кетогальдегид).
2. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ — 3-метилбутанол-2 (А);

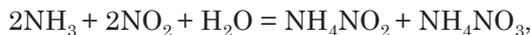


18. Довольно распространенный прием в олимпиадных задачах – очевидная реакция, которая в реальных условиях идет только в присутствии следов воды. Пример – реакции аммиака и хлороводорода, водорода с кислородом и т.д. Поэтому в качестве ключа мы используем свойства газа Д, который явный азот, судя по реакциям с водородом и кислородом. В результате получим:

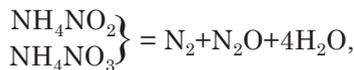


А все остальное:

А – NH_3 , Б – NO_2 , В и Г – NH_4NO_2 и NH_4NO_3 ,



Д, Е – N₂, N₂O:



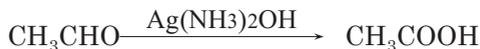
19. Задача составлена по материалам форума журнала «Химия и химик».

Ключ к решению – конечно же, газ, вступающий в реакцию с солью ртути и образующий исходное вещество с молекулярной массой 226. Вычитаем атомную массу ртути и получаем 24 = 2 атома углерода. Следовательно, соединение А – ацетиленид (ацетилрид) ртути (II).

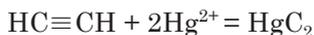
Вспоминаем реакцию Кучерова, которая здесь выражается не в виде вода + ацетилен + катализатор (соль ртути), а в виде уже готового соединения, включающего и ион ртути, и ацетилен – осталось только добавить кислоту:



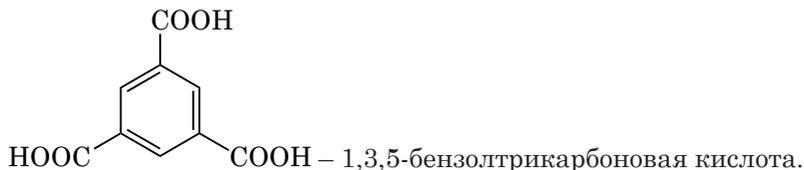
Серебряное зеркало – с ацетальдегидом:



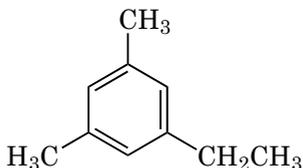
реакция ацетилена с солями ртути, описанная в условии:



20. Соотношение атомов углерода и водорода показывает, что в структурах имеется бензольное кольцо. А упомянутая в условии реакция окисления В в Е является ключевым химическим свойством – образование бензойных кислот при окислении углеводородных и всех прочих хвостов, начинающихся с углерода, бензольного кольца. Следующая реакция дает нам структуру этой кислоты Е: если натриевая соль содержит неразличимые атомы водорода, то кислота Е – трехосновная:

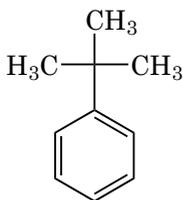


Тогда соединение В – это

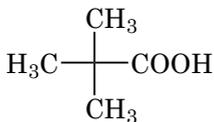


Что же такое соединение А? Вариант 1,3,5-замещенных бензолов только один, и это В. С монозамещенными и дизамещенными бензолами не проходит: бензоат натрия (соль одноосновной бензойной кислоты) содержит 3 типа атомов водорода (в орто-, мета- и пара- положениях).

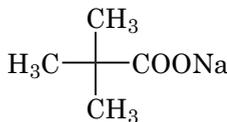
Следовательно, кислота С, образующаяся при жестком окислении А, не содержит в своем составе бензольного кольца. Рассмотрим простейшие карбоновые кислоты, соли которых содержат единственный тип атомов водорода – муравьиную, уксусную и триметилуксусную. Например, если соединение С – триметилуксусная кислота, то А, С и D это:



А



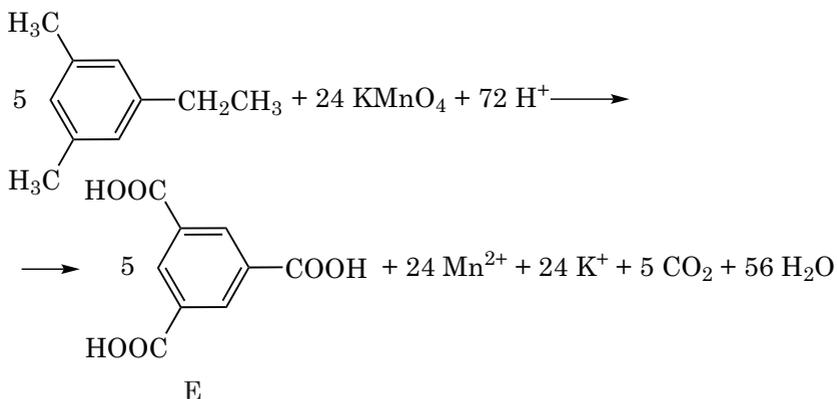
С



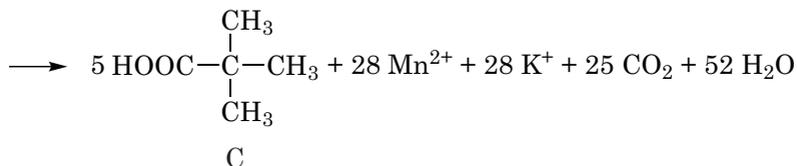
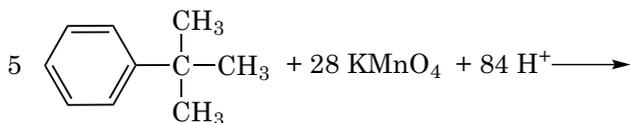
D

Возможны также другие решения. Например С – уксусная кислота, D – ацетат натрия, А – 2,4,6,8-декатетраен.

в. Коэффициенты в уравнениях подбираются методом электронно-ионного баланса:

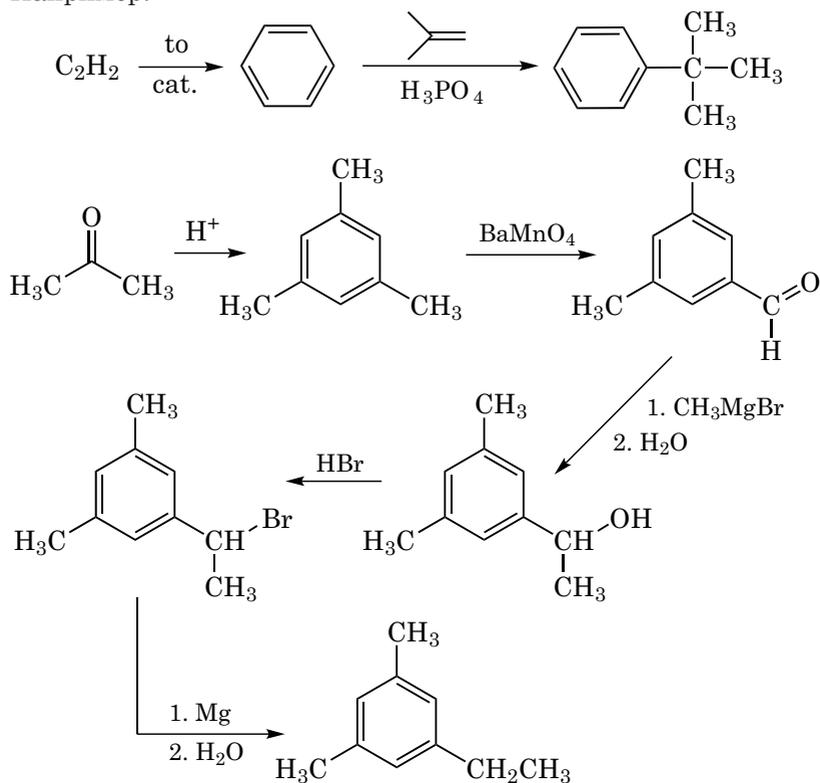


E



с. Методов синтеза существует много. Принимается любой разумный (неразумным считается, например, синтез 1,3-диметил-5-этилбензола тримеризацией пропина и 1-бутина: молекулы не умеют сочетаться как хочется решателю, здесь правит статистика).

Например:



21. Судя по отношению А и Б к бромной воде и раствору KMnO_4 , они являются производными ароматического углеводорода.

Способность к реакции с 1 экв. щелочи означает скорее всего наличие кислотной функции SO_3H , производных от этой функции либо фенольной группы.

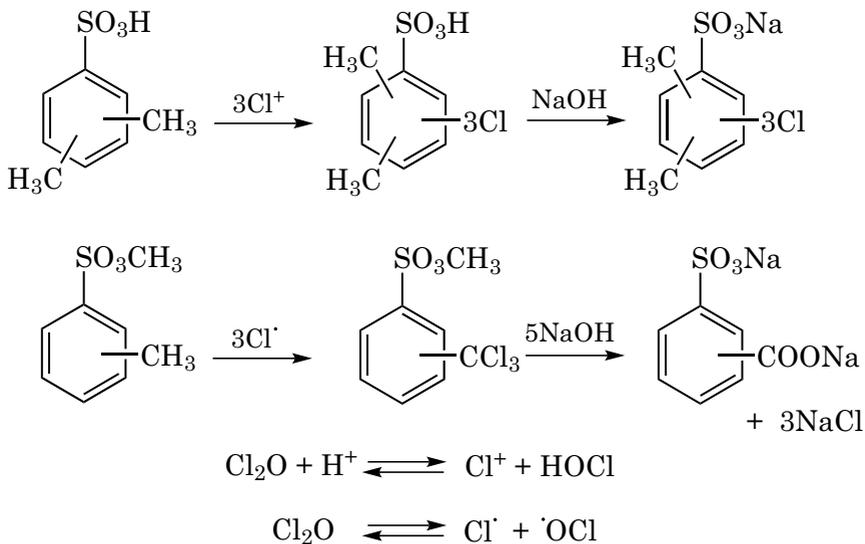
Продукты В и Г, очевидно, хлорпроизводные от А и Б.

Чувствительность скорости реакции к свету и иоду – свидетельства радикального характера реакции замещения. Радикальное замещение возможно для алкилпроизводных ароматических углеводородов. Тот факт, что замещается лишь 3 атома водорода, свидетельствует о том, что с ароматическим кольцом связана лишь одна метильная группа. Вторая может входить в состав SO_3CH_3 .

Другая возможность замещения атомов водорода – электрофильное замещение. Этот процесс должен идти при отсутствии радикалов, но в присутствии сильных электрофилов. Такие частицы могут получаться при протонировании Cl_2O сильной кислотой, например, группой SO_3H . С этим согласуется и число атомов хлора, входящих в ядро – это возможно, когда группа SO_3H свободна, а в ядре присутствуют еще два заместителя CH_3 .

Действительно, если Г – трихлорметильное производное, оно способно реагировать с 5 моль щелочи (гидролиз до карбоксильной группы).

Относительное расположение заместителей в кольце может быть различным:



22. Понятно, что ключ к решению – осадок Г, образующийся при пропуске В в водный нитрат серебра и растворяющийся в аммиаке. Давайте предположим, что это хлорид серебра. Тогда газ В – хлороводород.

Его образуется 3 моль на 1 моль исходного А (было 300 г, или 2 моль А; газа получилось $300 - 80 = 220$ г, или $110 = 3 \cdot 36,5$ г/моль), т. е. в соединении А – как минимум 3 атома водорода и 3 атома хлора.

Дальше: что такое соединение Б. Моль Б = $149,5 - 3 \cdot 36,5 = 40$. Это не кальций, так как металл не может образоваться с выделением хлороводорода, следовательно, Б не является простым веществом. Тогда что это? Ничего, кроме SiC, тем более что под определение «технически важный материал» карбид кремния замечательно подходит.

Становится понятным природа соединения Д, которое «не растворяется в большинстве минеральных кислот». Молекулярная масса: $149,5 \cdot 4/10 = 60$. Разность молекулярных масс Д и Б равна 20. Это свидетельствует, что Д не является двойным оксидом ($20/16 = 1,25$), таким образом, Д – оксид, не обладающий основными свойствами, ЭО_x. Единственное решение: Э = Si, x = 2. Это оксид кремния. В «меньшинство» минеральных кислот в нашем случае попала плавиковая.

Из всего вышеперечисленного следует, что брутто-формула А – CH_3SiCl_3 .

Таким образом, перечисленные вещества:

А: метилтрихлорсилан – CH_3SiCl_3 .

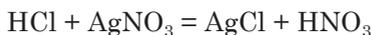
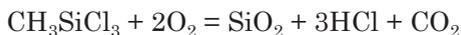
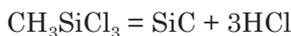
Б: карбид кремния SiC.

В: хлороводород.

Г: хлорид серебра.

Д: оксид кремния

Реакции:



Формулы изомеров соединения А:



23. 1) $M_A = 29 \cdot 2,16 = 62,6$ (г/моль).

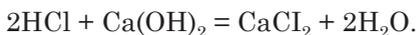
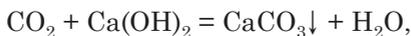
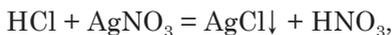
Выпадение осадков с склянок 1 и 2 говорит о том, что при сгорании А образовались оксид углерода (IV) и галогеноводород. Т. е. $A = \text{C}_x\text{H}_y\text{Hal}_n\text{O}_p$.

Из галогенов подходит только хлор, причем $n = 1$.

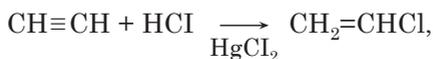
Значит, $M_{C_xH_yO_p} = 62,6 - 35,5 = 27,1$.

Единственная возможность: $x = 2$, $y = 3$, $p = 0$.

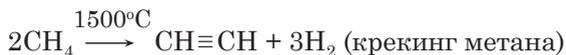
$A = C_2H_3Cl$, винилхлорид (хлорэтен):



2) Б – ацетилен. В – этилен.



Преимущества: исключается использование соединений ртути; этилен дешевле ацетилена (для получения ацетилена требуется много энергии).



Метан или пропускают с высокой скоростью через вольтову дугу (электрокрекинг) или часть метана сжигают для получения высокой температуры; в обоих случаях продукты реакции быстро охлаждаются водой.

Этилен выделяют из продуктов высокотемпературного крекинга (около $700^\circ C$) бензиновых фракций нефти или получают пиролизом этана (температура $800 - 900^\circ C$).

4) Поливинилхлорид: $(C_2H_3Cl)_n$

Полимеризацию проводят в условиях радикальной реакции:



Обрыв цепи происходит либо за счет димеризации радикалов, либо за счет переноса атома водорода. Образующийся полимер не является структурно-регулярным, поскольку полимеризация происходит не только по типу «голова к хвосту»; таким образом, его строение нельзя выразить формулой $-(CH_2-CHCl-)_n$.

Поливинилхлорид – один из самых распространенных сегодня полимеров. Без пластификаторов – это твердый пластик, применяемый

для изготовления труб и т.п. С добавлением пластификаторов из полихлорвинила готовят пленки, искусственную кожу.

5) Это хлороводород. Присоединение к ацетилену происходит в присутствии катализатора. Причина: электронное облако двух π -связей в молекуле ацетилена имеет высокую – цилиндрическую – симметрию, нарушение которой требует дополнительных энергетических затрат. Дипольный момент обеих молекул почти полностью обусловлен полярностью связи $C-Cl$ ($-I$ эффект, притягивает электроны):

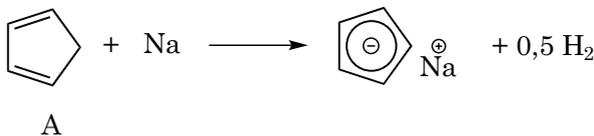
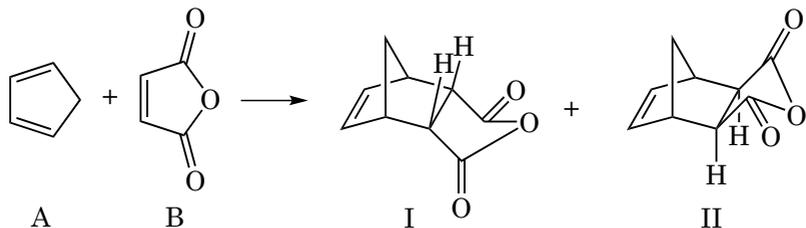


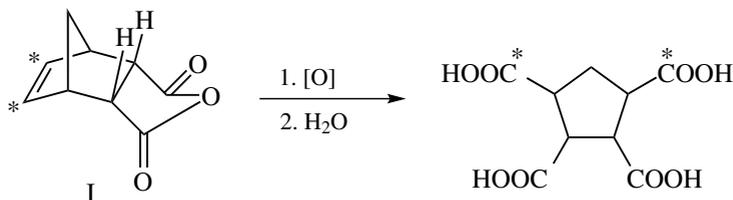
В хлорэтене p -орбиталь атома хлора находится в сопряжении с соседней π -связью, в результате которого хлор проявляет $+M$ эффект (отталкивает электроны) (а не только $-I$, как в хлорэтаноле):



По абсолютной величине $-I$ эффект хлора больше, чем $+M$ эффект, поэтому в целом атом хлора в хлорэтене несет некоторый отрицательный заряд, но меньший, чем в хлорэтаноле. Длина связи $C-Cl$ в хлорэтене за счет дополнительного взаимодействия p -орбиталей несколько уменьшается. В итоге дипольный момент хлорэтана оказывается меньше, чем дипольный момент хлорэтанола.

24. Ключ к решению не самый очевидный (для школьного отличника). Но любой хоть немного знакомый с ароматичностью олимпиадник сразу определит, что вещество А является C_5H_6 -кислотой, и узнает в А циклопентадиен, а в продукте его реакции с натрием – циклопентадиенилнатрий:





Так как из С в результате окисления получается циклопентан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота ($C_9H_{10}O_8$) и С является продуктом присоединения А к В, то соединение А является C_5 -углеводородом, у которого, исходя из условия, имеются две двойные связи (реакция с бромом).

Из всего этого следует, что А – цикlopентадиен-1,3. Причина его высокой кислотности заключается в том, что в результате диссоциации образуется устойчивый карбанион с ароматической структурой, так как на циклически сопряженных π -орбиталях находится шесть электронов, что согласуется с правилом Хюккеля. Соединения В и С имеют по одной двойной $C=C$ -связи и являются либо кислотами, либо ангидридами кислот. Состав соединения В говорит о том, что это малеиновый ангидрид. Соединение С имеет бикарбоцикл с $C=C$ -связью, озон разрывает один из циклов с образованием двух карбоксильных групп, а второй цикл сохраняется.

Малеиновый ангидрид реагирует с цикlopентадиеном по реакции Дильса-Альдера с образованием ангидрида *эндо-цис-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты* (эндиковый ангидрид) (I). Геометрическим изомером соединения С является ангидрид *экзо-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты* (II).

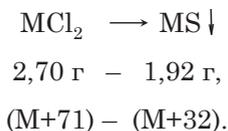
Единственная альтернатива предложенной структуре А – замещенный ацетилен; но соединение А не может быть терминальным алкином, так как такие алкены реагируют с малеиновым ангидридом только в жестких условиях и с образованием совсем других продуктов.

1.5. Расчет как ключевой фактор в решении качественных задач.

Расчетный ключ, заданный в условии, может (после проведения вычислений) определить всю логику решения задачи на установление формулы неизвестного вещества. Т.е. качественная задача, решаемая при помощи элементарного расчета, от этого не становится менее качественной...

Пример 1. При приливании раствора, содержащего 1,02 г соли сероводородной кислоты, к раствору, содержащему 2,7 г хлорида двухвалентного металла, выпало 1,92 г осадка. Какие соли взяты для проведения реакции, если они прореагировали полностью?

Решение. Ключик в том, что *масса осадка не превышает массу одного из реагентов*, следовательно, в осадок выпало одно вещество: либо хлорид, либо сульфид. Для всех металлов, хлориды которых нерастворимы, сульфиды тоже нерастворимы. В то же время не существует растворимый сульфид, соответствующий нерастворимому хлориду, из чего следует, что в осадок выпал сульфид того двухвалентного металла, который входил до реакции в состав хлорида. Обозначим молекулярную массу этого металла через M , тогда



Отсюда $(M + 32) \cdot 2,70 = (M + 71) \cdot 1,92$; $M = 64$ (медь).

Количество хлорида меди: $2,70/1,35 = 0,02$ моль, равно количеству неизвестной соли сероводородной кислоты, молярная масса этой соли $M=1,02/0,02 = 51$ г/моль; это может быть только бисульфид аммония NH_4HS :



Пример 2. К раствору соли серебра (раствор 1) прибавили: а) нитрат бария, произошла реакция, выпал осадок 2, содержащий 46,2% бария; б) небольшой объем раствора щелочи, осадка нет; в) воду, выпал белый осадок 3, содержащий 57,4% серебра. Объясните результаты эксперимента и определите качественный состав раствора 1.

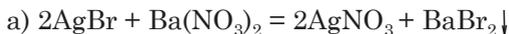
Решение: Бросается в глаза необычность свойств раствора 1, ведь щелочь + соль $\text{Ag}^+ =$ всегда осадок Ag_2O ; а при разбавлении водой осадок дают только аммиакаты галогенидов серебра.

Используем количественные данные, которые, на первый взгляд, не монтируются в сложившуюся систему стандартно-химического мировоззрения. Подсчитаем относительную молекулярную массу кислотного остатка А осадка 2:

На 46,2% Ba^{2+} приходится 53,8% A^{2-} ,

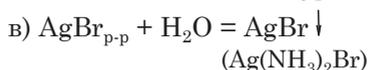
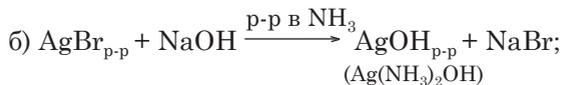
на 137 г Ba^{2+} приходится x г A^{2-} ; откуда $x = 160$.

Никуда не деться от того факта, что $A = 2Br^-$, т. е. соль – $BaBr_2$ (растворима в воде, однако здесь почему-то выпадает в осадок):



57,4% Ag^+ в осадке 3 указывают на состав $AgBr$. Необходимо сложить 2+2 и дойти до понимания, что необычность свойств солей, выпадающих в осадок, говорит о том, что **растворитель – это не вода**. Но ведь в условии и не сказано, что раствор водный!

$AgBr$ растворим, что указывает на аммиак, а $BaBr_2$ – наоборот, получается, в аммиаке нерастворим. Поскольку говорится о растворе, то жидкий аммиак. Все, что известно о свойствах аммиачных комплексов серебра, объясняет приведенные в условии сведения:

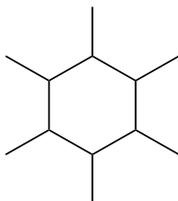


т. е. раствор 1 - это раствор $AgBr$ в жидком аммиаке.

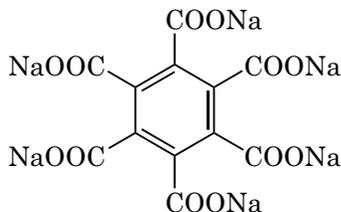
Почему эта задача отнесена к качественным? Потому, что в результате прямых вычислений «в лоб» получается абсурд. Необходимо приложить химическую логику и некоторое количество (школьных – ведь все знают про растворение солей и оксида серебра в аммиаке) знаний по химии.

Пример 3. Некоторый оксид углерода получают в чистом виде кипячением графита с концентрированной азотной кислотой. Этот оксид при кипячении с раствором гидроксида натрия, а когда вода из раствора выпарилась – нагревании твердого остатка образует бензол; причем количество углерода в бензоле равно половине количества углерода в оксиде. Нарисуйте графическую формулу оксида углерода, напишите уравнения упомянутых реакций.

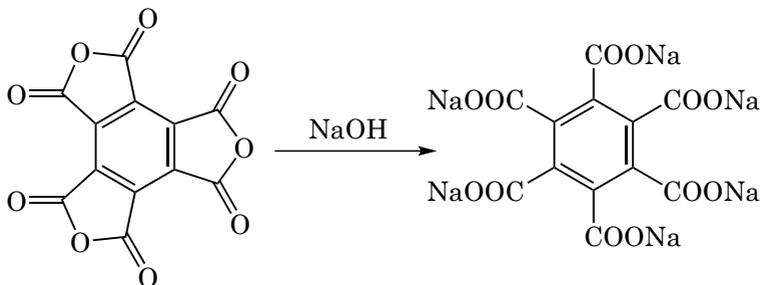
Решение: Очевидно, что при нагревании со щелочью происходит гидролиз с последующим декарбоксилированием, т.е. углеродный скелет оксида:



а декарбоксилировалась натриевая соль бензолгексакарбоновой (меллитовой) кислоты:



которая получилась со щелочью не из самой кислоты (водорода с оксиде углерода нет), а из ангидрида гидролизом:



Брутто-формула упомянутого оксида углерода – $C_{12}O_9$.

Задачи

1. Навеска меди массой 0,635 г полностью растворяется в растворе кислоты с выделением 0,224 л (н.у.) водорода. Напишите уравнение этой реакции.
2. Некоторый металл массой 6 г сожгли в кислороде, в результате чего была получена смесь двух веществ массой 10 г. Эта смесь полностью растворяется в воде. При упаривании такого раствора выделяется газ, применяемый в медицине, а в твердом остатке обнаруживается только одно вещество. Определите, какой металл был взят для сжигания.
3. Эквимольную смесь двух галогенидов рубидия массой 4,51 г обработали избытком нитрата серебра. При этом образовался осадок массой 2,87 г. Определить, какие галогениды присутствовали в смеси.

4. Металл X может реагировать с кислородом, образуя два различных соединения А и Б. Оба соединения хорошо реагируют с водой с образованием одного и того же гидроксида В. Содержание элемента X в гидроксиде В составляет $79,5 \pm 1,0\%$ по массе. Определите, что представляет собой элемент X, приведите химические формулы соединений А, Б и В и напишите уравнения реакций.

5. При растворении смеси металла и его оксида с молярным соотношением X:1 в избытке соляной кислоты выделяется газ I, а того же количества смеси с соотношением 1:X – газ II, причем объемы газов одинаковы, а раствор получается в обоих случаях один и тот же. Определите, какой это может быть металл, если известно, что при электролизе полученного раствора выделяются и газ I, и газ II.

6. При освещении ярким солнечным светом раствора органического вещества А оно превращается в соединение Б того же состава, что и А, но отличающееся от него по свойствам. При нагревании А легко переходит в соединение В, которое не изменяется под действием солнечного света. Соединения А, Б и В реагируют с гидроксидом лития. При этом А и В дают одно и то же соединение Г, а Б дает соединение Д того же состава, что и Г, но обладающее иными свойствами. Вещества А, Б, В, Г и Д присоединяют бром, причем А, Б и В реагируют с вдвое меньшим мольным количеством брома, чем гидроксида лития. При нагревании некоторого количества соединения А с подкисленным раствором перманганата калия выделяется газ Е, реагирующий с баритовой водой с образованием осадка.

Объем этого газа при нормальных условиях в 22,4 раза больше объема 0,25 М раствора брома и во столько же раз больше объема 0,5 М раствора гидроксида лития.

О каких соединениях (А–Е) идет речь в задаче? Как получается в промышленности вещество А, и какое применение оно находит? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.

7. Кислота разлагается при нагревании, превращаясь в смесь двух простых газов в объемном отношении 1:3. Соль этой кислоты превращается в смесь этих же газов в объемном отношении 1:1. Назовите кислоту и ее соль

8. Кристаллогидрат соли металла массой 8,22 г с общей формулой $MSO_4 \cdot 7H_2O$ был растворен в 50 мл воды. Измеренная через некоторое время массовая доля вещества в растворе оказалась равной 8,51%. Определите, о каком металле идет речь.

9. Даны три газообразных углеводорода А, Б, В. Б можно получить из В, а А из Б. Углеводород А при облучении медленно вступает в реакцию с бромом, но не обесцвечивает раствора перманганата калия, в то время как Б и В обесцвечивают как бромную воду, так и раствор перманганата калия. Объем продуктов сгорания А при н.у. в 2 раза больше объема сгоревшего углеводорода. Вещество В используется для получения синтетического каучука и уксусной кислоты.

Что это за углеводороды? Напишите уравнения указанных реакций. Как в промышленности используется углеводород Б?

10. Неизвестная соль X при нагревании до 250°C разлагается, образуя ряд газообразных при этой температуре продуктов А, Б, В и Г, каждого по 1 моль на моль X. Как растворение в воде, так и приведение смеси к нормальным условиям дает соль Д, и остается неизменным газ Б, переходящий при сжигании в газ В. Газ Б можно получить при нагревании В с углем. При 20°C раствором щелочи поглощаются как газ В, так и жидкость Г. Как смесь, полученная при нагревании X, так и вещества X и Д дают осадки с известковой водой. О каких веществах идет речь? Написать уравнения всех приведенных реакций.

11. При разложении 0,2 моль некоторой соли получается вода и 8,96 л смеси трех газов. После сушки газы пропускают через раствор щелочи, при этом масса раствора увеличивается на 7,1 г, а объем газов уменьшается на четверть. Через оставшиеся газы пропускают искровой электрический разряд, затем растворяют в воде; образовалась смесь двух кислот массой 11 г и мольным соотношением 1:1.

Определите неизвестную соль (считать, что все реакции происходят количественно).

12. Газ А имеет плотность в 3 раза больше, чем воздух. При взаимодействии с водой газа А на холоду и в темноте получается только кислота Б, которая на свету способна превращаться в две кислоты – В и Г. Если растворить в воде газ А, пропущенный предварительно через раскаленную стеклянную трубку, получается тоже две кислоты – Б и В. При взаимодействии одного из продуктов термического разложения газа А с раствором щелочи в зависимости от условий получают соли кислот: либо Б и В, либо В и Г.

Укажите перечисленные вещества и напишите уравнения реакций, если известно, что одна из солей кислоты Г содержит 31,8% калия и 39,2% кислорода.

13. При пропускании паров легколетучей жидкости А над 2,7 г нагретого порошкообразного алюминия происходит их полное поглощение, и масса образца возрастает до 5 г. Внесение полученной твердой массы в избыток водного раствора щелочи приводит к образованию прозрачного раствора и выделению 1,344 л газа В.

В другом опыте, проведенном с теми же количествами исходных веществ, твердая масса была внесена в избыток соляной кислоты. При этом также образовался прозрачный раствор и выделилось 2,688 л газа С. Если газ С смешать с парами жидкости А в объемном отношении 4:1 и пропустить полученную газовую смесь при нагревании над мелкоизмельченной металлической медью, то образуется газовая смесь D. Все объемы газов приведены к нормальным условиям.

1. Установите формулу вещества А.
2. Напишите уравнения проведенных реакций.
3. Установите объемный (в процентах) состав газов В, С, D.

14. Газообразное вещество А может быть окислено а соединение Б. При нагревании Б с 40%-й серной кислотой отгоняется смесь двух легкокипящих жидкостей В и Г, в которой преобладает Г. Число атомов углерода в молекулах веществ А, Б, В и Г одинаково.

В присутствии небольших количеств бензолсульфокислоты и при нагревании на водяной бане Б реагирует с В в молярном соотношении 1 : 1 с образованием соединения Д. В тех же условиях Б и Г, также вступая в реакцию в соотношении 1 : 1, дают вещество Е.

Д при 40 °С постепенно обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия; Е реагирует аналогично, но с большей скоростью.

В присутствии щелочи ни Д, ни Е при 40 °С раствор перманганата калия не обесцвечивают. При сгорании 23,2 мг Д в кислороде образуется 52,8 мг CO_2 и 21,6 мг воды.

Определить вещества А, Б, В, Г, Д, Е и привести схемы всех упомянутых реакций.

15. При бромировании на свету неизвестного предельного углеводорода может образоваться максимум 15 дибромпроизводных, содержащих атомы брома при неэквивалентных атомах углерода, однако основным продуктом реакции из пятнадцати упомянутых является лишь один дибромид А. Взаимодействие с цинком 20,0 г дибромид А приводит к образованию ациклического углеводорода и 17,5 г бромида цинка.

Установите структуру исходного углеводорода. Запишите уравнения описанных в задаче реакций.

16. Углерод А содержит 92,26% углерода по массе. Взаимодействие А с избытком сухого бромоводорода в открытом сосуде ведет к быстрому образованию продукта Б, содержащего 43,18% брома по массе. Реакция между А и концентрированным водным раствором HBr протекает при перемешивании двух жидкостей значительно медленнее и приводит к соединению В в качестве основного продукта. Оба вещества, Б и В, способны реагировать с горячим водным раствором перманганата калия. При подкислении водных растворов продуктов реакции, полученных из Б и В при использовании избытка перманганата калия, в обоих случаях образуются бесцветные кристаллические вещества, не содержащие галогена, соответственно, ББ и ВВ. Один грамм ББ способен нацело прореагировать с 73,4 мл 0,1 М раствора щелочи, а один грамм ВВ – с 81,9 мл того же раствора.

1. Определите молекулярную формулу вещества А и его строение.

2. Запишите формулы продуктов ББ и ВВ.

3. Укажите строение веществ Б и В.

4. Запишите схемы описанных в задаче реакций.

5. Поясните схемы образования Б и В из углеводорода А.

17. Один из изомерных нананов при фотохимическом хлорировании образует только два моногалогенпроизводных. Нагревание полученной смеси с 35%-ным спиртовым раствором KOH дает продукты, способные обесцвечивать как подкисленный раствор KMnO_4 , так и бромную воду, а после каталитического гидрирования в условиях, исключаящих изомеризацию (например, $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu(II)}$) дают набор продуктов, основным из которых является исходное вещество. Установите структурную формулу изомера нанана и назовите его.

18. При осторожном нагревании твердого органического соединения Х выделили летучий продукт Y, плотность паров которого $\sim 3,5$ по воздуху. Вещество Y массой 1,25 г способно полностью прореагировать с 2 г брома. Вещество X может быть легко получено из Y, но оно не обесцвечивает бромную воду. Определить строение веществ X и Y, если известно, что вещество Y может быть обратимо гидролизано, а одним из продуктов озонирования Y является эфир 2-оксoproпановой кислоты.

19. При осторожном действии воды на бинарное соединение А, образованное двумя неметаллами, получается высший оксид Б (белое кристаллическое вещество) и летучее водородное соединение В. Действие на А избытка воды приводит к В и Г. Окисление А кислородом дает Б и газ Д, имеющий плотность вдвое большую, чем кислород. Д

реагирует с В в объемном соотношении 1:2, образуя воду и простое вещество Е, которое также может быть получено при осторожном окислении В. Назовите все упомянутые вещества и приведите уравнения химических реакций.

20. Некоторый газ А, являющийся простым веществом, реагирует с водородом в присутствии катализатора, образуя вещество Б, которое можно в несколько стадий превратить в бесцветную жидкость В, обладающую кислотными свойствами. При взаимодействии Б с В образуется белое твердое вещество Г, разлагающееся при умеренном (~150°C) нагревании с выделением газа Д. Газ Д реагирует с продуктом взаимодействия Б и металлического натрия (Е), образуя при этом соль Ж, хорошо растворимую в воде и содержащую 64,6% азота. О каких веществах идет речь? Напишите уравнения соответствующих реакций.

21. Вещество А реагирует с водой с выделением газа I и образованием раствора вещества II. Если вещество А добавлять небольшими порциями к соляной кислоте, то его растворение происходит без выделения газа. При прокаливании вещества II (1 моль) выделяется вода (0,5 моль) и образуется вещество III. Нагревание вещества III с простым газообразным веществом IV приводит к образованию смеси веществ II и V. При электролизе вещества II (расплав, диафрагменный метод) током силой 2А в течение 1 часа на катоде выделяется 0,52 г металла VI (выход по току количественный). Исходное вещество А можно получить при нагревании металла VI с простым газообразным веществом VII, а газ I – при взаимодействии веществ IV и VII. Что могут представлять собой вещества А, I–VII? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций. Какие устойчивые соединения, имеющие тот же качественный состав, что и вещество I, Вы знаете?

22. При прокаливании соли 1 выделяется газ 2 и образуется вещество 3. Обработка вещества 3 концентрированной серной кислотой при нагревании приводит к образованию смеси газов 4 и 5, а также соли 6. Если водный раствор соли 1 подвергнуть электролизу, то на аноде выделяется втрое больший объем газов, чем на катоде, и в растворе остается только одно вещество 7. Если газы, выделившиеся на катоде и на аноде, смешать и пропустить через раствор вещества 7, то суммарный объем газовой смеси уменьшается вдвое, а в растворе образуется соль 8. Газ, остающийся после пропускания через раствор вещества 7, при сжигании даёт только одно вещество 9. При нагревании исходной соли 1 с веществом 7 выделяется газ 2 и образуется вещество 8, которое при действии на него разбавленной серной кислоты дает

газ 5. При этом в растворе остается только соль 6. (Количества веществ указаны в предположении о полноте и однозначности протекания реакций в соответствии с уравнениями реакций). Установлено также, что содержание металла в солях 1 и 8 отличается в 1,217 раза.

Напишите формулы всех упомянутых веществ и уравнения приведенных в условии задачи реакций.

23. При сжигании 1,06 г жидкого органического вещества X (выделяющегося при коксовании угля) было получено 0,90 г воды и 3,52 г диоксида углерода. Плотность паров вещества X в 3,79 раз выше плотности азота.

При окислении вещества X горячей смесью CrO_3 и H_2SO_4 образовалось кристаллическое вещество А, растворимое в водных растворах NaOH или NaHCO_3 . При нагревании соединение А отщепляет воду и переходит в вещество Б. Б конденсируется с фенолом в присутствии H_2SO_4 или ZnCl_2 . Продукт конденсации Y представляет собой распространенный кислотно-основной индикатор.

Как А, так и Б взаимодействуют при нагревании с избытком бутанола-1 (в присутствии нескольких капель концентрированной H_2SO_4) с образованием одного и того же жидкого продукта В.

Считая, что атом углерода образует четыре связи, можно **формально** изобразить две различные формулы для вещества X. Ни одна из этих формул не соответствует строению X, поскольку до сих пор эти два гипотетических изомера не были получены.

Хайман и Витбаут в 1941 году провели озонирование вещества X в хлороформном растворе. После гидролиза озонидов водный слой содержал три различных органических вещества в молярном отношении Г:Д:Е = 3:2:1. При мягком окислении два из них образуют новые соединения Ж и З, а третье не изменяется, однако сильные окислители, например, H_2O_2 , окисляют его до распространенного жидкого вещества И, имеющего характерный резкий запах.

Навеску 0,288 г чистого безводного вещества Ж растворили в 1 М водном растворе H_2SO_4 и затем оттитровали 0,05 М раствором KMnO_4 . Израсходованный объем раствора KMnO_4 составил 25,6 мл.

Вопросы:

- 1) Напишите суммарную формулу вещества X.
- 2) На основании условия задачи напишите уравнения реакций получения веществ А, Б и В.
- 3) Приведите реакцию синтеза вещества Y и его название.
- 4) Изобразите две формальные структурные формулы соединения X, а также более правильную структурную формулу, согласующуюся с современными представлениями.

5) Напишите уравнение реакции озонирования, которое объясняло бы, почему молярное отношение продуктов Г, Д и Е равно 3:2:1.

6) Напишите уравнения реакций получения Ж, З и И.

7) Приведите две формальные структуры и более правильную современную структуру другого жидкого вещества, которое является производным Х и также входит в состав коксовых газов. С именем какого известного химика связана формула этого вещества? Какие продукты образуются при его озонировании?

8) Подпишите под формулами веществ Х, У, А–И в уравнениях реакций их названия.

24. Некоторый углеводород при взаимодействии с хлором может давать дихлорид либо тетрахлорид. Отношение молекулярных масс дихлорида и тетрахлорида равно 0,637. Какие возможные структуры может иметь исходный углеводород? Какие вещества могут быть получены при действии на исходный углеводород и продукты его хлорирования раствора перманганата калия?

25. Три вещества А, Б и В являются изомерами. Все они реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, давая соответственно вещества Г, Д, Е и во всех трех случаях желтоватый осадок, содержащий 57,5% серебра. При окислении в мягких условиях Г, Д и Е образуют соединения Ж, З, И, причем Ж и З, в отличие от И, вступают в реакцию серебряного зеркала с образованием веществ, дающих при прокаливании со щелочью один и тот же продукт – изобутан. Предложите структуру веществ, упомянутых в задаче, и напишите уравнения соответствующих реакций.

26. Вещества А и Б относятся к одному классу природных органических соединений. При обработке вещества А хлорангидридом трифторуксусной кислоты получается вещество В, которое, в свою очередь, реагируя с пентахлоридом фосфора, превращается в вещество Г.

Вещество Б при взаимодействии с метанолом образует Д.

Продуктом реакции Г и Д будет вещество Е, превращающееся в результате взаимодействия с разбавленной щелочью в Ж.

Вещества А, Б и Ж могут реагировать с соляной кислотой, щелочью, азотистой кислотой. Известно, что молекула Ж содержит в 2,5 раза, а молекула Б – в 2 раза больше атомов кислорода, чем молекула А. Количество атомов углерода в молекуле Ж равно 6, что равно сумме атомов углерода в А и Б.

В зависимости от кислотности среды вещество Ж (так же, как А и Б) может существовать в трех формах – положительно-, отрицательно-заряженных, нейтральной.

1) Предложите структуры веществ А–Ж и напишите уравнения упомянутых реакций.

2) На примере вещества А покажите, какие продукты образуются при взаимодействии А, Б и Ж с соляной кислотой, щелочью, азотистой кислотой.

3) Укажите, в какой среде (кислой, щелочной, нейтральной) молекула вещества Ж будет в целом электронейтральна.

27. Исследователь прокаливал эквимольярные количества цинковых солей (А и Б) двух кислот. Оба остатка после прокалывания состояли из белого вещества, которое известно под названием философской шерсти и используется для приготовления цинковых белил. В обоих случаях при прокаливании выделялись бурые пары. При охлаждении до комнатной температуры пары сгущались в бурюю жидкость, при охлаждении смесью льда с солью они затвердевали, однако, при этом продукт разложения А образовывал бесцветные, а продукт разложения Б бурые кристаллы. В обоих случаях бурые пары поглощались горячим раствором едкого натра с образованием бесцветных растворов, а над щелочью собирался бесцветный газ, поддерживающий горение. Прирост массы раствора щелочи составлял при поглощении паров $49 \pm 1\%$ от массы прокалываемой соли. После нейтрализации щелочных растворов азотной кислотой к ним был добавлен раствор нитрата серебра. В обоих случаях выпал желтоватый осадок.

Определите соли А и Б. Какие процессы наблюдал исследователь? В каком случае после добавления раствора нитрата серебра выпало больше осадка? Как называется процесс происходивший в обоих случаях при поглощении бурых паров щелочью?

28. При нагревании 16,85 г ярко-красного вещества А с 2,23 г порошка железа при 1000 К образовался твердый остаток Б и выделилось 3,04 л паров некоторого вещества Е (1000 К; 101,3 кПа). Длительное плавление остатка Б с 21,63 г персульфата калия ($K_2S_2O_8$) при 650 К дало 2,51 л В (650 К; 101,3 кПа) и 23,54 г твердого остатка Г, водный раствор которого темнеет при добавлении иодида калия. Смесью В частично поглощается водным раствором аммиака с образованием темного осадка. При добавлении к фильтрату Д концентрированной азотной кислоты появился бурый газ и темные кристаллы. Известно, что вещество А способно при нагревании изменять свой цвет на желтый. Определите состав веществ А, Б, В, Г, Д, Е. Напишите уравнения протекающих реакций. Объясните происходящие изменения и подтвердите ответ расчетом.

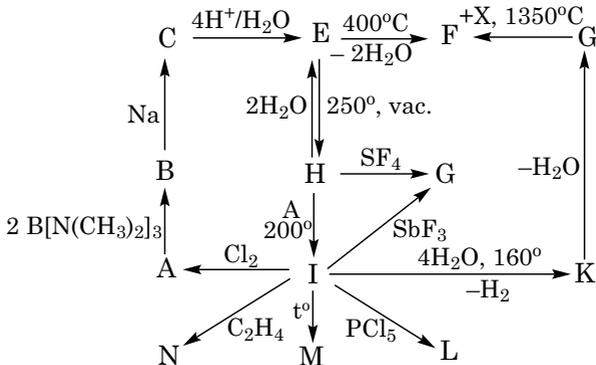
29. Шесть таблеток белого вещества общей массы 9,4 г растворили в воде и добавили порошок оксида марганца(IV). При этом выделилось 1,12 л газа А, который после пропускания через трубку, в которой происходит тихий электрический разряд, уменьшает объем, а полученный газ В при реакции с раствором йодида калия выделяет иод, при этом объем газа не изменяется.

Оксид марганца (IV) отфильтровали и взвесили, предварительно высушив. Его вес оказался равным исходному.

К прозрачному фильтрату добавили избыток раствора гидроксида натрия. При кипячении было получено 4,48 л газа С, который при сгорании в кислороде образовал 5,4 мл воды и 2,24 л газа Х (плотность 1,25 г/л). Оставшуюся жидкость осторожно нейтрализовали и добавили избыток соляной кислоты. При этом выделилось 2,24 л газа Y, который при пропускании через избыток известковой воды образовал 10 г осадка. Газ, полученный при прокаливании этого осадка, при пропускании над раскаленным углем увеличил свой объем вдвое. Оставшийся раствор содержит только соляную кислоту и хлорид натрия, причем в количествах, соответствующих количествам добавленных реагентов. Определите формулу исходного вещества и объясните результаты проведенных опытов с приведением уравнений химических реакций.

30. Органическое соединение А состава $C_7H_{14}O_3$, нерастворимое в воде, медленно растворяется при кипячении с разбавленным раствором едкого кали с образованием раствора В. Если полученный однородный раствор В подвергать перегонке, то при температуре 87° отгоняется жидкость С, которая после выдерживания в течение суток над прокаленным поташом повышает температуру кипения до $97^\circ C$ и имеет состав C_3H_8O . Масса последнего соединения D составляет примерно 82% от массы исходного соединения А. Соединение D реагирует с бромоводородом, образуя вещество E состава C_3H_7Br , и при нагревании с концентрированной серной кислотой выделяет газ F, способный при реакции с бромоводородом образовывать соединение G, имеющее состав C_3H_7Br , но отличающееся по свойствам от вещества E. Установить строение всех названных веществ, написать уравнения происходящих реакций и объяснить описанные явления. Как можно синтезировать соединение А.

31. Расшифруйте следующую схему:



Соединение А - галогенид Х, содержащий 9,21% Х. Буквами обозначены вещества, в состав которых входит элемент Х.

Какой галоген входит в А?

Установите формулу вещества Х.

Определите все остальные соединения, обозначенные на схеме буквами.

32. Бесцветное кристаллическое вещество 1 имеет молекулярную формулу $C_9H_9NO_4$. При кипячении водного раствора вещества 1 в присутствии каталитических количеств кислоты выделяется газ с плотностью по воздуху 1,52 и образуется бесцветная жидкость 2.

Жидкость 2 не растворяется в воде, но растворяется в разбавленном растворе NaOH. При действии на полученный раствор избытка разбавленного раствора серной кислоты преимущественно выделяется газ с плотностью по воздуху 1,52 и образуется жидкость 3, не растворимая в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей.

При обработке раствора вещества 3 в диоксане 10%-ным раствором NaOH и раствором иода в растворе иодида калия выпадает желтый осадок с характерным запахом. После отделения выпавшего осадка раствор был упарен досуха и сухой остаток сплавлен с сухим гидроксидом натрия. При этом было получено единственное органическое вещество – бензол.

Определите вещества 1, 2 и 3. Напишите уравнения реакций.

33. Жидкость Х, выделенная из природного сырья, представляет собой сложную смесь многих веществ. В число этих веществ входит соединение А, являющееся основным компонентом Х, и небольшое количество оптически активного соединения В.

Из продуктов кислотного гидролиза А выделена природная кислота С, масса которой составляет примерно 95% массы А. Среди продуктов кислотного гидролиза В, наряду с той же кислотой С (ее масса около 80% от массы В), обнаружена также и фосфорная кислота. Если кислоту С длительное время нагревать с алюмосиликатным катализатором, то из продуктов превращения можно выделить две кислоты D и E, которые являются основными продуктами превращения С. При каталитическом гидрировании равных количеств кислот С, D и E происходит присоединение равных количеств водорода с образованием одной и той же кислоты F. При кипячении кислоты С с подкисленным раствором перманганата калия образуется смесь двух кислот G и H, на титрование водно-спиртового раствора 0,94 г одной из которых требуется 12,5 мл 0,8 М раствора гидроксида калия. При окислении в тех же условиях как кислота D, так и кислота E превращаются в одну и ту же кислоту I. Масса твердого остатка, образующегося при сжигании в атмосфере кислорода кальциевой соли кислоты I, составляет 10,2% от массы соли.

Вопросы:

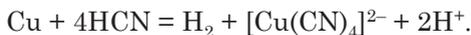
1. Установите структурные формулы соединений А–I. Подтвердите свои выводы необходимыми уравнениями реакций и расчетами.
2. Приведите тривиальные и систематические названия природных кислот С, F и I.
3. Предложите одно из возможных тривиальных названий жидкости X и систематические названия соединений А и В.
4. Объясните, почему превращение С происходит преимущественно в D и E.
5. Вещество X рекомендуется хранить в плотно закрытых склянках из темного стекла. Какие процессы могут происходить при нарушении этих рекомендаций?

Решения

1. Еще один вариант задачи, где ни из чего не следует, что мы имеем право считать растворитель водой.

Поскольку при взаимодействии 0,01 моль меди с раствором кислоты выделяется 0,01 моль водорода, образуется соединение, в котором степень окисления меди равна +2. Так как медь стоит в ряду напряжений металлов после водорода, речь не может идти об «обычных» водных растворах кислот. Однако, ряд напряжений - это для водных растворов, а в неводных растворах все может быть совсем не так. Значит, первый из возможных ответов – раствор кислоты (скажем, хлороводорода) в инертном неводном полярном растворителе (например,

ацетонитриле). Второе решение – подобрать кислоту, прочно связывающую катионы Cu^{2+} в комплексное соединение в водном растворе. Примером такой кислоты может служить цианистоводородная. Уравнение реакции растворения меди в растворе цианистоводородной кислоты



2. Задача, предполагающая знание ответа для ее решения. Кто читал неорганику всерьез, сразу распознает щелочной металл, взятый для сжигания. Логически эту задачу раскручивают от «газа, применяющегося в медицине» – кислород?

По тому, что продукты горения полностью растворимы в воде, а при горении образуются два кислородных соединения, можно предположить, что металл щелочной (из щелочноземельных можно предположить лишь Ва, так как $\text{Ba}(\text{OH})_2$ умеренно растворим в воде). Кислородные соединения могут быть оксидом и пероксидом, надпероксидом (озониды при горении не образуются).

В воде растворимы лишь оксиды и пероксиды, кроме пероксида бария. Значит продукт горения – смесь оксида (эквивалент кислорода 8) и пероксида (эквивалент кислорода 16). Если на один эквивалент перекисного кислорода приходится n эквивалентов «оксидного» кислорода, то средний эквивалент кислорода в полученной смеси равен

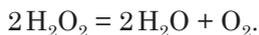
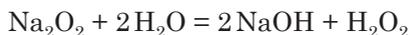
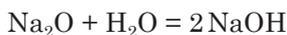
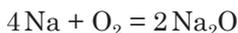
$$\frac{16 + 8n}{n + 1} \text{ (г)}.$$

По содержанию кислорода в продуктах горения средний его эквивалент равен $(40,0/60,0) \cdot \Theta_x$, где Θ_x – эквивалент металла (он может быть равен 7; 23; 39; 84,5; 133, 137/2).

Верно равенство:

$$\frac{16 + 8n}{n + 1} = 2/3 \Theta_x, \text{ отсюда } n = (24 - \Theta_x)/(\Theta_x - 12).$$

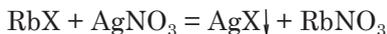
Из требования $n > 0$ следует $12 < \Theta_x < 24$, т. е. металл – натрий, $\Theta_x = 23$.



Твердый остаток после упаривания – NaOH .

3. Такая же арифметическая подсказка, как в примере 1: **масса осадка меньше массы смеси**, и это означает, что осадок образует только один из галогенидов. Значит, одна из солей, не образующих осадок – фторид рубидия RbF (AgF растворим в воде).

Пусть RbF было a моль, его масса $a \cdot (85,5 + 19)$ г, тогда другого галогенида также было a моль, и его масса $a \cdot (85,5 + x)$ г, где x – молярная масса галогенида X .



$(x + 85,5)$ г галогенида образуют $(108 + x)$ г осадка,

$a \cdot (x + 85,5)$ г галогенида образуют 2,87 г осадка,

$$a = \frac{2,87}{108 + x}$$

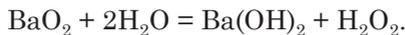
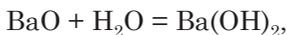
Масса смеси: $a \cdot (85,5 + x) + a \cdot (85,5 + 19) = 4,51$. Подставляя a , находим $x = 35,5$. Значит, другая соль – хлорид рубидия RbCl .

4. Общая формула гидроксидов металлов – $\text{X}(\text{OH})_n$.

Массовая доля металла в гидроксиде равна:

$$\frac{X}{X + 17n} = 0,795 \pm 0,01$$

откуда $X = (66,1 + 4,1) \cdot n$. Этому соотношению удовлетворяют два металла – Cu ($X = 63,5$, $n = 1$) и Ba ($X = 137,3$, $n = 2$), однако гидроксид меди (I) CuOH не образуется при взаимодействии оксидов меди с водой. Следовательно, элемент X – барий. При реакции бария с кислородом образуются оксид BaO (вещество А) и пероксид BaO_2 (вещество Б). Оба эти соединения реагируют с водой с образованием $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (вещество В):



Ответ: X – Ba , А – BaO , Б – BaO_2 , В – $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

5. Очевидно, что оксид либо окисляет HCl до Cl_2 , либо при растворении выделяет O_2 . Но во втором случае получается раствор хлорида металла, который при электролизе не выделяет O_2 . Следовательно, при избытке металла выделяется водород, а при избытке оксида – хлор, причем и в реакции выделения H_2 , и в реакции выделения Cl_2

количества переходящих электронов одинаковы, т.к. объемы газов равны.

Отсюда формулы оксида и полученного раствора хлорида:



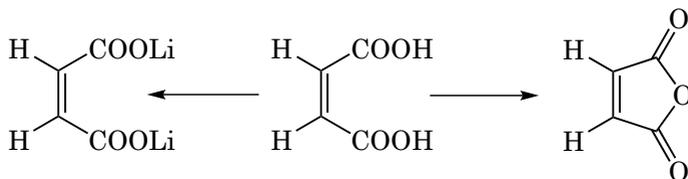
6. Сначала – предварительные рассуждения на химические темы. Соединения А–Д являются неопределенными веществами, причем А–В имеют кислый характер, А и Б – изомеры, причем лишь один из изомеров (А) при нагревании превращается в новое вещество тоже кислого характера. Возможно, что А и Б являются неопределенными кислотами *цис-транс* строения, но превращение А–В исключает фенолы. Окисление А приводит к выделению CO_2 .

Далее – числовой ключик к решению задачи.

Если принять, что выделяется 22,4 л CO_2 (1 моль), то это количество соответствует 1 л 0,25 М раствора брома, в котором содержится 0,25 М Br_2 .

Поскольку 1 моль Br_2 реагирует с 1 моль двойных связей, то из этих данных следует, что на 1 двойную связь (2 атома С) в соединении приходится всего 4 атома С, образующих CO_2 при действии перманганата, и 2 карбоксильные группы.

Следовательно, А является неопределенной двухосновной кислотой, способной к превращению как в изомер (*цис-транс*-изомеризация), так и к образованию ангидрида, реагирующего с LiOH (как и изомерные кислоты), а также выделяющий CO_2 . Количество CO_2 , естественно, будет равно количеству атомов углерода в указанных карбоксильных группах. В простейшем случае соединения А–Д и их превращения могут быть описаны следующей схемой:



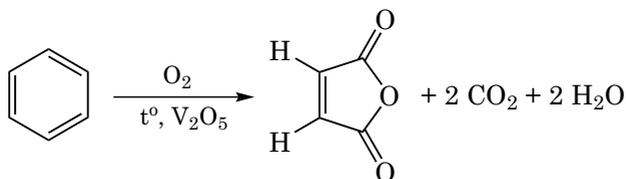
Г, малеат лития

А, малеиновая кислота

В, малеиновый ангидрид

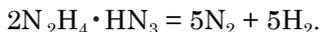


Вещество В (малеиновый ангидрид) в промышленности получают каталитическим окислением бензола:



7. Все простые газы образуются легкими элементами (кроме инертных, которые не соответствуют условию задачи). Поскольку (по условию) они образуются из кислоты, одним из них должен быть водород, причем второй должен содержаться в таком количестве, чтобы при разложении его образовалось по объему в 3 раза больше, чем водорода. Этому условию отвечает азотистоводородная кислота HN_3 .

Соль также должна содержать только эти два элемента. Соль аммония не подходит (она не разлагается с образованием только указанных простых веществ, т.к. аммиак не обладает достаточно сильными восстановительными свойствами). Условию задачи отвечает соль гидразиния $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HN}_3$, или $(\text{N}_2\text{H}_5)^+\text{N}_3^-$, аналог солей аммония), которая действительно разлагается на простые вещества:



8. Пусть атомная масса металла $M=x$, тогда молекулярная масса кристаллогидрата $x + 32 + 4,16 + 7,18 = x + 222$. В растворе содержится $(50 - 8,22) \cdot 0,085 = 4,95$ г соли. В исходной навеске кристаллогидрата находится $8,22 - 4,95 = 3,27$ г, или $0,182$ моль воды, следовательно, количество соли – $0,026$ моль, и масса соли равна $4,95/0,026 = 190,7$, а атомная масса металла $94,7$.

Такого металла не существует.

Поскольку концентрация измерена не сразу, в растворе могла пройти реакция. Результат не может быть объяснен протеканием реакции гидролиза, так как соли такого типа полностью не гидролизуются, невозможно также и простое разложение сульфата. Единственно возможное решение - взаимодействие с водой:

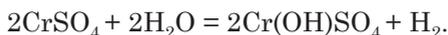


Кристаллогидрата было $8,22/(x + 222)$ моль, $M(OH)SO_4$ – столько же, водорода выделилось $8,22/2(x + 222)$ моль, или $8,22/(x + 222)$ г, тогда масса раствора равна $(50 + 8,22 - 8,22/(x + 222))$ г, и в нем содержится $((x + 113) \cdot 8,22/(x + 222))$ г $M(OH)SO_4$.

Получаем уравнение:

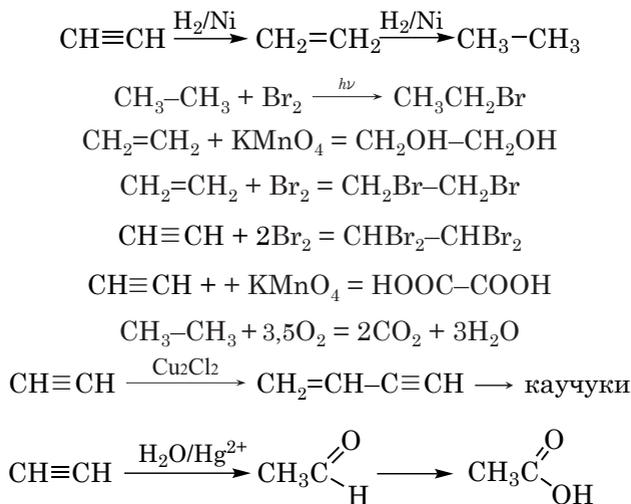
$$\frac{(x + 113) \cdot 8,22/(x + 222)}{50 + 8,22 - 8,22/(x + 222)} \cdot 100 = 8,51,$$

откуда $x = 52$. Металл – хром, соль – $CrSO_4 \cdot 7H_2O$:



9. Ключей много самых разнообразных, откуда ниточку решения тянуть, все равно. Нам кажется, что соотношение CO_2 :сгоревший углеводород – наиболее информативный ключ к решению, совместно с информацией о явно насыщенном характере А говорящий о том, что А – этан:

Тогда А – CH_3-CH_3 ; Б – $CH_2=CH_2$; В – $CH \equiv CH$.



Реакции приведены в том же порядке, что и в условии задачи. Использование этилена в промышленности – см. школьный учебник.

10. Из описания физических свойств ясно, что смесь содержит аммиак (основной ключ к решению). Дополнительные ключи: образование соли Д указывает на то, что одним из компонентов смеси является вода. Осадок с известковой водой говорит от том, что в смеси может содержаться CO_2 либо SO_2 . Очевидно, что В – CO_2 или SO_2 , Г – H_2O . В

– именно CO_2 , т.к. из SO_2 нельзя получить никакого газа, кроме H_2S , а он не может быть получен взаимодействием SO_2 с углем. Тогда Б – это CO , следовательно, Д – гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 .

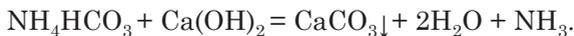
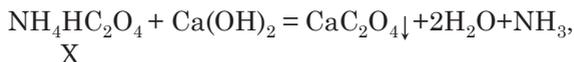
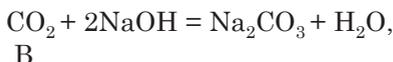
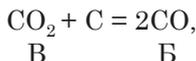
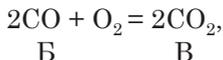
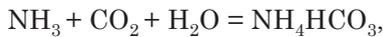
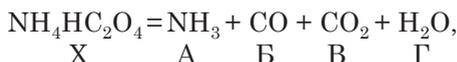
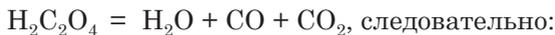
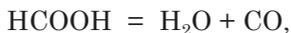
Таким образом, разложение происходило по схеме



Формулу соли можно вывести, если вспомнить, что из 1 моль соли получается по 1 моль всех продуктов, следовательно,



а установить ее структуру помогут те факты, что соли аммония дают NH_3 , карбонаты – CO_2 , а CO получают из формиатов или из оксалатов по следующим схемам:



11. При пропускании через щелочь объем газовой смеси уменьшился на $1/4$, т.е. щелочь поглотила $\frac{8,96}{4 \cdot 22,4} = 0,1$ моль газа. Масса раствора возросла на 7,1 г, это означает, что молекулярная масса поглощенного газа $7,1/0,1 = 71$. Это Cl_2 :

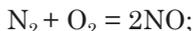


0,2 моль исходной соли выделили 0,1 моль Cl_2 , значит, 1 моль исходной соли содержит 1 моль атомов хлора. Поскольку соль дает при разложении воду, то она содержит еще водород Н и кислород О. Из числа возможных вариантов исключаем кристаллогидраты, т.к. это не приводит к решению.

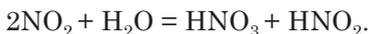
Из чего следует, что водород и кислород входят в состав соли. Тогда анионом этой соли является анион кислородной кислоты хлора: ClO^- ; ClO_2^- ; ClO_3^- ; ClO_4^- . Тогда водород должен входить в состав катиона этой соли. Т.к. твердого остатка при разложении не образовалось, то в состав катиона не входят атомы металла. Такими катионами могут быть:



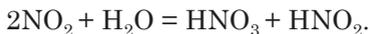
Значит, смесь 3-х газов – это N_2 , Cl_2 и O_2 . После поглощения Cl_2 через смесь N_2 и O_2 пропустили электрический разряд:



При растворении в воде в присутствии O_2 протекают следующие процессы:

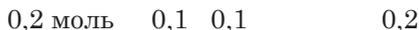
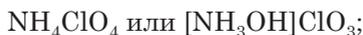


Эквимольярная смесь HNO_2 и HNO_3 образуется только в том случае, если весь NO прореагировал полностью с O_2 , давая NO_2



Из уравнений видно, что перед пропусканием искры соотношение N_2 и O_2 равно 1:2. Поскольку смесь O_2 и N_2 имеет объем $3/4 \cdot 8,96 = 6,72$ л и их общее количество $6,72/2,24 = 0,3$ моль, тогда $\text{O}_2 = 0,2$ моль, и $\text{N}_2 = 0,1$ моль. Поскольку из 0,2 моль исходной соли образовалось 0,1 моль N_2 , то в состав катиона входит только один атом азота.

Возможные катионы – NH_4^+ , NH_3OH^+ . Учитывая, что кислорода выделилось 0,2 моль, находим, что исходные соли:

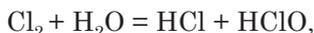
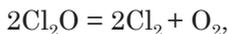


12. Из условия электронейтральности молекулы для соли Г имеем

$$[(+1) \cdot 31,8/39] + [n \cdot (100 - 31,8 - 39,2)/A] + [(-2) \cdot 39,2/16] = 0,$$

где A – относительная атомная масса неизвестного элемента, а n – его степень окисления. Из уравнения $A = 7,1n$ при $n = 5$ имеем $A = 35,5$, т. е. неизвестный элемент – хлор. Соль кислоты Γ – KClO_3 .

Газ, содержащий хлор с относительной молекулярной массой $29,3 = 87 -$ оксид хлора(II): Cl_2O (вещество A). Значит, B – HClO , $B - \text{HCl}$, Γ – HClO_3 .



13. Придется порассуждать логически. Очевидно, что жидкость A (легколетучая) образована неметаллами (например, $X, Y, Z \dots$), и тогда при взаимодействии с алюминием она дает соединения алюминия $\text{Al}_a\text{X}_b, \text{Al}_c\text{Y}_d, \text{Al}_e\text{Z}_f \dots$

Для проведения реакций было взято $m(A) = 5 - 2,7 = 2,3$ г A .

Продукты реакции при внесении в кислоту (соляную) могут образовывать газ либо кислого характера ($\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Se}, \text{H}_2\text{Te}$), либо газы нейтрального характера ($\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{PH}_3$).

Общее количество газа C : $n(C) = 2,688/22,4 = 0,12$ моль, и его кислым компонентом является сероводород в количестве меньшем, чем $n(\text{H}_2\text{S}) = n(S) < 2,3/32 < 0,07$ моль.

При внесении того же образца в раствор щелочи могут выделяться газ основного характера (аммиак) и газы нейтрального характера. Количество газа $n(B) = 1,344/22,4 = 0,06$ моль.

Объем газов нейтрального характера не зависит от того, происходит взаимодействие продуктов реакции с раствором кислоты или с раствором щелочи. Поэтому, если газ B содержит аммиак, количество газов нейтрального характера будет меньше, чем $0,06$ моль, и в газе C количество сероводорода при этом должно превысить $0,06$ моль. Если же газ B не содержит аммиака, а содержит только газы нейтрального характера, то разность между объемами газов B и C равна количеству выделившегося сероводорода, и тогда его количество $n(\text{H}_2\text{S}) = 0,12 - 0,06 = 0,06$ моль.

Тогда газ B содержит $0,06$ моль H_2S , а в состав жидкости A входит $0,06$ моль серы массой $m(S) = 32 \cdot 0,06 = 1,92$ г. Тогда на долю другого

элемента (или других элементов), входящих в состав **A**, приходится $m(Y) = 2,3 - 1,92 = 0,38$ г, то есть на 0,06 моль атомов серы приходится 0,38 г неизвестных элементов (или элемента); или на 1 моль атомов серы приходится примерно 6,3 г неизвестного элемента. Соединение формулы YS в данном случае невозможно, так как нет элемента с атомной массой 6, образующего соединения MS .

Если **A** имеет формулу YS_2 , то на 2 моль атомов серы приходится около 12 г элемента Y , что соответствует атомной массе углерода.

Следовательно, **жидкость A** представляет собой сероуглерод CS_2 . Это соединение реагирует с металлическим алюминием при высокой температуре по уравнению реакции:



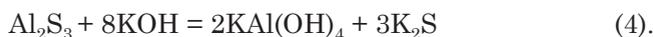
При проведении опыта было взято

$$n(Al) = 2,7/27 = 0,1 \text{ моль алюминия и}$$

$$n(CS_2) = 2,3/76 = 0,03 \text{ моль сероуглерода.}$$

По уравнению реакции (1) 0,03 моль CS_2 прореагируют с 0,08 моль алюминия, при этом образуются 0,01 моль Al_4C_3 и 0,02 моль Al_2S_3 , и останется непрореагировавшим 0,02 моль Al .

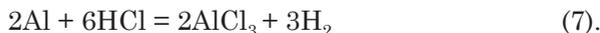
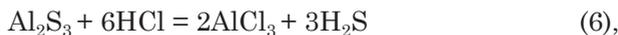
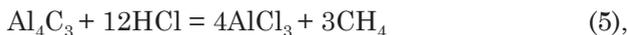
При внесении образца в раствор гидроксида калия происходят следующие реакции:



По уравнениям реакций (2) и (3) из 0,01 моль Al_4C_3 получится 0,03 моль CH_4 , из 0,02 моль Al получится 0,03 моль H_2 .

Тогда **состав газа В**: $\varphi(H_2) = \varphi(CH_4) = 0,5$, или по 50% водорода и метана.

При внесении того же образца в соляную кислоту происходят следующие реакции:



По уравнениям реакции (5)–(7)

$$0,01 \text{ моль } Al_4C_3 \text{ даст } 0,03 \text{ моль } CH_4;$$

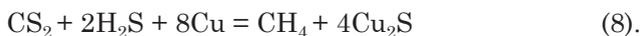
$$0,02 \text{ моль } Al_2S_3 \text{ дадут } 0,06 \text{ моль } H_2S$$

0,02 моль Al дадут 0,03 моль H_2 .

Тогда состав **газа С**:

$\varphi(H_2) = 0,25$, или 25%, $\varphi(CH_4) = 0,25$, или 25%, $\varphi(H_2S) = 0,5$, или 50%.

Совместное пропускание газовой смеси **С** и паров CS_2 ($V(C):V(CS_2) = 4:1 = 0,12$ моль:0,03 моль) над нагретой металлической медью приводит к образованию метана по уравнению:



0,03 моль CS_2 и 0,06 моль H_2S (из 0,12 моль газа **С**) образуют 0,03 моль CH_4 . Следовательно, исходные CS_2 и H_2S прореагируют полностью, тогда состав газовой **смеси D**: 0,03 моль H_2 (из газа **С**) или 33,3%, 0,03 моль метана (из газа **С**) и 0,03 моль метана (по реакции 8), или всего метана – 66,7%.

14. Установление простейшей и молекулярной формулы D. Используя данные по сжиганию D, находим, что простейшая формула данного вещества: C_3H_6O . Молекулярная формула: $(C_3H_6O)_n$. А, Б, В, Г содержат в своих молекулах не более 5 атомов углерода, т.к. А – газ и в его состав атомы углерода, водорода, и, возможно, кислорода. Условия превращения Б в В и Д – мягкие, исключаяющие деструкцию молекул; значит, это либо конденсация, либо образование эфира (ацеталь). Отсюда вывод: число атомов углерода в молекуле Д – четное и не превышает 10. Единственная возможность: $(C_3H_6O)_2$ или $C_6H_{12}O$.

Установление класса Д. Молекула Д «собрана» из двух фрагментов, в каждом из которых по 3 атома углерода. Молекулярная формула соответствует общей формуле $C_nH_{2n}O_2$ – значит, в молекуле есть либо одна двойная связь ($C=C$ или $C=O$), либо 1 цикл.

$C=C$	диол, диэфир, спиртоэфир, ацеталь (кеталь)	см. п. а)	все – не подходят
$C=O$	альдегидспирт кетоспирт карб. кислота сложн. эфир	см. п. а) см. п. б) см. п. в) и д)	все – не подходят
карбоцикл	диол диэфир спиртоэфир ацеталь (кеталь)	см. п. а) см. п. б) и г) см. п. а) и г)	не подходит –" –" подходит

гетероцикл	спиртоэфир диэфир ацеталь (кеталь)	см. п. а) и г) см. п. б) и г)	не под- ходит —" подходит
гетероцикл	диэфир ацеталь (кеталь)	см. п. б) и г)	не под- ходит подходит

а) окисляется раствором перманганата калия как в кислой, так и в щелочной среде;

б) не окисляется раствором перманганата калия ни в кислой, ни в щелочной среде;

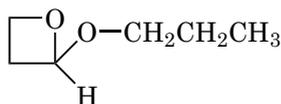
в) и в кислой, и в щелочной среде идет гидролиз; образующийся спирт окисляется перманганатом;

г) не образуются в присутствии небольших (каталитических) количеств кислоты;

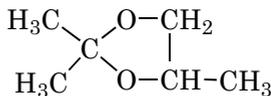
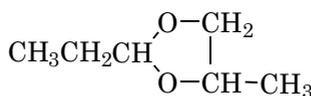
д) противоречит тому, что Б под действием H_2SO_4 превращается в В и Г.

Определение структурной формулы А.

Итак, Д – ацеталь или кеталь; оба исходных вещества (Б и В) должны содержать по 3 атома углерода. Этому удовлетворяют следующие структуры:



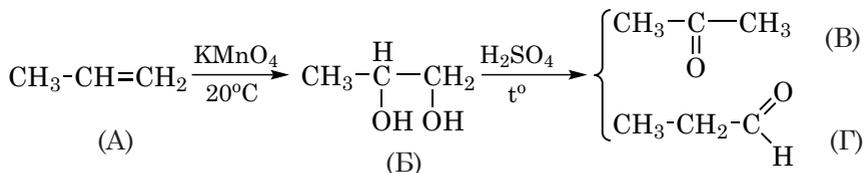
не подходит (см. п. 2д)

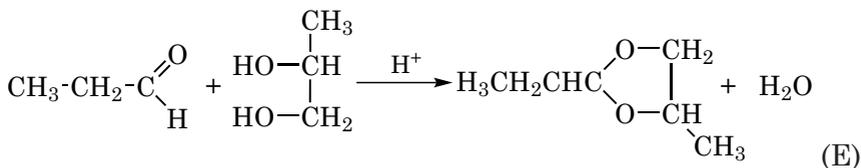
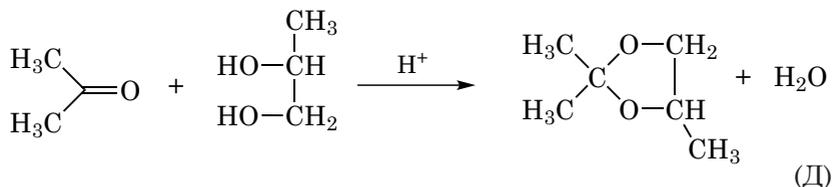


Выбор между Д и Е.

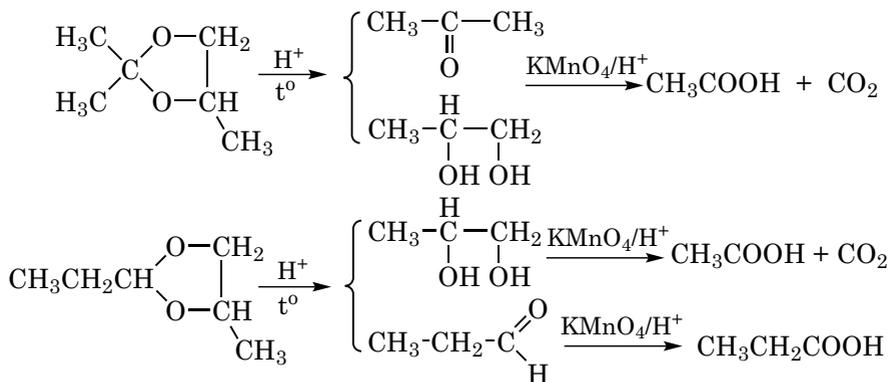
Анализируя условие, можно сделать вывод, что Д и Е – изомеры; Е – ацеталь, поскольку он быстрее, чем кеталь, гидролизуеться в кислой среде; а образующийся при этом альдегид быстрее, чем кетон окисляется перманганатом. Соответственно, Д – кеталь.

Схемы реакций:

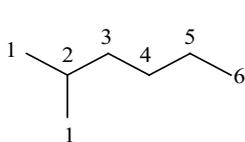




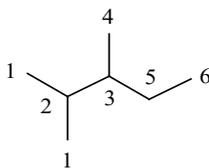
Ацетали и кетали не окисляются раствором KMnO_4 и не гидролизуются в щелочной среде. В кислой среде они легко гидролизуются; продукты гидролиза окисляются перманганатом. Поэтому Д и Е обесцвечивают раствор KMnO_4 в присутствии кислоты и при нагревании (но не в присутствии щелочи):



15. Расчет показывает, что 17,5 г бромида цинка соответствуют 0,0777 моль дибромалкана с молярной массой 258. Соответствующий алкан имеет молярную массу 100 и, следовательно, имеет формулу C_7H_{16} . Пусть в интересующем нас изомере гептана x неэквивалентных атомов углерода. Тогда возможно существование $x!/(x-2)!2!$ изомерных дибромидов с атомами галогена при неэквивалентных углеродных атомах (число сочетаний из x по 2). Приравнивая это выражение 15, получаем $x = 6$. Шесть типов неэквивалентных атомов углерода имеются лишь в двух изомерах гептана:



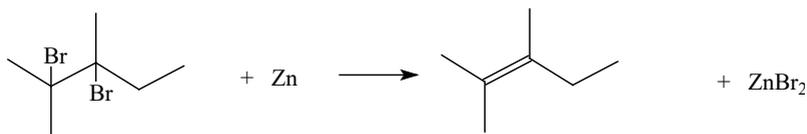
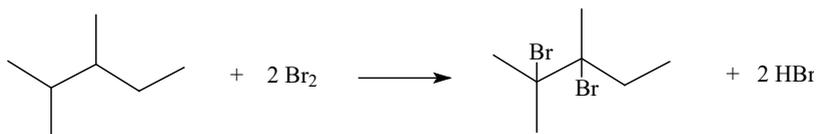
(1)



(2)

По условию подходит только (2), поскольку (2) содержит две третичных С–Н связи, наиболее активных при реакции с галогенами (особенно избирательно идет реакция с бромом). Это обстоятельство определяет максимальное накопление соответствующего дитретичного дибромидов. В случае (1) явного количественного преобладания одного из дибромидов над другими не будет.

Схемы реакций:



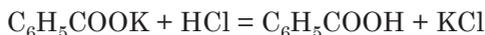
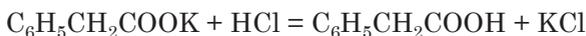
16. Арифметический ключик – нахождение простейшей формулы углеводорода А. Судя по данным анализа А, С : Н = (92,26/12) : (7,74/1) = 1 : 1, а формула бромида Б – $C_nH_{n+1}Br$; судя по содержанию брома, отвечает $n=8$ ($M = 13n + 1 + 80$; $\omega_{Br} = 80/13n + 81 = 0,432$, $\implies n=8$). Судя по ненасыщенности Б и одновременно его инертности к избытку HBr , это ароматическое соединение.

Можно предположить, что А – стирол $C_6H_5CH=CH_2$. Тогда Б и В могут быть бромидами $C_6H_5CHBrCH_3$ и $C_6H_5CH_2CH_2Br$. В условиях реакции с водным раствором HBr идет реакция по ионной схеме, приводящая к Марковниковскому продукту В, $C_6H_5CHBrCH_3$. В присутствии кислорода воздуха и отсутствии ионизирующего растворителя реакция идет по радикальному механизму и приводит к анти-Марковниковскому продукту Б, $C_6H_5CH_2CH_2Br$. Поскольку в случае реакции А с раствором HBr реагенты находятся в разных фазах, реакция протекает довольно медленно.

При взаимодействии Б и В с избытком KMnO_4 образуются соли соответствующих карбоновых кислот:



а при подкислении – сами кислоты:



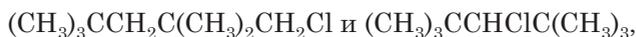
Эти выводы подтверждаются расчетом эквивалентных масс ББ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$) и ВВ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), которые оказываются равными 136 и 122 г соответственно.

17. Образование только двух монохлорпроизводных указывает на наличие только двух структурно различных атомов водорода. Следовательно, в молекуле могли быть либо только первичные, вторичные и четвертичные атомы углерода, либо только первичные, третичные и четвертичные атомы углерода.

Этим условиям удовлетворяют $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{C}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2(\text{CH}_3)_3$.

В первом случае после хлорирования получаются $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCHClCH}_3$. Продукт реакции с KOH , по условию, алкен: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCH}_2=\text{CH}_2$, который после гидрирования превращается в исходное вещество. Кроме того, может идти изомеризация с образованием других алкенов.

Из ди(трет-бутил)метана после хлорирования получаются



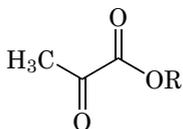
которые в мягких условиях отщеплять HCl не могут, так как у соседнего атома углерода нет атомов водорода. В жестких условиях может идти отщепление с изомеризацией, но полученные алкены при гидрировании без изомеризации исходный нонан не дают.

Таким образом, исходное вещество – $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{C}$ – тетраэтилметан, или 3,3-диэтилпентан.

18. Соединение Y – непредельное, на одну двойную связь в нем присоединяются 2 атома брома. Тогда масса фрагмента с одной двойной связью будет равна $1,25 \cdot 160/2 = 100$.

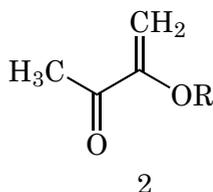
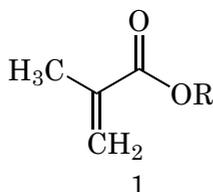
Не исключено, что это и есть относительная молекулярная масса Y. Уточнить предположение можно по плотности паров. Принимая молекулярную массу воздуха примерно равной 29, получаем $29 \cdot 3,5 = 101,5$. Таким образом, молекулярная масса вещества Y, молекула которого имеет одну двойную связь, равна 100. Остается только

понять, чего не хватает до Y указанному в условии сложному эфиру – продукту озонирования:

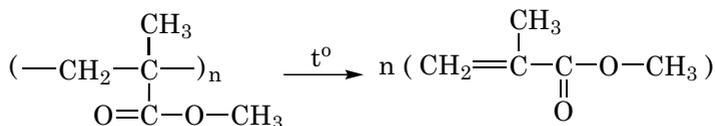


Относительная молекулярная масса этого эфира без R равна 87. Одна из оксогрупп образовалась, по всей вероятности, при озонировании двойной связи. Тогда на R и группу с двойной связью (до озонирования) приходится $M = 100 - (87 - 16) = 29$, и это, скорее всего, сумма $M_{\text{CH}_3}(\text{R})$ и M_{CH_2} .

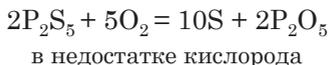
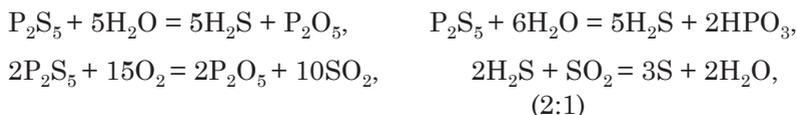
Из двух возможных структур:



только первая отвечает условию задачи, поскольку при гидролизе второго эфира получится дикетон. Главное отличие Y от X – отсутствие в X двойной связи. Из чего можно сделать вывод, что Y был получен при термическом разложении (деполимеризации) своего полимера X (одного из важнейших промышленных мономеров – метилметакрилата):



19. А – P_2S_5 , Б – P_2O_5 , В – H_2S , Г – HPO_3 (или H_3PO_4), Д – SO_2 , Е – S.
($m_{\text{SO}_2}=32$, $m_{\text{O}_2}=16$. Плотность SO_2 вдвое больше, чем плотность O_2).



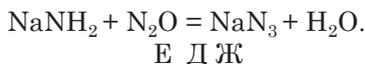
Возможен вариант: As_2S_5 .

20. Сразу должна насторожить единственная цифра в условии – 64,6% азота в соли (!). Вспоминаем азотсодержащий катион – катион аммония, и видим, что если в анионе нет ничего, кроме азота, т.е. соль – NH_4N_3 , то это больше, чем 64,6, а если в анионе есть хотя бы пара атомов кислорода (NH_4NO_2), то уже существенно меньше. Значит, придется подбирать неаммонийный катион (металл) к аниону N_3^- . Считаем его атомную массу:

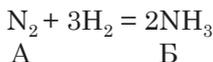
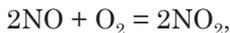
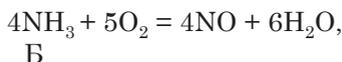
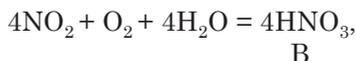
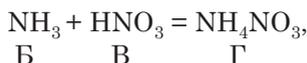
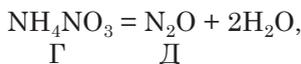
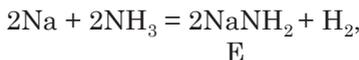
$$3 \cdot 14 / (A + 3 \cdot 14) = 0,646,$$

из чего следует, что катион – натрий, соль **Ж** – NaN_3 .

Дальше нужно сообразить (или прочесть), что такая соль может получиться так:



Тогда от конца к началу раскрутить цепочку уже несложно:



Вещества:

А – N_2 , Б – NH_3 , В – HNO_3 , Г – NH_4NO_3 , Д – N_2O , Е – NaNH_2 , Ж – NaN_3 .

21. Так как А получается из VI и VII, то А – это бинарное соединение, содержащее металл VI.

Эквивалент VI определяется из данных по электролизу:

$$\Theta = \frac{0,52 \cdot 96500}{2 \cdot 3600} = 6,97 \quad (A = 7, 14, 21, 28).$$

Из чего следует, что металл VI – литий. С литием реагируют следующие простые газообразные вещества: H_2 , O_2 , O_3 , N_2 , Cl_2 , F_2 .

Оксид, хлорид и фторид не выделяют газ при действии воды. Значит, VII – это азот, т.к. нитрид лития не выделяет газ при растворении в избытке кислоты, в отличие от гидрида, пероксида и озонида. Итак, А – нитрид лития Li_3N .

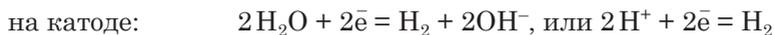
При действии воды на него получают LiOH (II) и NH_3 (III). Следовательно, IV – это H_2 (т.к. при взаимодействии IV и N_2 получается NH_3). Вещество III – оксид лития Li_2O , что следует из стехиометрии реакции: $2\text{LiOH} = \text{III} + \text{H}_2\text{O}$.

Вещество V – гидрид лития LiH , что видно из реакции Li_2O с H_2 : при этом образуется LiOH , т.е. водород окисляется. Ни Li^+ , ни O^{2-} не могут окислять водород.

Следовательно, вещество V содержит водород в степени окисления -1 , т.е. подтверждено, что V – это гидрид лития.

Помимо NH_3 , азот и водород образуют соединения N_2H_4 (гидразин) и HN_3 (азотистоводородная кислота).

22. Соль 1 образована активным металлом либо содержит ион аммония. Выделяющийся на катоде газ может быть только водородом. За счет разрядки ионов водорода (молекул воды) в растворе образуется растворимое основание 7. На аноде происходит разрядка (окисление) анионов либо воды. В состав газов, выделяющихся на аноде, входит газ кислого характера, поглощаемый раствором основания 7, и водород, так как после смешения газов, выделившихся на катоде и аноде, и удаления газа кислого характера при сжигании образуется только одно вещество 9 – вода. Наличие водорода в анодном газе показывает, что водород входил в состав аниона, причем на каждый моль водорода приходится два моля газов кислого характера. Поведение соли напоминает поведение формиатов щелочных металлов:

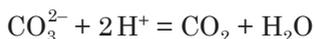


(объемные соотношения газов на катоде и аноде = $1(\text{H}_2) : 3(2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2)$, после смешения катодного и анодного газов $2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$, и после пропускания через щелочной раствор останется 2H_2 , т.е. объем газа уменьшится вдвое).

Нагревание формиата со щелочью дает водород (2) и карбонат (8):



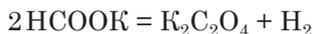
Действие разбавленной серной кислоты на карбонат (8) дает CO_2 (5), а в растворе образуется сульфат (6):



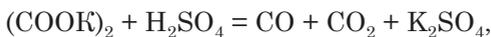
Из отношения содержания металла в карбонате (8) и формиате (1) можно найти атомную массу металла и установить, что это за металл: (Q – эквивалент металла):

$$\frac{Q \cdot 100}{Q + 30} \cdot \frac{Q \cdot 100}{Q + 45} = \frac{Q + 45}{Q + 30} = 1,217, \quad Q = 39, \text{ металл – калий.}$$

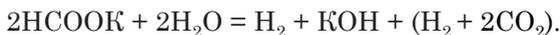
Следовательно, вещество 1 – формиат калия HCOOK. При прокаливании формиат калия (1) дает оксалат калия (3) и водород (2):



Обработка оксалата калия (3) концентрированной серной кислотой при нагревании приводит к выделению смеси CO (4) и CO₂ (5) и образованию сульфата калия (6):



электролиз раствора формиата калия протекал по уравнению:



Таким образом, 1 – HCOOK; 2 – H₂; 3 – (COOK)₂, 4 – CO, 5 – CO₂, 6 – K₂SO₄, 7 – KOH, 8 – K₂CO₃, 9 – H₂O.

23. Эмпирическая формула может быть рассчитана на основании данных о продуктах его сгорания:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,9}{18} = 0,05 \text{ моль, т. е. } n_{\text{H}} = 0,1 \text{ моль}$$

$$\% \text{H} = \frac{0,1}{1,06} \cdot 100 = 9,4 \%$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{3,52}{44} = 0,08 \text{ моль, т. е. } n_{\text{C}} = 0,08 \text{ моль, или } 0,96 \text{ г.}$$

$$\% \text{C} = \frac{0,96}{1,06} \cdot 100 = 90,6 \%$$

$$\text{X} : \text{C}_x\text{H}_y; \quad x : y = \frac{90,6}{12} : \frac{9,4}{1} = 4 : 5.$$

Эмпирическая формула C₄H₅.

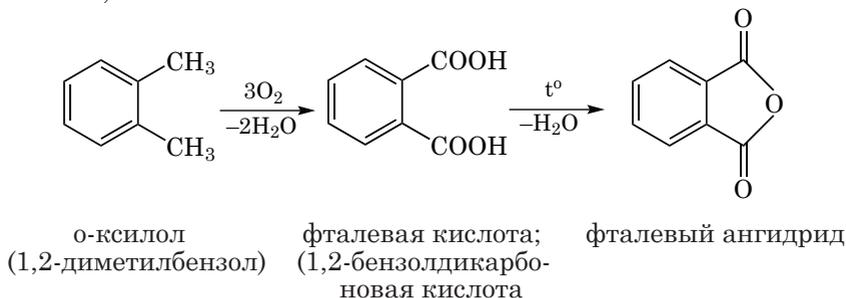
Молекулярная формула (C₄H₅)_n.

Молекулярная масса X:

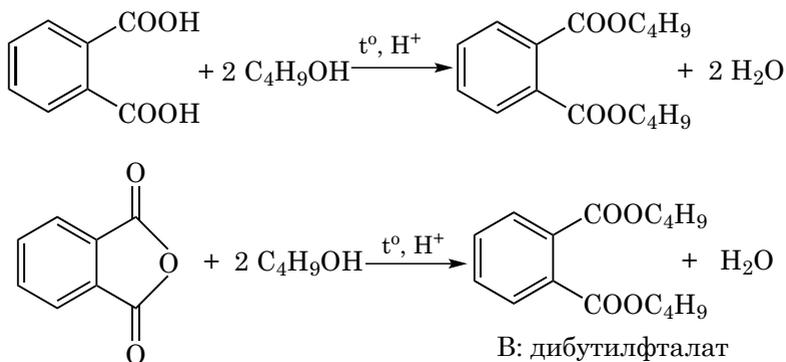
$$M_x = M_{\text{N}_2} \cdot P_x / P_{\text{N}_2} = 28 \text{ г/моль} \cdot 3,79 = 106 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, формула вещества C₈H₁₀.

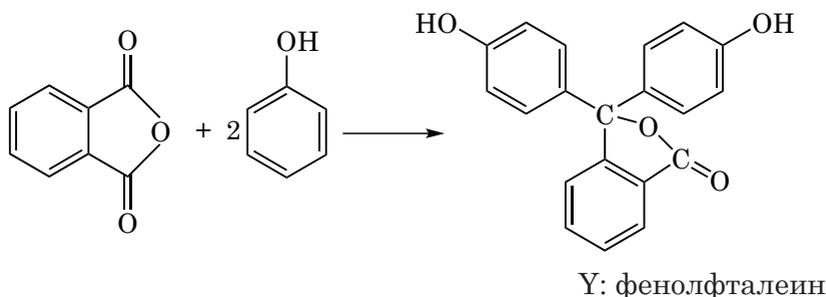
2) Данные условия задачи приводят к предположению, что X – орто-ксилол;



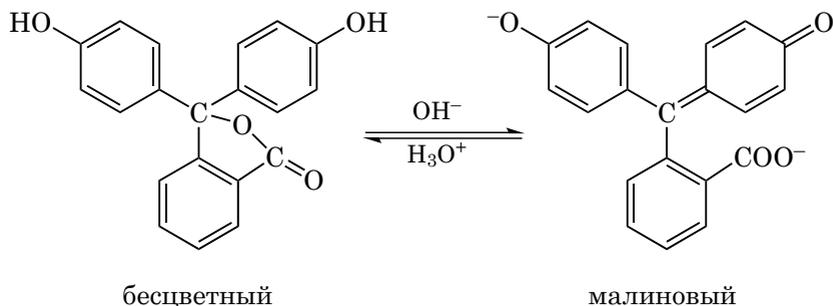
Фталевая кислота (А), а также ее ангидрид (Б) реагируют с бутанолом в присутствии кислотного катализатора с образованием дибутилового эфира фталевой кислоты – В.



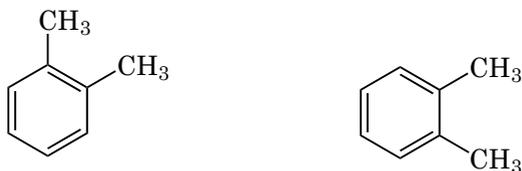
3) Конденсация фталевого ангидрида с фенолом в присутствии H_2SO_4 или безводного ZnCl_2 :



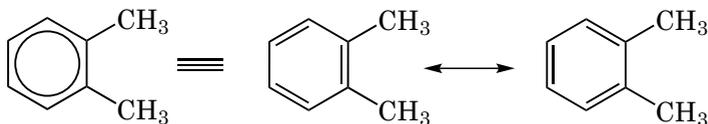
Фенолфталейн используется в качестве кислотно-основного индикатора – он бесцветный в кислой среде и малиновый в щелочной.



4) Формулы Кекуле для орто-ксилола:

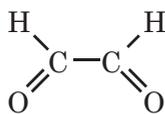
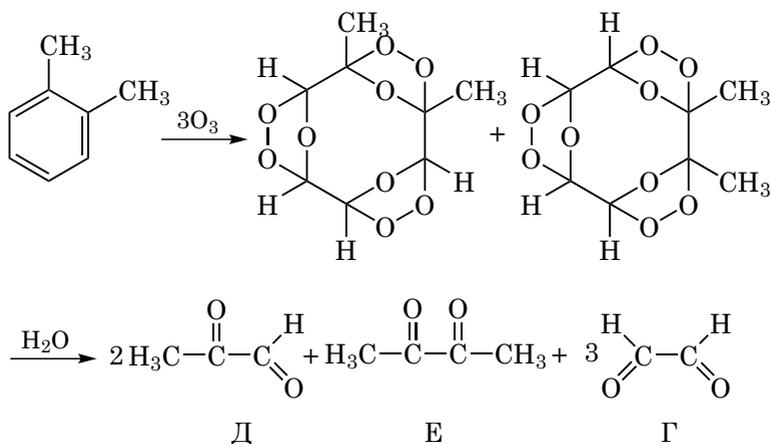


приводят к предположению, что это вещество существует в виде двух изомеров. Однако такие изомеры получены не были, поскольку С–С связи в бензоле эквивалентны. Поэтому формулу ксилола можно изобразить следующим образом:

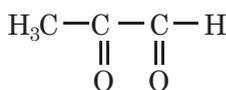


Такое изображение означает, что π -связи равномерно распределены по всему кольцу, и в этом случае должен существовать только один орто-диметилбензол.

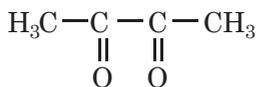
5) В 1941 году Хайман и Витбаут получили подтверждение эквивалентности С–С связей в бензольном кольце. Они провели реакцию о-ксилола с озоном и получили два различных триозонида в соотношении 1:1. После разложения водой было получено три вещества:



(Г) – этандиаль, глиоксаль;



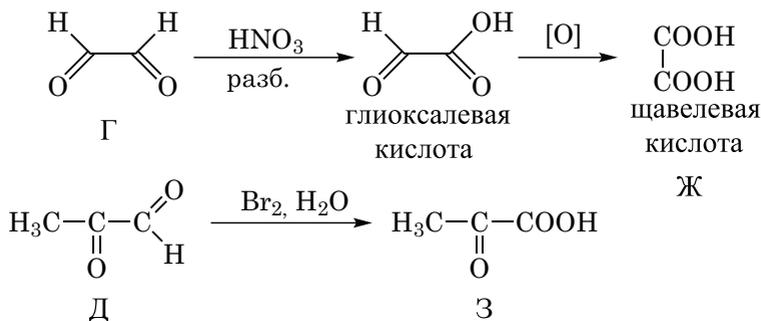
(Д) – пропанональ, метилглиоксаль;



(Е) – бутандион, диацетил;

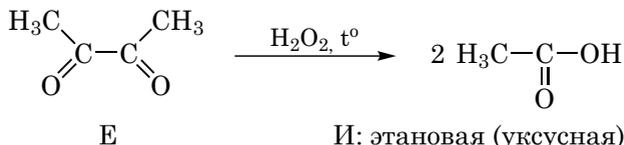
Соотношение продуктов озонирования – 3:2:1 – подтверждает эквивалентность С–С связей в бензольном кольце.

6) Из трех веществ Г, Д и Е только первые два легко окисляются до соответствующих кислот:

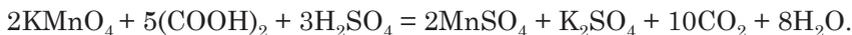


α-кетопропионовая кислота

Соединение Е требует более сильных окислителей, таких как H_2O_2 , HIO_4 и т.д.



Щавелевая кислота применяется в качестве стандарта при приготовлении раствора KMnO_4 точной концентрации:



Экспериментальные данные по определению вещества Ж титрованием 0,05М раствором KMnO_4 подтверждают, что Ж является щавелевой кислотой.

$$v_{\text{KMnO}_4} = C \cdot V = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,0256 \text{ л} = 0,00128 \text{ моль};$$

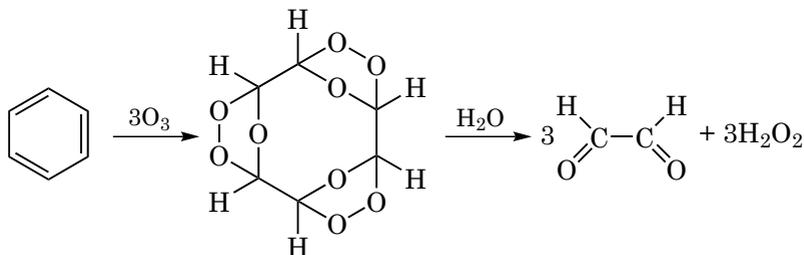
$$v_{(\text{COOH})_2} = 5/2 \cdot 0,00128 \text{ моль} = 0,0032 \text{ моль},$$

это соответствует 0,288 г вещества Ж, что согласуется с условием задачи.

7) В 1865 г. Кекуле предложил для бензола циклическую формулу. Позднее было экспериментально установлено, что все С- и Н-атомы в молекуле бензола эквивалентны. По тем же причинам, что и для о-ксилола, формула бензола пишется в виде:



Озонирование бензола приводит к триозониду, который после гидролиза дает глиоксаль:



24. Углеводород ненасыщенный, примем его молекулярную массу за x . Тогда молекулярная масса дихлорида:

$$x + 2 \cdot 35,5 = x + 71;$$

тетрахлорида:

$$x + 4 \cdot 35,5 = x + 142.$$

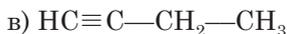
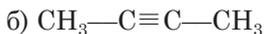
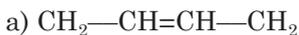
По условию, $(x + 71)/(x + 142) = 0,637$.

$$x + 71 = 0,637x + 0,637 \cdot 142 = 0,637x + 90,8,$$

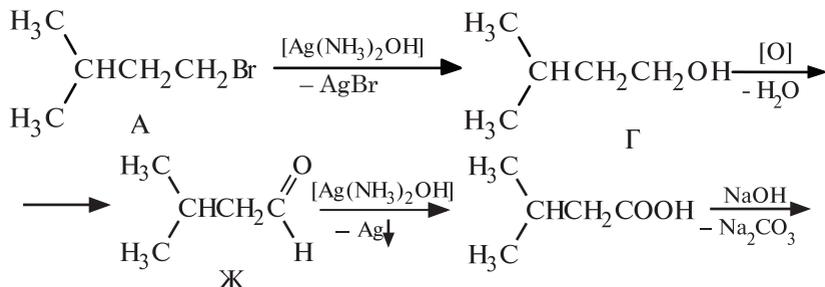
$$\text{отсюда } 0,363x = 19,6,$$

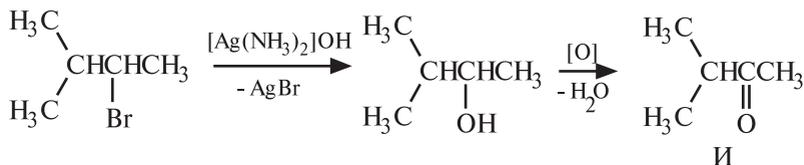
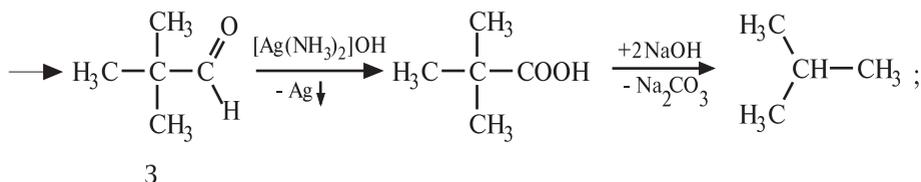
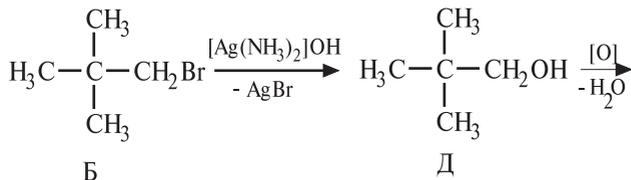
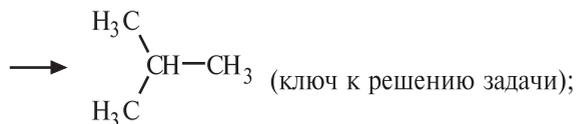
$x = 54$. Это должен быть углеводород состава C_4H_6 .

Могут быть следующие структуры:



25. Легко сосчитать, что осадок – бромид серебра. Тогда легко выстраивается вся цепочка, где вещества Ж, З, И, – два альдегида и один кетон:





26. Соединения А, Б и Ж – бифункциональные, так как реагируют и с кислотой, и с основанием. Они могут существовать в трех формах (катионной, анионной, нейтральной) и реагируют с азотистой кислотой. Значит, А и Б – аминокислоты, а Ж – дипептид. Этот вывод следует из числового ключа в условии задачи: Ж содержит суммарное (А+Б) количество углеродных атомов.

Рассмотрение возможных комбинаций:

А содержит 1 углеродный атом, Б – 5; А – 2, Б – 4; А – 3, Б – 3, а также соотношения атомов кислорода в А и Б (1:2), позволяет установить:

А – глицин (аминоуксусная кислота): $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$;

Б – аспарагиновая (2-аминобутандиовая) кислота:

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$;

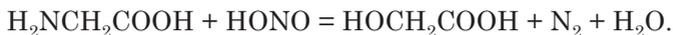
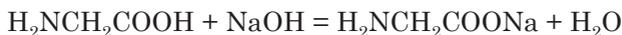
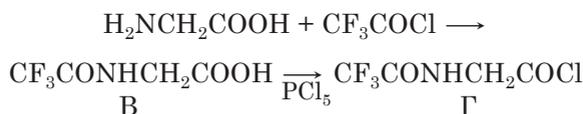
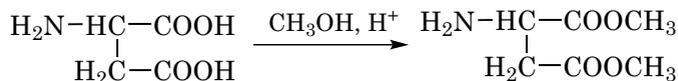


Схема получения Ж – пептидный синтез.

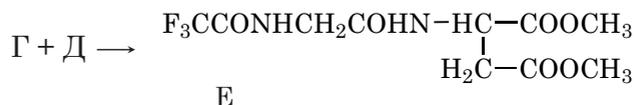
Защита аминогруппы, активация карбоксильной группы в А:



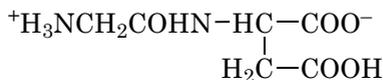
Защита карбоксильной группы в Б:



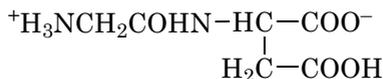
Образование пептидной связи:



Снятие защиты (выделение дипептида):

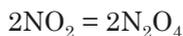


3) Вещество Ж электронейтрально в кислой среде:



27. Изюминка задачи в том, что две очень разных цинковых соли ведут себя «почти» одинаково, а задача отнесена к качественным, поскольку расчет нужен исключительно для обоснования догадки:

При прокаливании обеих солей А и Б образуются следующие продукты: ZnO – цинковые белила (качественный ключик), а бесцветный газ, поддерживающий горение, вероятно O₂. Следовательно, это соли кислородсодержащих кислот. Веществ, имеющих бурую окраску, немного – например NO₂, Br₂. При охлаждении конденсируется в бурую жидкость и далее димеризуется с образованием бесцветных кристаллов:



В таком случае А – нитрат цинка:



Проверяем это предположение: молекулярная масса нитрата цинка – 189, NO_2 – 46.

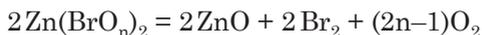
пусть $2 \cdot 189$ г нитрата — 100% массы

тогда $4 \cdot 46$ г диоксида азота — $x\%$ массы

$$x = 48,7\%,$$

что соответствует условию (количественный ключик).

Если бурые пары, выделившиеся при разложении соли Б – это бром, но разлагалась, очевидно, кислородсодержащая кислота брома:



Определим, какая из солей разлагалась.

Пусть молекулярная масса соли = y , брома – 160, тогда

y г соли — 100%

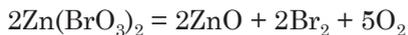
160 г брома — 48–50%

если 48%, то $y = 333$ г,

если 50%, то $y = 320$ г

т. е. $M_{\text{соли}} = 320 - 333$ г.

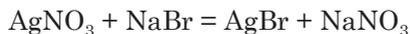
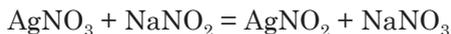
Из возможных кислородсодержащих кислот брома – HBrO , (HBrO_2) , HBrO_3 , HBrO_4 , (существуют только 3 из них, но на решение это никак не влияет) – соли цинка имеют молекулярные массы 257, 321, и 353, соответственно. По условию подходит только бромат цинка:



и далее:



При действии AgNO_3 на продукт взаимодействия NO_2 и Br_2 со щелочью выпадают осадки желтоватого цвета



При взаимодействии NO_2 и Br_2 со щелочью в обоих случаях протекает реакция диспропорционирования. Из уравнений реакций видно, что из одного моля нитрата цинка образуется один моль нитрита натрия, а из одного моля бромата цинка образуется $5/3 = 1,7$ моль бро-

мида натрия. Во втором случае выделится больше осадка, тем более что нитрит серебра заметно растворим в воде, в отличие от бромида. В случае недостатка нитрата серебра выделится по массе больше бромида, так как его молекулярная масса больше.

28. Заданные количества веществ:

$$\text{железа } 2,23/44,8 = 0,0400 \text{ (моль);}$$

$$\text{персульфата калия } 21,63/270,4 = 0,0800 \text{ (моль);}$$

$$\text{вещества Е: } \nu = PV/RT = (101,3 \cdot 3,04/8,31) \cdot 1000 = 0,0371 \text{ (моль)}$$

$$\text{и вещества В: } \nu = (101,3 \cdot 2,51/8,31) \cdot 1000 = 0,0471 \text{ (моль).}$$

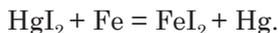
Так как вещество Е образуется из вещества А, отношение количеств вещества Е и вещества А должно быть небольшим целым числом, и разницу в количествах газов $0,0471 - 0,0371 = 0,0100$ (моль) нельзя связывать с имеющимся количеством железа.

Поскольку в исходную смесь, дающую В и Г, входит железо и персульфат, являющийся при нагревании сильным окислителем, вещество Г, вероятно, – сульфат железа(III). На это указывает выделение иода из раствора иодида калия (потемнение раствора). Веществом В может быть сублимированный иод. Это согласуется с реакцией с концентрированной азотной кислотой:



Отсюда следует, что вещество А содержит иод.

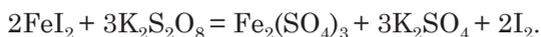
Красный иодид, который при нагревании обратимо становится желтым, – иодид ртути(II). При нагревании исходных веществ протекает реакция:



Таким образом, вещество Е – это ртуть.

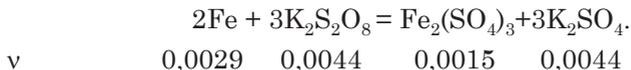
Масса иодида ртути равна $\nu(\text{HgI}_2) \cdot M(\text{HgI}_2) = 0,0371 \cdot 454,3 = 16,85$ (г), что соответствует условиям задачи. Согласно уравнению реакции, на взаимодействие $0,0371$ моль HgI_2 расходуется $0,0371$ моль железа. Столько же образуется иодида железа(II) и остается $0,0400 - 0,0371 = 0,0029$ (моль) железа.

При нагревании остатка Б (FeI_2) с персульфатом калия протекает реакция:

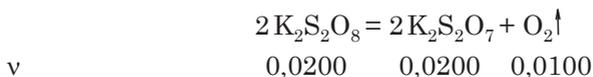


$$\nu \quad 0,0371 \quad 0,0556 \quad 0,0185 \quad 0,0556 \quad 0,0371$$

Количество сульфата железа(III) $0,5 \cdot 0,371 = 0,185$ (моль), а сульфата калия $1,5 \cdot 0,0371 = 0,0556$ (моль). Происходит также окисление железа:



Общее количество сульфата железа(III) равно $0,185 + 0,0015 = 0,200$ (моль), а его масса: $0,200 \cdot 399,9 = 7,998$ (г). Общее количество сульфата калия равно $0,0556 + 0,0044 = 0,0600$ (моль), а его масса: $0,0600 \cdot 174,2 = 10,452$ (г). Персульфата осталось $0,0800 - (0,0556 + 0,0044) = 0,0200$ (моль). При нагревании он разлагается:

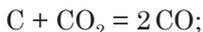


Масса пиросульфата калия: $0,0200 \cdot 254,3 = 5,086$ (г). Сумма масс сульфата железа(III), сульфата калия и пиросульфата калия $7,998 + 10,452 + 5,086 = 23,54$ (г) соответствует условиям задачи. Сумма количеств испаренного иода и кислорода $0,0371 + 0,0100 = 0,0471$ (моль) – также соответствует данным задачи.

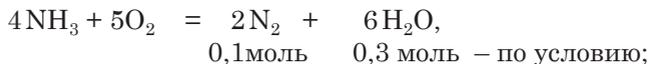
29. Ключиков в этой задаче авторы натолкали от души. Тут и явный углекислый газ, вытесняемый соляной кислотой на последней стадии, и совершенно школьная реакция сгорания аммиака, и, самое главное, газ X имеет молярную массу 28 ($1,25 \cdot 22,4$), что с большой вероятностью указывает на азот, если, к примеру, решатель не знает, как горит аммиак без катализатора.

Двигаемся от конца:

Газ Y – очевидно, CO_2 . Тогда увеличение его объема при прокаливании с углем описывается реакцией:



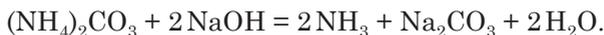
опускаем уравнение осаждения CaCO_3 и переходим к газу C, дающему при сжигании в кислороде N_2 (газ Y):



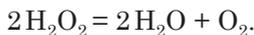
что подтверждает, что C – аммиак.

На соответствующей олимпиаде были предложены любопытные варианты решений с гидразином, но он все-таки жидкий во всех ипостасях при обычных условиях...

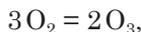
Понятно, что аммиаку, кроме как из соли аммония, в реакции со щелочью взяться неоткуда:



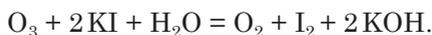
Оставим пока без ответа вопрос, откуда взялся карбонат аммония, и выясняем, что такое газ А. Из того, что мы знаем, получается, что диоксид марганца никак в реакции не преобразовался, а газ выделился. По всем признакам – разложился пероксид водорода. Твердый пероксид водорода? Уже интересно.



Дальше снова следует хорошо известная реакция получения озона:



и его стандартное определение реакцией с KI:



К этому моменту необходимо догадаться, что в «таблетках» (кстати, почему в таблетках? в аптеке, наверное, куплено – правда, современному школьнику эти таблетки в аптеке уже не купить...) пероксид водорода находится в виде комплекса с неким веществом, в состав которого входит углерод, азот, водород и, вероятно, кислород.

Начинаем по цифрам условия считать, сколько пероксида в заданных 9,4 г исходного вещества, и что остается на долю таинственного второго компонента таблетки:

0,05 моль O_2 в реакции разложения означают $0,1 \cdot 34 = 3,4$ г пероксида водорода. Остаток $(9,4 - 3,4) = 6$ г.

Дальше попытаемся рассчитать простейшую формулу второго компонента, исходя из 4,48 л газа С (NH_3) и 2,24 л газа Y (CO_2) и массы самого компонента 6 г. Переведем в граммы, получим содержание: 2,8 г N, 1,2 г C, варианты 0,2, 0,4 или 0,6 г H, и остаток, очевидно, кислород в количестве 1,8, 1,6 или 1,4 г.

Логично предположить, что простейшая формула вещества – $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$.

Такой комплект атомов можно изобразить структурно только так: $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$ (мочевина). Становится понятно, откуда аммиак – от гидролиза аминогруппы, а карбонат натрия и углекислый газ – из образующейся при гидролизе угольной кислоты:

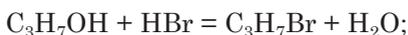


В составе исходного комплекса с пероксидом этого компонента – 0,1 моль, т. е. общая формула комплекса – $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$. Действительно, когда-то такие таблетки под названием «гидроперит» продавались в аптеках, и раскупились в основном для обесцвечивания волос.

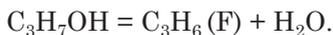
30. Ключ к решению – масса C_3H_8O , которая составляет 82% от массы исходного. Логично предположить, что в молекуле А содержится два фрагмента из D, причем без одного атома водорода.

Проверяем: $2 \cdot M_{C_3H_7O} / M_A = 0,82$, и структура исходного А очевидна: два пропильных остатка, один углерод и один кислород. А – $(C_3H_7O)_2C=O$ – дипропилкарбонат. Медленный щелочной гидролиз подтверждает такую структуру, а эрудиты из числа ходячих справочников сразу скажут, что С – это азеотроп спирта и воды, который после сушки перегоняется при более высокой температуре (чистый спирт D).

Какие пропильные остатки входят в состав А, можно понять из остальных условий задачи. Понятно, что спирт при реакции с HBr образует алкилбромид:

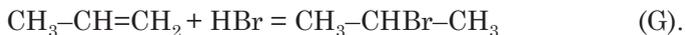


а при реакции с серной кислотой отщепляет воду:

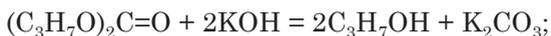


А вот присоединение HBr с образованием G (C_3H_7Br), отличающегося от E с тем же составом, заставляет вспомнить правило Марковникова и понять, что такое возможно, только если пропилен исходных соединений – это *n*-пропил.

При этом E, очевидно, представляет собой изомер $CH_3CH_2CH_2Br$, а G:



Гидролиз А – это гидролиз сложного эфира:



а синтезировать исходный А можно стандартным способом – из фосгена и пропанола в щелочи, или из диоксида углерода и метанола в присутствии оловоорганических катализаторов.

31. А – хлорид, поскольку образуется при действии хлора на I.

Эквивалент X в хлориде А равен $35,5 \cdot 0,0921 / 0,9079 = 3,60$. Такой эквивалент имеет только бор.

Схема расшифровывается следующим образом:

A = BCl_3 , B = $BCl(N(CH_3)_2)_2$, C = $B_2(N(CH_3)_2)_4$, E = $B_2(OH)_4$, F = $(BO)_n$, G = B_2O_3 , H = B_2O_2 , I = B_2Cl_4 , J = B_2F_4 , K = $B(OH)_3$, L = $(PCl_4^+)_2(B_2Cl_6^-)_2$, M = B_4Cl_4 , N = $Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$.

32. Великолепный пример того, как количественный ключик практически сразу расшифровывает цепочку превращений. Газы, имеющие плотность по воздуху 1,52, имеют молекулярную массу $1,52 \cdot 29,0 = 44$. Молекулярную массу 44 сразу можно заподозрить у CO_2 , N_2O и C_3H_8 . А, поскольку в последовательности выделения газов первым явно стоит CO_2 , то соединение **1** – кислота, причем легко декарбоксилирующаяся, а с учетом брутто-формулы – ароматическая.

Дополнительный ключик – химический. «Характерный запах» при обработке соединения **3** растворами щелочи и иода с выпадением желтого осадка человек искушенный распознает как признак иодоформной реакции.

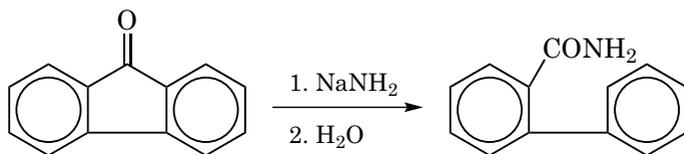
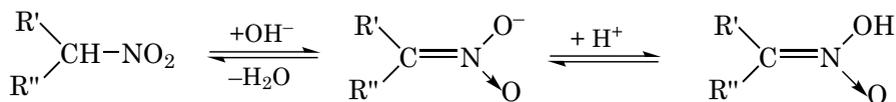
Такую реакцию дают соединения, содержащие группировку $\text{CH}_3\text{-C(O)-}$ или $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$. При этом кроме йодоформа образуются соли карбоновых кислот R-COONa . Таким образом, при упаривании раствора досуха в остатке была соль карбоновой кислоты. Как известно, соли карбоновых кислот при сплавлении с гидроксидом натрия подвергаются декарбоксилированию. Образование при этом бензола указывает на то, что декарбоксилированию подвергалась бензойная кислота (бензолди- и трикарбоновые кислоты не подходят, так как в этом случае **3** содержит не менее 9 атомов углерода – столько же, сколько и исходное вещество **1**, что невозможно; кроме того, тогда бы **3** растворялось в щелочах).

Так как в процессе переходов $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$ димеризация маловероятна, то единственно возможные структуры для вещества **3**: Ph-C(O)-Me и Ph-CH(OH)-Me . Так как вещество **3** образуется в водном растворе кислоты, то структура Ph-C(=NH)-Me невозможна.

Как уже было сказано, газами с $M = 44$ являются CO_2 , N_2O , C_3H_8 . Так как соединение **1** содержит 9 атомов углерода и 1 атом азота в молекуле, а **3** содержит 8 атомов углерода и не содержит азота, и, как отмечалось, димеризация в ходе превращений $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$ маловероятна, то возможно только выделение CO_2 или N_2O , причем отщепление двух молекул CO_2 также невозможно.

Условия реакции $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$ характерны для декарбоксилирования карбоновых кислот с активизированной группой, реакция же $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{1}$ не может быть декарбоксилированием, так как число атомов углерода в молекуле не изменяется, а азот исчезает; более того, кислотой обрабатывают не само вещество **2**, а его щелочной раствор.

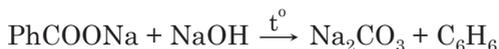
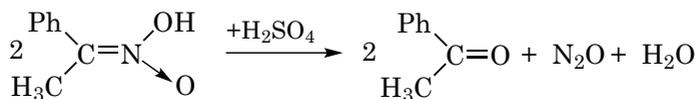
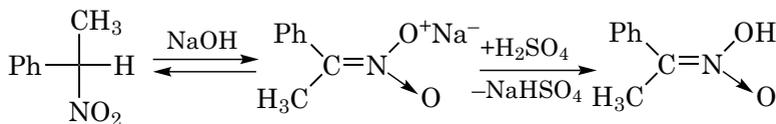
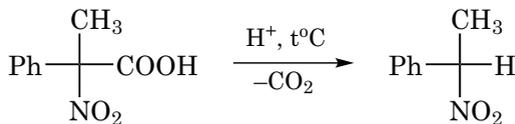
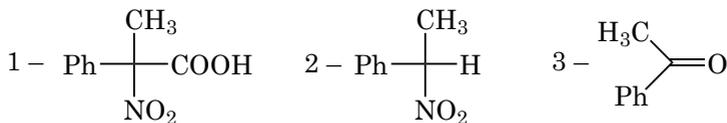
Аци-формы нитросоединений при обработке разбавленными кислотами образуют альдегиды или кетоны, выделяя при этом закись азота N_2O :



Изомеризация при растворении в щелочах с последующей обработкой кислотами характерна для первичных и вторичных нитросоединений (особенно – для α -нитрофенилпроизводных).

Следовательно, **3**: ацетофенон ($\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R}'' = \text{Me}$), **2**: $\text{PhCH}(\text{NO}_2)\text{Me}$. Так как **2** получается декарбоксилированием в мягких условиях, то единственно возможная структура **1** – $\text{Ph-C}(\text{COOH})(\text{NO}_2)\text{-Me}$, так как при другом положении карбоксильной группы в таких условиях декарбоксилирование не проходило бы. В указанных условиях может декарбоксилироваться лишь α -нитрокарбоновая кислота.

Итак:

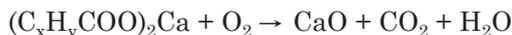


33. Превращение при гидрировании С, D и E в одну и ту же кислоту F указывает на то, что все кислоты имеют одинаковый углеродный скелет, а сами кислоты С, D и E являются изомерами положения двойной связи или геометрическими изомерами. Деструктивное окисление непредельных кислот протекает по схеме



Образование только одной кислоты возможно при $n = 0$, в этом случае D и E являются геометрическими (цис-транс) изомерами непредельной кислоты.

Из данных по сжиганию кальциевой соли кислоты F:



$$M(\text{соли}) = 24x + 2y + 88 + 40, \quad M(CaO) = 56;$$

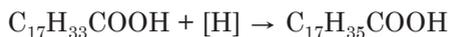
$$\text{следует, что } 56/(24x + 2y + 128) = 10,2/100,$$

и из неопределенного уравнения $12x + y \approx 209,5$ следует $x=15$, $y=31$ (так как при деструктивном окислении получаются предельные одноосновные кислоты, в которых $y = 2x + 1$).

Все высшие природные карбоновые кислоты имеют неразветвленный скелет, и, следовательно, I – пальмитиновая кислота $n-C_{15}H_{31}COOH$ получена при окислении цис-транс-изомеров 2-октадеценовой (β -*n*-пентадецилакриловой) кислоты

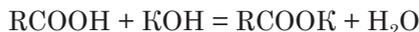


Кислота С отличается от них положением двойной связи, так как С, D и E при гидрировании дают стеариновую кислоту F:



Положение двойной связи в С может быть установлено по данным ее деструктивного окисления.

На титрование 0,94 г одной из кислот (D, E)



затрачено $n = 0,0125 \cdot 0,8 = 0,01$ моль щелочи, что соответствует для одноосновной кислоты $M = 0,94/0,01 = 94$.

Из неопределенного уравнения $12x + y + 45 = 94$ следует, что $x = 4$, $y = 1$, но кислота C_4HCOOH ($HC \equiv C-C \equiv C-COOH$) не может быть получена в условиях деструктивного окисления.

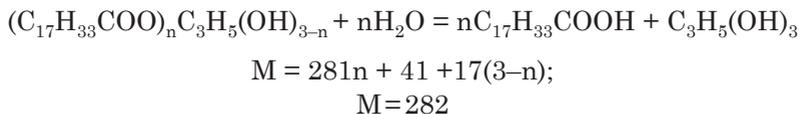
Для двухосновной кислоты $C_xH_y(COOH)_2$

$$M = 2 \cdot 0,94/0,01 = 188 = 12x + y + 2 \cdot 45,$$

откуда $x = 7$, $y = 14$, и формула кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. По схеме окисления (1) следует, что С имеет строение 9-октадеценовой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. В природных жирах встречается только цис-изомер этого соединения – олеиновая кислота.

В природе высшие жирные кислоты входят в состав липидов, в частности, жиров и растительных масел (глицеридов).

Если А представляет собой один из олеатов глицерина, то по уравнению гидролиза

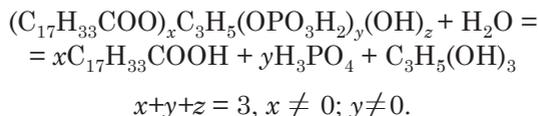


следует:

из $(264n + 92)$ г глицерида образуется $282n$ г кислоты;
из 100 г образуется 95 г кислоты;
отсюда $n \approx 3$,

то есть А представляет собой, в основном, триолеат глицерина $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$, а X – растительное масло.

При гидролизе В наряду с олеиновой кислотой образуется также и фосфорная, и можно предположить, что он представляет собой смешанный эфир глицерина с фосфорной и олеиновыми кислотами:



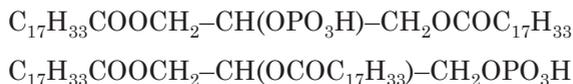
В не может быть моноолеатом, т.к. если 1 моль В дает 1 моль С ($\text{M} = 282$), то

$$\text{M}(\text{B}) = 282/0,8 = 352 < (2,81 + 41 + 97y + 17z).$$

Если В является диолеатфосфатом глицерина ($x = 2, y = 1, z = 0$), то

$$\text{M} = 2 \cdot 282/0,8 = 705 \approx (2 \cdot 281 + 41 + 97) = 710.$$

Из двух его возможных структур



первая ахиральна, а вторая имеет асимметрический атом углерода и может существовать в форме двух оптически активных антиподов. Следовательно, В является R-(или S)-2,3-диолеат-1-монофосфатом глицерина.

Под действием алюмосиликатного катализатора происходит изомеризация алкенов, и в случае олеиновой кислоты система с изолированной двойной связью будет изомеризоваться преимущественно с образованием энергетически более выгодных систем сопряженных связей $C=C$ и $-C(OH)=O$.

Рекомендации по хранению растительного масла в хорошо закрытой посуде без доступа света связаны с возможностями окисления и полимеризации непредельных соединений, но, главным образом, с тем, что природная цис-кислота (олеаты) под действием света изомеризуется в энергетически более выгодную транс-кислоту (элаидиновую), эфиры которой вызывают загустение масла, образование осадка, к тому же масло теряет питательную ценность (элаидиновая кислота в природе не встречается и не усваивается организмом).

1.6. Уникальные физические свойства. Структурные, изотопные или спектральные особенности соединений как ключевой фактор логики решения задачи.

Пример 1. Три изомерных вещества А, Б и В содержат 49,0% углерода, 2,7% водорода и элемент Х. Продукты сгорания этих веществ в кислороде не содержат нелетучего остатка и полностью поглощаются раствором щелочи. Плотность паров этих веществ в пересчете на нормальные условия равна 6,56 г/л. Молекула соединения А имеет нулевой дипольный момент, дипольный момент молекулы Б больше, чем молекулы В. Установите структурные формулы этих трех изомеров.

Решение.

Молярная масса всех трех веществ – $6,56 \cdot 22,4 = 147$ г/моль. Определим содержание элементов:

Углерод: $147 \cdot 0,49 = 72,03$ г/моль (т. е. 6 атомов).

Водород: $147 \cdot 0,027 = 4$ г/моль (т. е. 4 атома).

На долю Х приходится $147 - (72 + 4) = 71$ г/моль. Логично предположить, что это два атома хлора. Т.к. продукты сгорания являются летучими и поглощаются щелочью, других вариантов нет.

Таким образом, формула каждого из веществ – $C_6H_4Cl_2$.

Вещества – изомеры дихлорбензола: 1,2-, 1,3-, 1,4-.

Дипольный момент молекулы представляет собой сумму векторов дипольных моментов отдельных связей. Нулевой дипольный момент соответствует 1,4-изомеру. А – 1,4-дихлорбензол.

Дипольный момент 1,2-изомера больше, чем 1,3-изомера (т.к. угол между связями меньше). Таким образом, Б – 1,2-дихлорбензол, В – 1,3-дихлорбензол.

Задачи

1. Изучение изотопного обмена ^1H на дейтерий в неорганическом ароматическом соединении – боразоле ($\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6$) показало, что если источником дейтерия является избыток DCl , DCN или ND_3 , образуется вещество (I) состава $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3\text{D}_3$. Если же источником дейтерия является избыток NaBD_4 , LiD или B_2D_6 , образуется иное вещество (II) того же состава, что и вещество (I).

а) Напишите структурные формулы боразола, вещества (I) и вещества (II).

б) В присутствии хлорида алюминия боразол вступает в реакцию с бензолом с образованием фенилборазола. Это соединение по спектральным данным содержит связь В–С и не содержит связи N–С. Сравните с бензолом скорости реакций при прочих равных условиях боразола и соединений (I) и (II).

2. При окислении смеси органических соединений А и Б избытком подкисленного раствора перманганата калия выделяется оксид углерода (IV) и образуется белое кристаллическое вещество В, дающее бензол при нагревании с гидроксидом натрия. При реакции исходной смеси с хлором на свету могут образоваться только три монохлорпроизводных углеводородов.

Определите качественный и количественный состав смеси А и Б, если известно, что количество гидроксида натрия, необходимое и достаточное для поглощения выделившегося при окислении газа, равно 0,25 количества, пошедшего на превращение в бензол вещества В.

3. Соединение А ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$) оптически активно, хорошо растворимо в воде (дает раствор, имеющий кислую реакцию) и при сильном нагревании переходит в соединение Б ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), которое не обладает оптической активностью, умеренно растворимо в воде (дает кислую реакцию на лакмус) и намного энергичнее реагирует с перманганатом калия, чем соединение А. При окислении А разбавленным раствором хромовой кислоты оно превращается в летучую жидкость В ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), которая не взаимодействует с перманганатом калия и при действии иода в растворе едкого натра дает желтый осадок.

1) Напишите наиболее вероятные формулы соединений А – В.

2) Достаточно ли однозначно определяется структура соединения А приведенным выше описанием?

4. Углеводород А по данным элементного анализа содержит 92,3% углерода. В спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) вещества при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеются два сигнала протонов при δ 1,8 м.д. и 8,9 м.д. с соотношением интенсивности 1:2; при нагревании образца до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ сигналы протонов исчезают, а при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ появляется один сигнал при δ 5,45 м.д. Вещество А взаимодействует с нитратом меди в уксусной кислоте с образованием продукта монозамещения.

1) Предложите структурную формулу вещества А и назовите это вещество.

2) Объясните спектр ПМР вещества А и его температурные изменения.

3) Расшифруйте схему образования вещества А:



5. В конце 50-х годов были синтезированы производные соединения D, которое в индивидуальном виде тогда еще никому не удавалось получить. Так, Неницеску действием амальгамы лития в присутствии нитрата серебра на тетрабромпроизводное углеводорода X (массовая доля брома 86%), выделил это соединение в виде π -комплекса с AgNO_3 . Позже при обработке дигалогенпроизводного углеводорода Y (массовая доля хлора 57,7%) нонакарбонилем железа был получен комплекс этого соединения с карбонилем железа, который при окислении солью церия (IV) распадается с выделением исходного соединения D, однако оно тотчас димеризуется с образованием углеводорода Z. Если в момент выделения D (*in situ*) подвести ацетилен, то образуется один из топологических изомеров бензола. Однако также было получено устойчивое алкильное производное D – при валентной изомеризации тетра-*трет*-бутильного производного тетраэдрана.

1) О каком соединении идет речь?

2) Определите неизвестные вещества. Напишите схемы упомянутых реакций.

3) Объясните, почему соединение D в индивидуальном виде до сих не получено, а различные его производные вполне устойчивы?

6. С целью получения изотопно-меченого образца толуола навеску толуола длительное время нагревали с большим избытком 40 % раствора дейтеросерной кислоты в тяжелой воде D_2O . В результате было получено органическое соединение, содержащее 10,1 % дейтерия.

Другой образец толуола длительное время выдержали с избытком раствора дидейтероамида калия в тридейтероаммиаке. Полученное органическое соединение содержало 6,5% дейтерия по массе.

Затем полученные органические продукты подвергли нитрованию и сульфированию концентрированной серной кислотой при слабом нагревании. Оказалось, что они реагируют с серной кислотой с различной скоростью, в то время как с азотной кислотой скорости взаимодействия обоих веществ одинаковы.

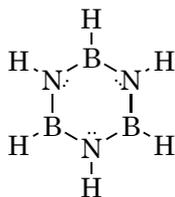
Объясните полученные результаты.

Напишите необходимые уравнения реакций.

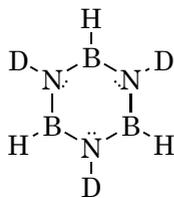
Определите содержание дейтерия в полученной жидкости, если в каждом случае вместо толуола использовать этилбензол.

Решения

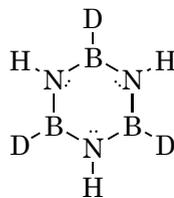
1. а) Структура боразола:



Из данных задачи следует, что при изотопном обмене с соединениями, содержащими дейтерий, связанный с более электроотрицательным элементом или в виде иона D^+ , образуется соединение (I), а при обмене с соединениями, содержащими дейтерий, связанный с менее электроотрицательными элементами или в виде иона D^- , образуется соединение (II). Это согласуется со структурой боразола, в которой три атома водорода связаны с более электроотрицательным азотом, а три атома водорода связаны с менее электроотрицательным бором. Обмениваются на дейтерий только «подобные» атомы водорода.



(I)



(II)

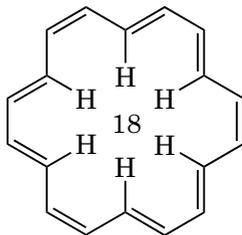
б) Ответ зависит от механизма реакции. Скорости реакций всех трех веществ должны быть одинаковы, если разрыв связи B–H (или

Ароматические углеводороды, согласно правилу Хюккеля, должны быть циклическими, ненасыщенными, полностью сопряженными, плоскими системами с $(4n+2)\pi$ -электронами. Поскольку для ароматических полициклов соотношение углерода и водорода не равно 1, углеводород А должен быть моноциклическим. В молекуле вещества А имеются 2 типа протонов, которые при высокой температуре становятся равноценными, т.е. молекула углеводорода изменяет геометрию в зависимости от температуры. Поскольку в замороженной конформации ароматического углеводорода имеются только два типа протонов, то они могут быть в *цис*- и *транс*-положениях.

Ароматические моноциклические углеводороды относятся к классу аннуленов или $[n]$ аннуленов, где n – количество атомов углерода в цикле. Углеводород с $n=1$ называется [6]аннулен, имеющий также тривиальное название бензол.

В последнем все протоны эквивалентны и в спектре ПМР он имеет один сигнал. При $n=2$ имеем [10]аннулен, или циклодекапентаен. Однако этот углеводород не может быть ароматическим, т.к. его конформация “все связи-*цис*” из-за сильного напряжения углов у атомов углерода чрезвычайно нестабильна, а конформация с двумя транс-связями (по типу нафталина) из-за отталкивания внутренних атомов водорода будет выведена из плоскости. При $n=3$ имеем [14]аннулен, или циклотетрадекагексаен. Конформация этой молекулы с ненапряженными углами у атомов углерода в sp^2 -конфигурации (*цис, транс*) не может быть ароматической, т.к. из-за перекрывания орбиталей трех внутренних атомов водорода молекула не будет плоской. Кроме того, в этой конформации соотношение интенсивностей двух типов протонов составляет 2:5.

При $n=4$ имеем [18]аннулен:



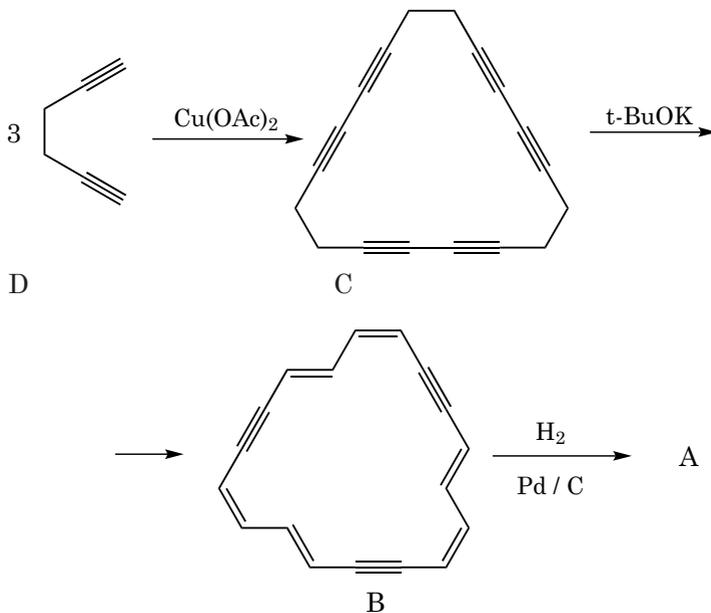
Как видно из рисунка, для конформации *цис, транс, транс*- отталкивание между внутренними атомами водорода минимально, а соотношение интенсивностей внутренних и внешних протонов составляет 1:2. Поэтому углеводород А является [18]аннуленом.

Предложенная для углеводорода А конформация отвечает экспериментальному спектру ПМР. Вещество имеет два типа протонов. Двенадцать находятся с внешней стороны кольца и сильно сдвинуты

в область слабых полей (8,9 м.д.) из-за дезэкранирования кольцевыми электронными токами ароматической системы. Шесть внутренних протонов находятся в области отрицательных полей из-за сильного экранирования. При нагревании происходит обмен внутренних и внешних протонов, при этом их сигналы сначала уширяются до тех пор, пока при 40°C они не сольются с фоном, а при более высоких температурах обмен становится столь быстрым, что в спектре наблюдается только один усредненный сигнал.

Схема синтеза А:

Вещество D – гекса-1,5-диин $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ при обработке ацетатом меди в пиридине при 55°C образует смесь циклических продуктов, среди которых имеется тример циклооктадека-1,3,7,9,13,15-гексаин (вещество С), который под действием сильного основания – трет-бутилата калия в результате прототропной перегруппировки превращается в тридегидро[18]аннулен – полностью сопряженный макроцикл, содержащий три тройные связи (вещество В). Последний в результате частичного гидрирования при атмосферном давлении образует [18]аннулен (выход на последней стадии 30%).



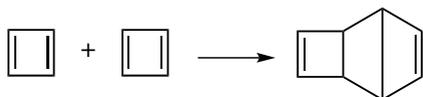
Ключ к решению – «топологический изомер» бензола. Топологическое оно или нет, но ничего кроме бензола Дьюара придумать невозможно; а раз это бензол Дьюара, то минус ацетилен получим циклобутадиен:



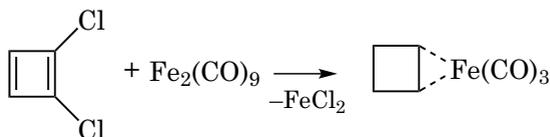
Циклобутадиен - плоская молекула с четырьмя π -электронами. Такая структура, согласно правилу Хюккеля ($4n+2$), является антиароматичной и, как следствие, чрезвычайно нестабильной.

При образовании комплексов с карбонилами металлов π -электронная система производного циклобутадиена существенно стабилизируется. То же самое в отношении трет-бутильного производного (сказывается +I-эффект трет-бутила).

Димеризация:



Образование комплекса с карбонилем металла:



Соответственно, X – циклобутан, Y – циклобутен.

5. *Перед описанием данного химического явления необходимо отметить, что авторы олимпиадных задач не являются непогрешимыми знатоками химии во всех ее проявлениях, и всякие теоретические выкладки не обязательно на 100% соответствуют тому, что происходит на самом деле.*

Олимпиадные задачи подобного плана даются по большей части для активизации работы мозга решателя, а не для получения им нобелевской премии (Нобелевская премия – чуть позже, потерпите).

В описанных реакциях происходит замещение атомов водорода в молекуле толуола на атомы дейтерия. Определить среднее содержание атомов дейтерия в молекуле можно по уравнению:

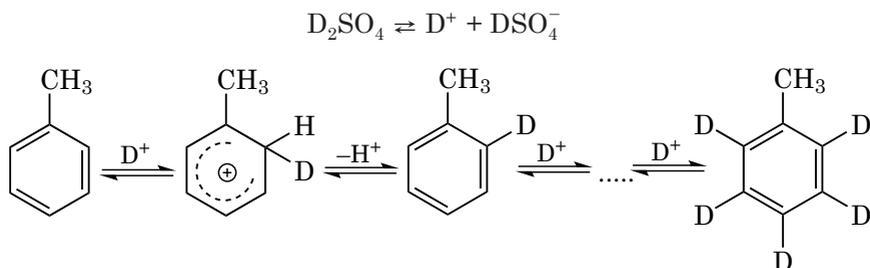
$$\frac{x \cdot M(D)}{7 \cdot M(C) + 8 \cdot M(H) - x(M(H) - M(D))} = y \quad (1)$$

где x – среднее число атомов дейтерия в одной молекуле,
 y – массовая доля дейтерия в образце.

В молекуле толуола атомы водорода можно грубо разделить на два вида, существенно отличающихся по своим химическим свойствам:

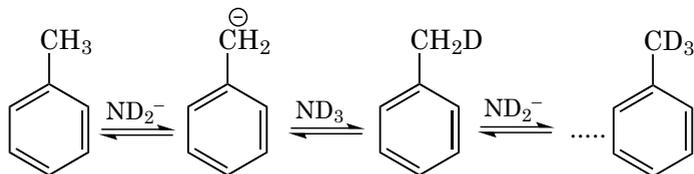
три атома боковой цепи и пять атомов, связанных с ароматическим кольцом. Можно предположить, что в одном случае обмениваются атомы водорода первого типа, а в другом – второго.

При кипячении в кислой среде замещаются атомы водорода, связанные с бензольным ядром:



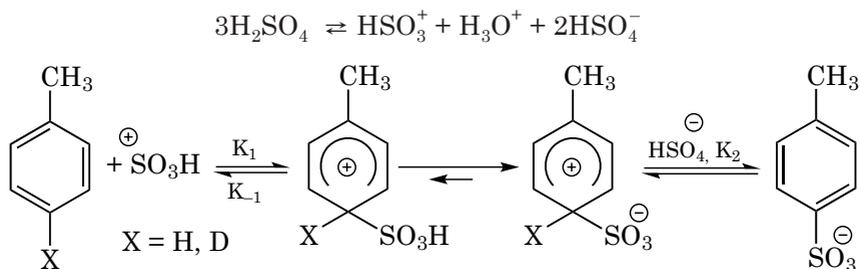
При большом избытке ионов дейтерия равновесие сдвинуто вправо, и образуется 2,3,4,5,6-пентадейтеротолуол. Расчет по формуле (I) подтверждает этот вывод, для $y = 0,101x = 5$.

В высокоосновной среде, содержащей амид-ионы:



При большом избытке дейтероаммиака равновесие сдвинуто вправо, и образуется 1',1'-тридейтеротолуол, что также подтверждается расчетом по формуле (I), для $y = 0,065x = 3$.

При сульфировании полученных соединений:

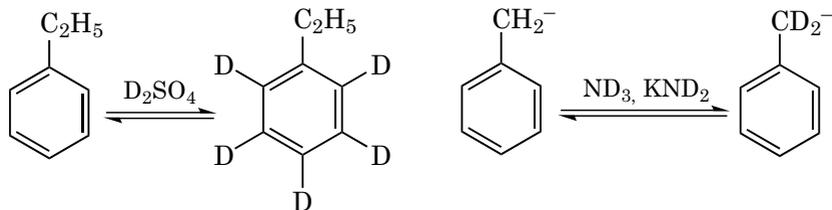


Реакция сульфирования представляет собой обратимый процесс, и константы K_1 и K_2 сравнимы по величине. В то же время энергия активации разрыва связи C–D больше, чем C–H, тогда как $K_1^H = K_1^D$.

При этом вторичными изотопными эффектами можно пренебречь. Итак, $K_2^H > K_2^D$, т.е. быстрее сульфироваться будет 1',1',1'-тридейтеротолуол.

Реакция нитрования является практически необратимой, $K_2 \gg K_{-1}$. Поэтому разрыв связи C–X не будет оказывать влияния на скорость реакции, и оба дейтеротолуола будут реагировать практически с одинаковой скоростью.

В случае этилбензола:



Атомы водорода метильной группы не замещаются, т.к. соответствующий карбанион не стабилизируется сопряжением с ароматической системой.

$$y = \frac{2M(D)}{98 + 2(M(H) - M(D)) + 8M(H)} = 0,037$$

при действии дидейтероамида калия в тридейтероаммиаке. При кипячении с дейтеросерной кислотой $x = 5$ и $y = 0,091$.

2. Задачи, требующие эрудиции и/или сообразительности

Отнесем к этому классу задачи, в которых необходимо только проявить свои знания в области химии и элементарную логику, не более того. Всего лишь продемонстрировать логическое мышление на основе фактов, известных из книг или приведенных в условии задачи.

По аналогии с количественными задачами их можно разделить (достаточно условно) на статические (структура молекул и теория химической связи, растворы, спектры) и динамические (описание химических превращений элементов и соединений, механизмы химических реакций и пр.)

2.1. Статические задачи.

1. Какими способами можно доказать равноценность всех трех O–H связей в ионе гидроксония и всех четырех N–H связей в ионе аммония?

2. В этилене, ацетилене, бензоле все атомы водорода химически эквивалентны. Какие еще могут существовать углеводороды этиленового, ацетиленового, ароматического рядов с эквивалентными атомами водорода? Как можно доказать эквивалентность атомов водорода в этих соединениях?

3. В стакан с бесцветной жидкостью опустили на металлической цепочке золотой ключик. При этом на поверхности ключика стал интенсивно выделяться газ. Однако, когда ключик упал на дно стакана, он был совершенно цел. Что же произошло?

4. Могут ли растворы двух солей, образованных одной и той же кислотой, изменять фиолетовую окраску лакмуса: одна в синий, другая – в красный цвет? Дайте мотивированный ответ и обсудите возможные варианты с конкретными примерами.

5. Как известно, царская водка является в ряде случаев значительно более сильным окислителем металлов, чем азотная кислота. Может ли царская водка быть менее эффективным окислителем металлов, чем азотная кислота или смесь азотной кислоты с какой-нибудь другой кислотой (не соляной)?

6. *Каждый человек должен знать историю своей страны, каждый химик – историю химии...* Попробуйте сопоставить перепутанные в

таблице имена великих химиков и краткие описания их вклада в развитие химии:

А. Л. Лавуазье	Получил водород, изучил его горение
Г. Кавендиш	Открыл Cr, Zr, Ti, Ce
Д. Пристли	Доказал несостоятельность теории флогистона
К. В. Шееле	Изучал бензол.
К. Л. Бертолле	Закон постоянных отношений
Л. Н. Воклен	Открыл кислород
Ж. Л. Пруст	Получил гипохлориты металлов
Д. Дальтон	Первая точная таблица атомных весов
Э. Митчерлих	Активно применял достижения химии в сельском хозяйстве.
И. Я. Берцелиус	Автор легендарного учебника «Теоретическая химия»
Л. Гмелин	Закон кратных отношений
Ю. Либих	Внес весьма весомый вклад в развитие стереохимии
А. Кекуле	Получил нитробензол. Помощник аптекаря, в 32 года – член Стокгольмской академии наук. Открыл хлор
П. Вальден	Предложил формулу бензола

7. Вы знаете, что многие элементы периодической таблицы названы в честь знаменитых ученых, мест, где был обнаружен элемент и даже древних богов. Часто название элемента отражает свойства соответствующего простого вещества. Ниже в произвольном порядке приведены химические элементы и некоторые ключевые слова, ставшие основой их названий. Мы предлагаем Вам совершить путешествие по истории открытия элементов для того, чтобы сопоставить символы и ключевые слова. Результат представьте в виде таблицы.

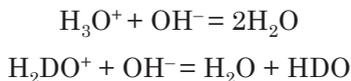
Элементы: P, Kr, Br, Zn, Sc, Lu, W, Re, Pd, Os, Ga, Hf, Mn, Ni, Hg, Cu, Au, Se.

Ключевые слова: индийское олово, несущий свет (греч.), запах (греч.), Париж (лат.), дьявольская медь (нем.), малая планета Цицера, жидкое серебро (лат.), зловонный (греч.), Скандинавия, магнитный камень, утренняя заря (рим.), тайный (греч.), тяжелый камень, астероид Паллас, старое название области, где сейчас находится Франция, Кипр, Копенгаген, Рейн.

Среди перечисленных элементов есть семь металлов древности. Назовите их.

Решения

1. Очевидные способы доказательства состоят в подмене вида, но не химических свойств атомов водорода, т. е. подмены одного из них на дейтерий. После этого достаточно определить состав продуктов реакции, например, иона гидроксония (т. е. кислоты) со щелочью:



если воды во втором случае будет 2:1 с HDO, то все связи в гидроксониевом ионе равноценны, если нет – неравноценны. Аналогично с аммонием – подменить один атом на дейтерий, и в щелочь:



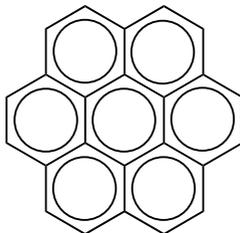
если продукты получатся пропорционально соотношению Н:D исходных, т. е. 3:1, то все связи химически равноценны.

2. Для определения эквивалентных атомов водорода проще всего нарисовать симметрию молекул на бумаге: эквивалентными будут водороды в полностью метилированных производных этилена, ацетилене и бензола (тетраметилэтилен, диметилацетилен, гексаметилбензол), а также в ди-трет-бутилацетилене. Существование экзотики типа гекса-трет-бутилбензолов во-первых, сомнительно из-за стерических препятствий, во-вторых, эквивалентность атомов водорода таких соединений – под вопросом, т.к. группы выводятся из плоскости молекулы и разворачиваются относительно друг друга.

Атомы водорода эквивалентны в диацетилене, в других полиацетиленах, их метил- и трет-бутил-производных:



а также в ароматическом углеводороде с семью конденсированными ядрами и в его полностью метилированном производном:



Для доказательства эквивалентности атомов водорода необходимо синтезировать возможные монозамещенные производные. Если ато-

мы водорода эквивалентны, в любом случае получится лишь один монозамещенный изомер. Для алифатических углеводов наиболее удобной реакцией получения монозамещенных производных является фотохимическое хлорирование. В ароматическом ряду возможны и другие реакции.

3. *На олимпиаде был предложен весьма оригинальный ответ на вопрос задачи «Что же произошло?»: «Ключик упал на дно!». Мораль – составитель задачи обязан предусмотреть все варианты решений, и, если ему не хочется выглядеть глупо, писать условие без двусмысленностей.*

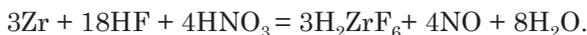
Металлическая цепочка и золотой ключик образуют гальваническую пару. Металлическая цепочка – например, железная (или алюминиевая) – растворяется при погружении в раствор кислоты (или щелочи), а на поверхности золота происходит выделение водорода. В случае медной цепочки возможна реакция с раствором азотной кислоты.

4. На Всесоюзной олимпиаде, с которой взята данная задача, предполагалось простое решение – фосфат и дигидрофосфат натрия. Первый гидролизует, давая щелочной раствор, второй – кислый (кстати, почему?). Но есть и другие варианты, такие, как ацетат натрия и ацетат алюминия и др. сочетания слегка кислая – слегка щелочная среда после гидролиза, ведь речь идет о лакмусе с его уширенным рН перехода красного цвета в синий между 5 и 8.

5. Сильные окислительные свойства царской водки по отношению к таким металлам, как золото, платина и некоторым другим, объясняются тем, что растворение происходит за счет одновременного действия сразу двух факторов: окислительного действия азотной кислоты и последующего образования комплексных ионов из ионов металла и хлорид-иона. Поэтому, если растворяемый металл образует устойчивые комплексные ионы с хлорид-ионами, соляная кислота усиливает действие азотной кислоты (более наглядным, хотя и не совсем точным, объяснением сильных окислительных свойств царской водки является образование в ней неустойчивого нитрозилхлорида, распадающегося с образованием атомарного хлора). Но, если металл в условиях реакции образует нерастворимый хлорид, или же хлоридные комплексы данного металла являются недостаточно устойчивыми по сравнению с аквакомплексами, то царская водка действует на металл намного слабее, чем азотная кислота.

Наглядным примером является серебро, легко растворимое в азотной кислоте, но слабо подверженное действию смеси азотной и соляной кислот из-за образования плохо растворимого хлорида AgCl .

Для ряда металлов комплексообразование с ионами Cl^- значительно менее характерно, чем с другими анионами. Например, цирконий (IV) образует очень устойчивые комплексные ионы с фторид-ионами, соответствующие же хлоридные комплексы неустойчивы. Именно поэтому цирконий, на который практически не действуют азотная кислота и царская водка, относительно легко растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот:



6. Решения задач 6–7 ищите сами. Можем отослать к библиографической редкости – книге М. Джуа «История химии», а можем и в поиск по сети – например, http://ru.wikipedia.org/wiki/История_химии. Читайте, наслаждайтесь – история химии столь же увлекательна и всегда так же предвзято изложена, как и история общества.

7. Аналогично. По химии элементов существует канонический справочник: Турова Н.Я. «Неорганическая химия в таблицах», Высший химический колледж РАН, — М., 1997. Урезанный вариант для школьников: Турова Н.Я. «Таблицы-схемы по неорганической химии», МЦНМО, — М., 2009.

2.2. Цепочки и методы синтеза.

1. При одновременном добавлении растворов хлорида олова(II) и дихромата калия как к 40 %-ной серной кислоте, так и к 40 %-ному раствору едкого калия образуются прозрачные растворы, отличающиеся по окраске. Напишите уравнения возможных реакций.

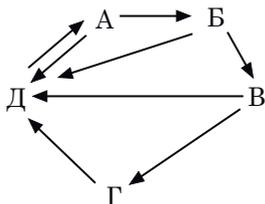
2. На основании знаний о свойствах бензола и его производных напишите уравнения реакций, с помощью которых можно наиболее коротким путем получить этилбензоат, а также орто-, мета- и пара-аминобензойные кислоты.

3. Как осуществить превращение циклогексанона в циклопентанон и обратно?

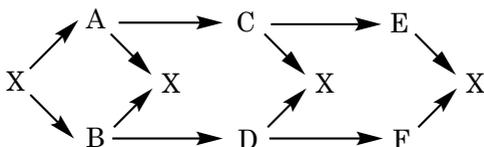
4. Как из 3,3,3-трифторпропена-1 можно получить 3,3,3-трифторпропанол-1, 1,1,1-трифторпропанол-2 и 2,2,2-трифторэтанол? Предложите схемы возможных путей синтеза названных соединений с указанием реагентов и условий, в которых будут происходить предложенные Вами реакции. Обсудите, какой из названных спиртов будет обладать наибольшей, а какой – наименьшей кислотностью.

5. Приведите примеры взаимодействий, в результате которых образуются только два вещества: азот и вода. Укажите, какие из этих реакций имеют применение в науке и технике. (Уравнения однотипных реакций не приводить).

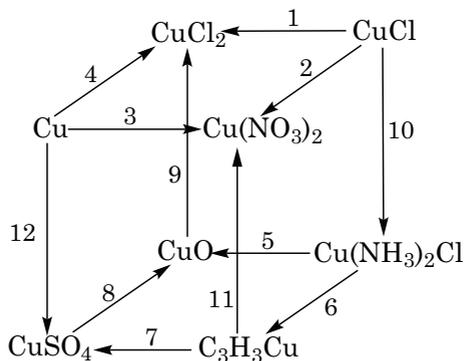
6. Предложите вещества, химические свойства которых соответствуют приведенной схеме превращений (при действии других веществ или изомеризации). Число промежуточных веществ в цикле не ограничено.



7. Предложите вещества, химические свойства которых соответствуют приведенной схеме превращений (при действии других веществ или изомеризации).



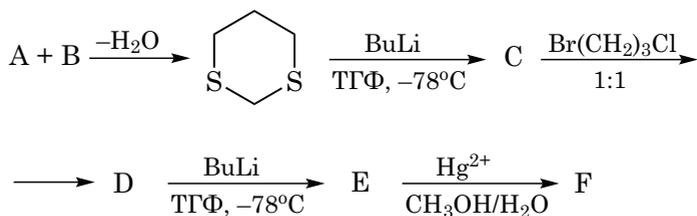
8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



9. В органической химии часто используются соединения, один из атомов в которых заменен более тяжелым изотопом. Химические свойства при этом не изменяются, а путь соединения или его части можно проследить, отыскав в продуктах реакции «меченый» атом. Предложите метод синтеза одного из таких соединений – бензола, в котором один из атомов углерода – ^{13}C , используя в реакциях любые не содержащие этого изотопа вещества, а в качестве источника ^{13}C – любые неорганические вещества.

10. В спектральных методах ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H используются дейтерированные (содержащие атомы дейтерия вместо водорода) растворители, не дающие пиков в спектрах ЯМР ^1H . Синтезируйте известные вам полностью дейтерированные органические растворители, используя в качестве источника дейтерия тяжелую воду – D_2O .

11. Вещество F было впервые синтезировано по приведенной ниже схеме (выход 50%):

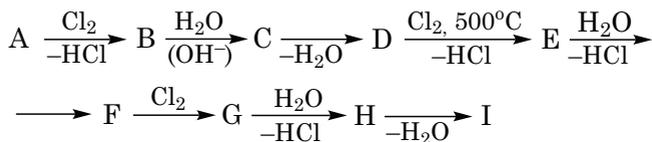


Само же вещество F может быть легко (в одну стадию) превращено в циклобутан.

Вопросы:

- Расшифруйте схему синтеза.
- Предложите наилучший способ превращения вещества F в циклобутан.
- Как получить циклобутан в одну стадию из E?

12. Дана следующая последовательность превращений:



Вещество E содержит 47,06 % C, 6,54 % H и 46,40 % Cl (по массе), причем в молекуле E содержится лишь один атом хлора.

а) Приведите структурные формулы веществ А–І и напишите уравнения соответствующих реакций.

б) Напишите структурные формулы возможных изомеров вещества Е и объясните, почему в данных условиях из D образуется именно изомер Е.

в) Укажите способ обнаружения вещества Н.

г) Вычислите массу 60%-ного (по массе) раствора азотной кислоты, необходимого для реакции с 5 моль вещества Н.

13. Осуществить синтез изотопно чистых соединений:

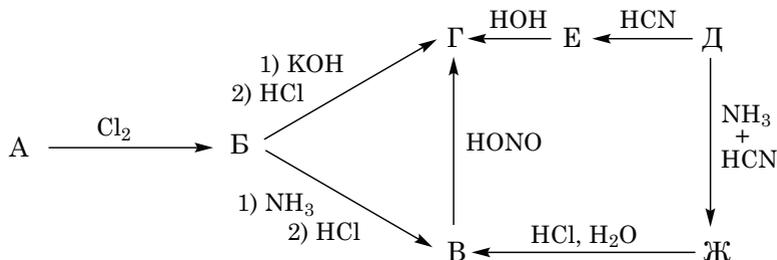
метан- D , метан- D_2 , метан- D_3 , метан- D_4 , бензол- D , бензол- D_6 , циклогексан- D_{12} . Какими физическими методами можно убедиться в степени изотопной чистоты данного соединения? Приведите примеры.

14. Превратить акриловую кислоту, меченную ^{13}C по второму атому углерода: $CH_2=C^*H-COOH$, в меченную по третьему атому, полностью сохранив метку и не разбавив продукт немеченым соединением. Можно использовать любые вещества, не содержащие метку ^{13}C .

15. Превратить акриловую кислоту, меченную ^{13}C по третьему атому углерода: $C^*H_2=CH-COOH$ в меченную по второму атому, полностью сохранив метку и не разбавив продукт немеченым соединением. Можно использовать любые вещества, не содержащие метку ^{13}C .

16. В лаборатории имеется оксид меди, содержащий кислород ^{18}O . Как получить из него меченый оксид фосфора (V), не загрязненный другими изотопами кислорода? Приведите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают.

17. Вещество Г может быть получено из веществ А и Д несколькими способами согласно следующей схеме:



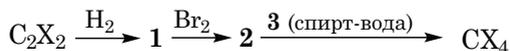
В соединении А массовая доля углерода составляет 48,60 %, водорода – 8,10 %, кислорода – 43,30 %. При взаимодействии этого соеди-

нения с порцией свежеприготовленного гидроксида серебра (I) образуется нерастворимая соль.

В соединении Д массовая доля углерода составляет 54,54 %, водорода – 9,09 %, кислорода – 36,37 %. Реагируя с NaHSO_3 , Д образует вещество, содержащее 21,6 % серы.

- Определите структурные формулы веществ А–Ж.
- Проведите классификацию реакций, указанных в схеме, по их механизму.
- Какие типы изомерии характерны для вещества Г?

18. Вещество C_2X_2 может вступать в следующие превращения:

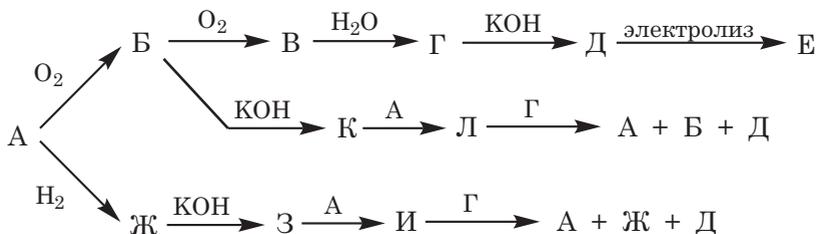


где X – некоторый элемент, а 3 – соль калия. C_2X_2 способен при некоторых условиях тримеризоваться с образованием циклического продукта.

- 1) Определите X, нарисуйте структурные формулы C_2X_2 и CX_4 .
- 2) Напишите формулы веществ 1 – 3.
- 3) Какие из упомянутых веществ способны реагировать с водой?

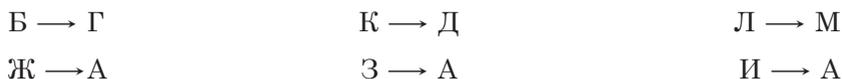
Напишите уравнения соответствующих реакций.

19. Простое вещество А служит исходным веществом для синтеза ряда соединений от Б до Ж, протекающего по схеме (указаны только продукты, содержащие структурный элемент превращений А:



Известно, что вещество А твердое и не растворяется в воде, вещества Б и Ж – газы, растворимые в воде, а вещества Д, Е, З, И – твердые и растворимые в воде. В водных растворах вещества Б, Ж, И, К, Л реагируют с Е, давая во всех случаях Д и Г.

Взаимодействие веществ Б, Ж, З, И, К и Л с иодом в водном растворе приводит к следующим превращениям:



вращении бензола образуется лишь один из них. В соединениях (1) и (5) один атом кислорода входит в состав цикла. Кроме того, соединение (5) является одноосновной кислотой, а его превращение в (6), по-видимому, является одностадийным процессом.

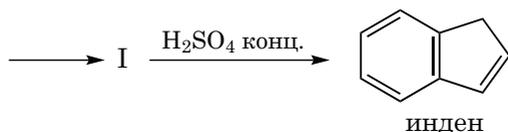
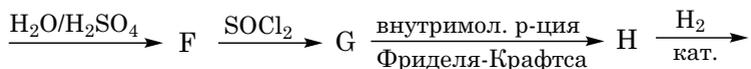
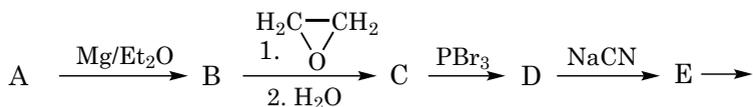
1. Напишите структурные формулы всех промежуточных продуктов (1) – (5).

2. Предложите механизм превращения (4) в (5).

3. Предложите схему превращения (5) в (6).

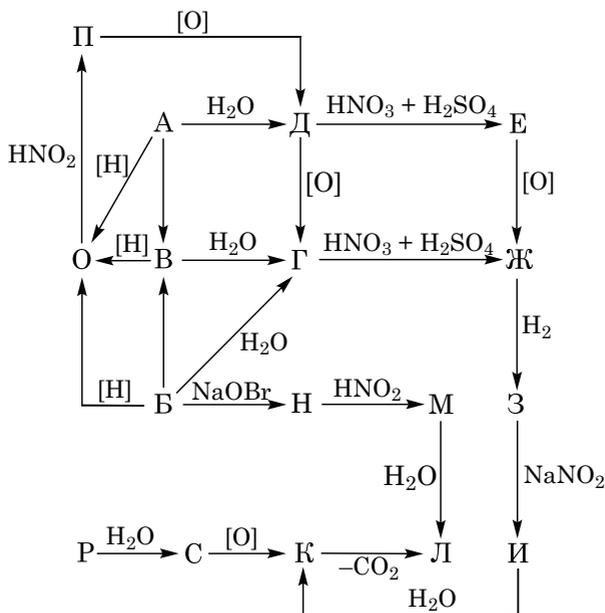
4. Каков, на Ваш взгляд, следующий этап биохимического превращения продукта (6)?

22. Органическое соединение А – исходное вещество для получения следующих продуктов:



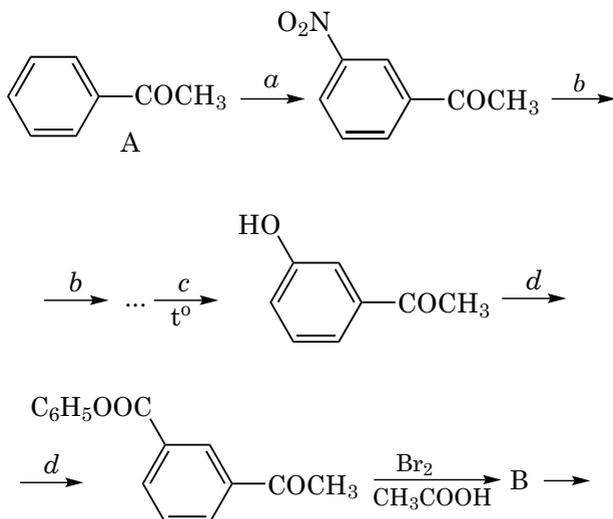
Проанализировав эту схему превращений, определите химическую природу и структуру всех продуктов реакций. Напишите уравнения реакций.

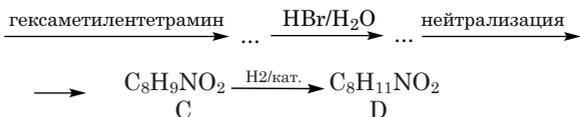
23. Дана схема превращений веществ А и Б – изомеров с суммарной формулой $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$. Известно, что относительная молекулярная масса одного из образующихся веществ Н равна 93.



Определите формулы всех веществ от А до С и напишите уравнения реакций.

24. Ацетофенон является исходным веществом А для синтеза физиологически активного соединения Д по схеме:





- Напишите структурные формулы соединений В, С и D.
- Какие вещества были использованы на стадиях *a*, *b*, *c*, *d*?
- Приведите формулы соединений, которые образуются при обработке вещества С 10 % соляной кислотой, б) 10 % раствором NaOH.
- Обозначьте звездочкой в формуле соединения D центр хиральности и изобразите формулу, отражающую пространственное строение энантиомера (*R*-формы) этого соединения.

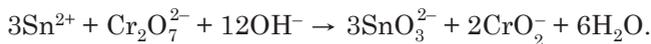
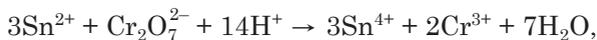
25. При обработке 1 моль 2-метил-1,4-дихлорбутана водным раствором, содержащим 2 моль гидроксида калия, получается вещество А. При действии фосфорной кислоты на вещество А образуется легколетучее вещество Б, которое не обесцвечивает бромную воду и в обычных условиях не реагирует с натрием. В присутствии оксида алюминия при повышенной температуре вещество А превращается в вещество В. Это вещество присоединяет 1 моль водорода. При этом может образоваться несколько изомерных продуктов, среди которых преобладает изомер Г, являющийся термодинамически более устойчивым среди остальных. Изомер Г в разбавленном водном растворе перманганата калия превращается в соединение Д, обладающее следующими свойствами:

- под действием 30%-ной серной кислоты оно дегидратируется и перегруппировывается в соединение Е;
- при окислении тетраацетатом свинца соединение Д расщепляется на два вещества Ж и З, являющихся продуктами крупнотоннажного органического синтеза;
- вещество Ж дает реакцию серебряного зеркала, а вещество З – нет, но оба реагируют с соединением Д с образованием циклических продуктов И и К.

Напишите уравнения всех протекающих реакций.

Решения

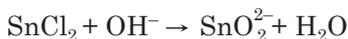
1. Эквивалентные количества бихромата калия и хлорида олова (II):



Недостаток SnCl_2 :



Недостаток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

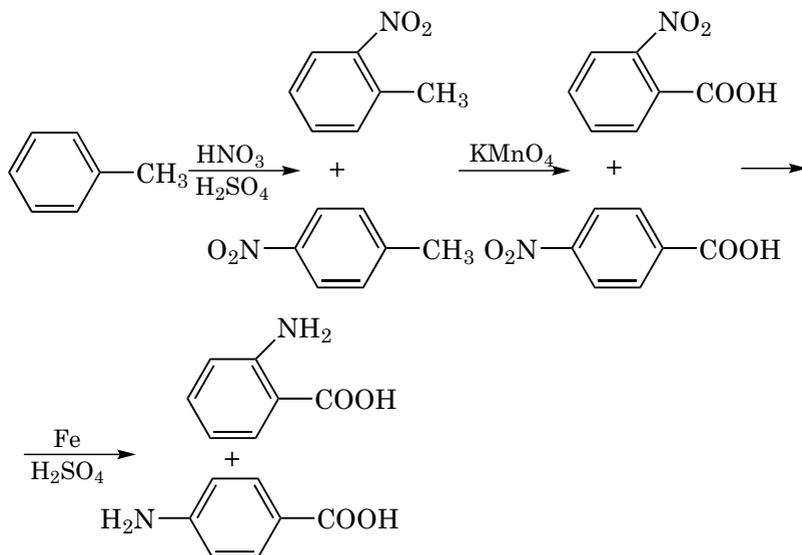


Было бы полезно рассмотреть также возможность гидролиза (и отвергнуть ее).

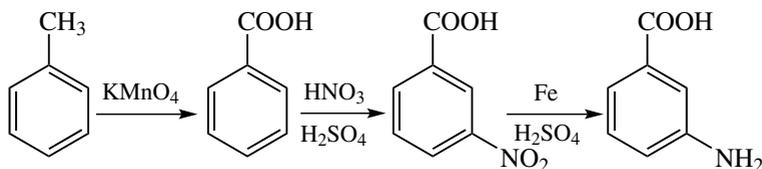
2. а) Синтез этилбензоата:



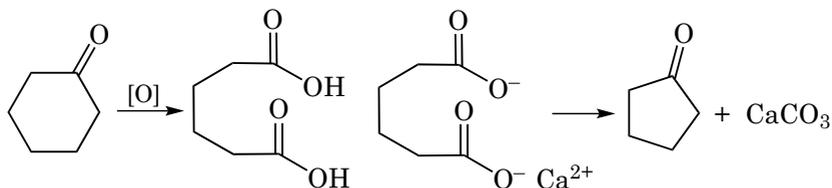
б) Синтез *o*- и *n*-аминобензойных кислот:



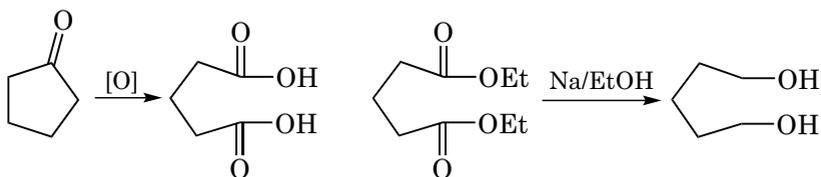
в) синтез *m*-аминобензойной кислоты:



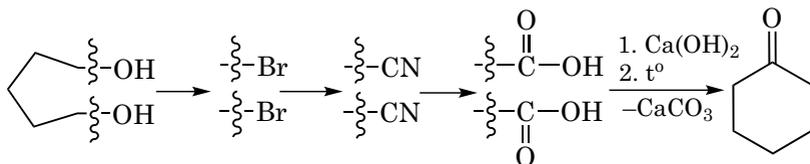
3. Циклогексанон при окислении азотной кислотой образует адипиновую кислоту $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$; пиролиз кальциевой соли этой кислоты приводит к циклопентанону.



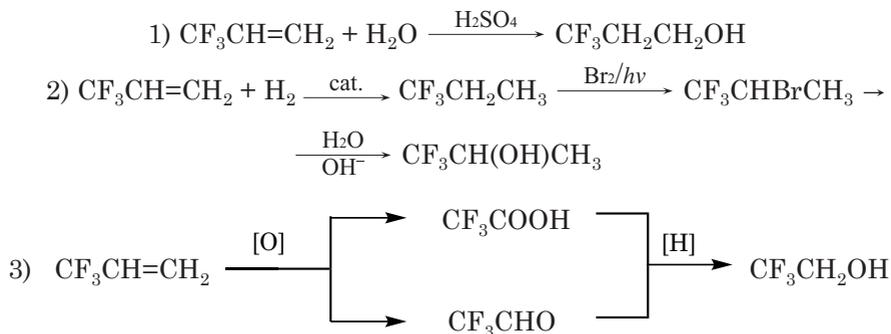
Для обратного превращения надо окислить циклопентанон азотной кислотой до глутаровой кислоты HOOC(CH₂)₃COOH; восстановить диэтиловый эфир натрия и спиртом (метод Буво–Блана) с образованием пентаметиленгликоля HO(CH₂)₅OH;



заменить обе гидроксильные группы на бром; заменить атомы брома нитрильными группами (водно-спиртовой KCN); гидролизовать динитрил до HOOC(CH₂)₅COOH и пиролизовать кальциевую соль этой дикарбоновой кислоты:



4. Задача основана на реакциях присоединения против правила Марковникова:



4) Ряд кислотности:



Понятно, что электронные эффекты – чисто индуктивные, при этом CF_3 оттягивает электроны, CH_3 – отталкивает. Совместное действие CF_3 и CH_3 во втором соединении приводит к меньшей кислотности, чем в первом.

5. 1) Восстановление оксидов азота водородом.

2) Окисление кислородом (или озоном) водородных соединений азота: аммиака, гидразина, гидразингидрата, гидроксилamina, азотистоводородной кислоты, азида аммония и др.

3) Окисление водородных соединений азота пероксидом водорода.

4) Взаимодействие водородных соединений азота с оксидами и кислотными азотными кислотами.

5) Разложение нитрита аммония.

Применяется:

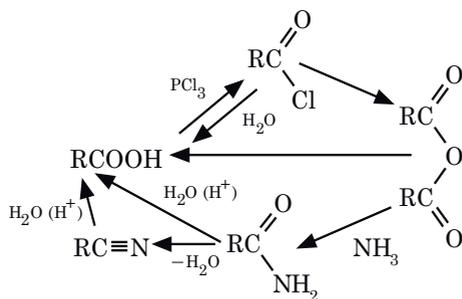
– в газообъемном анализе (реакция $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$);

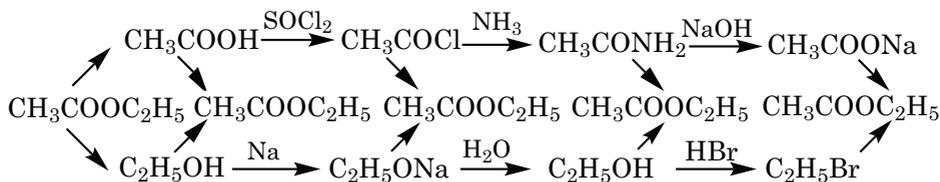
– для получения азота (разложение нитрита).

– для удаления NO из отходящих газов азотнокислотных заводов используют реакцию с аммиаком;

– в ракетной технике (реакция гидразина с кислородом, с пероксидом водорода, азотной кислотой).

6. Примеры расшифровки схемы:





8. 1) Хлорид меди (I) окисляется хлором:



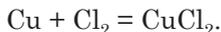
2) Хлорид меди (I) окисляется азотной кислотой:



3) Медь растворяется в азотной кислоте:



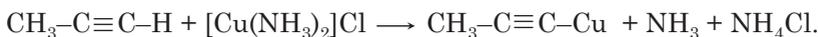
4) Медь окисляется хлором при нагревании:



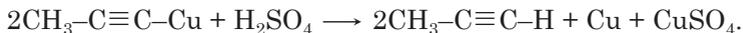
5) Хлорид диамминмеди (I) при обжиге в атмосфере O_2 образует CuO :



6) При пропускании пропина через раствор хлорида диамминмеди (I) выпадает осадок:



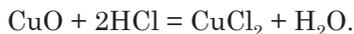
7) Соль меди $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-Cu}$ при действии разбавленной серной кислоты превращается в сульфат Cu_2SO_4 , который сразу же разлагается на Cu и CuSO_4 :



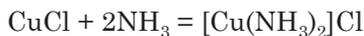
8) Сульфат меди (II) при нагревании разлагается:



9) Оксид меди (II) растворяется в соляной кислоте:



10) При растворении хлорида меди (I) в избытке водного раствора аммиака образуется хлорид диамминмеди (I):



11) Соль меди $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-Cu}$ при действии разбавленной азотной кислоты окисляется до $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:



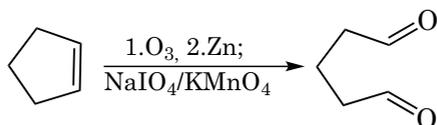
12) Медь растворяется в концентрированной серной кислоте:



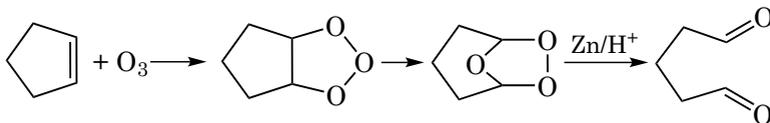
9. Возможны различные пути синтеза:

Вариант 1:

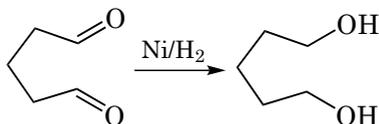
1 стадия:



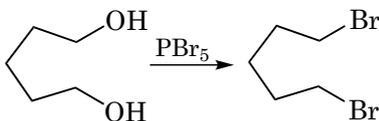
механизм:



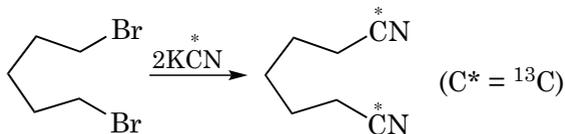
2 стадия:



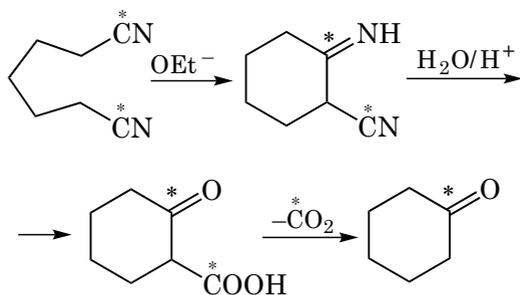
3 стадия:



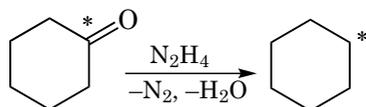
4 стадия:



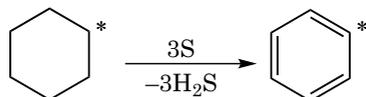
5 стадия (конденсация по Торну-Циглеру):



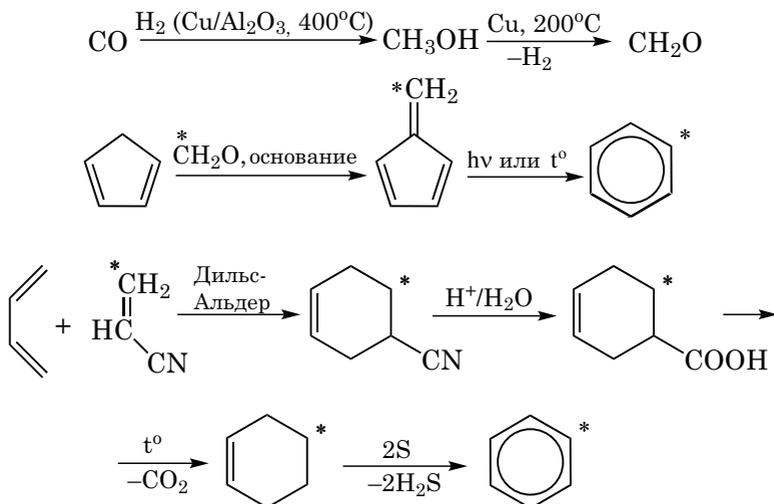
6 стадия (восстановление по Кижнеру-Вольфу):



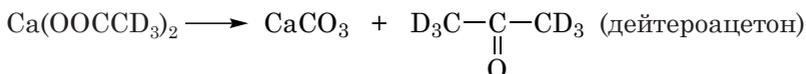
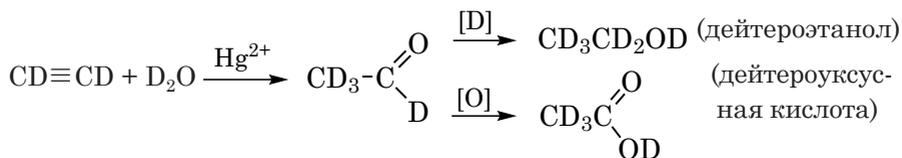
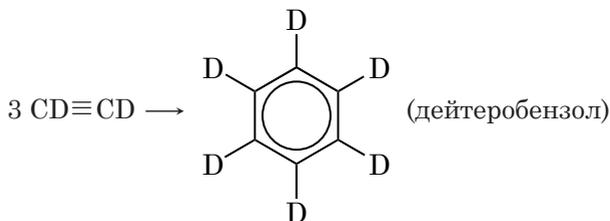
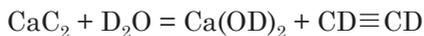
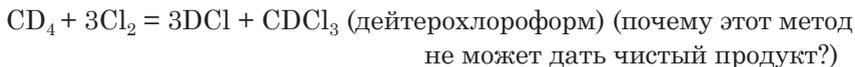
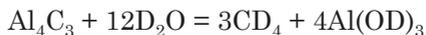
7 стадия:



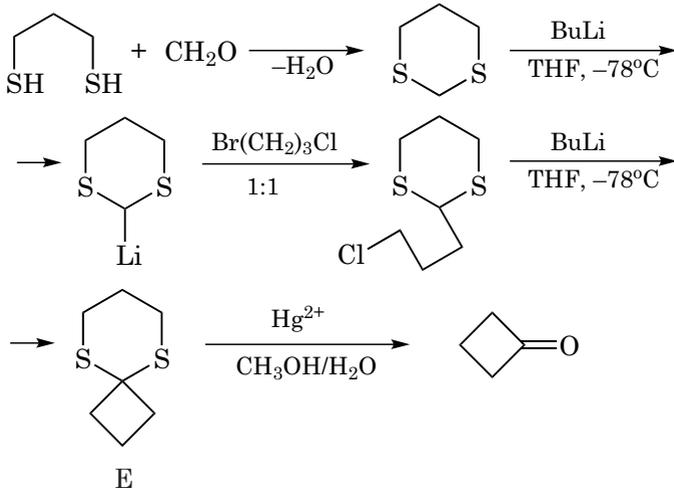
Вариант 2.



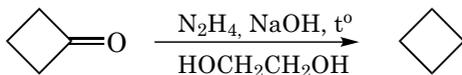
10. Примеры синтезов основных органических растворителей:



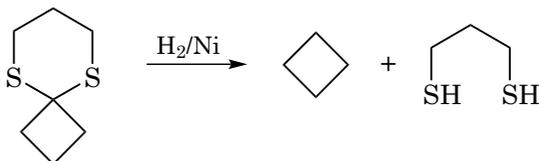
11.



б) Лучший вариант восстановления циклобутанона в циклобутан – восстановление по Кижнеру–Вольфу:



Циклобутан можно получить и в одну стадию из E осторожным гидрированием на никеле:

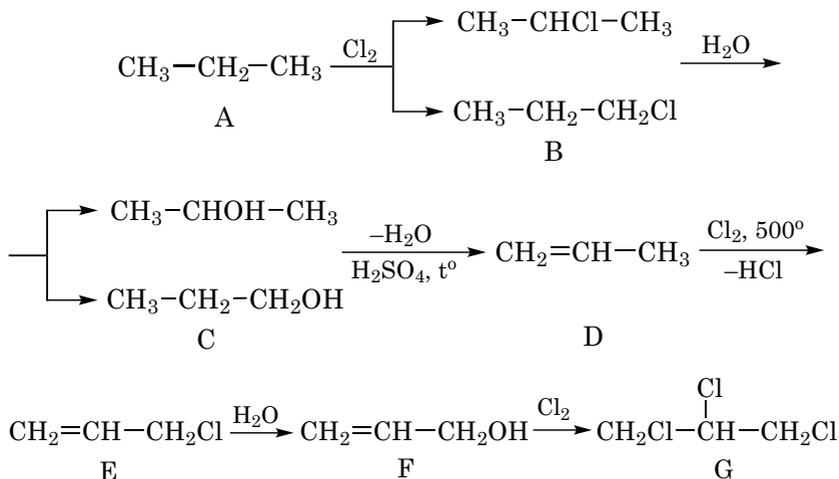


12. В решении этой задачи содержится масса полезных сведений из химии, поэтому мы его приводим полностью, из олимпиады 1980-го года.

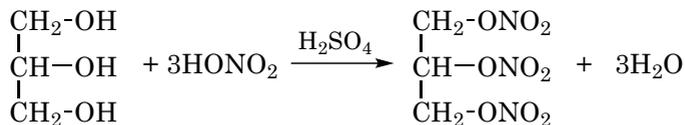
а) В 100 г вещества E содержится 47,06 г С, 6,54 г Н и 46,40 г Сl. Пусть формула E – $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$, тогда

$$x:y:z = \nu_{\text{C}}:\nu_{\text{H}}:\nu_{\text{Cl}} = \frac{47,06}{12} : \frac{6,54}{1} : \frac{46,40}{35,5} = 3,92 : 6,54 : 1,31 = 3:5:1$$

Простейшая формула E – $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$. Так как в молекуле E по условию задачи имеется только один атом хлора, простейшая формула совпадает с молекулярной. Вещество E получено в результате высокотемпературного хлорирования D и, по всей вероятности, представляет собой аллилхлорид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$. В таком случае цепочку превращений можно расшифровать следующим образом:

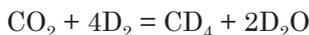


г) 1 моль глицерина реагирует с 3 моль HNO_3 :

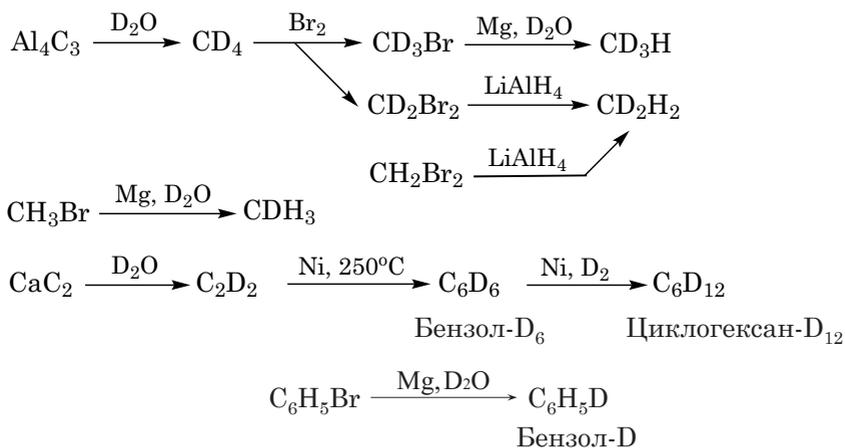


Следовательно, для реакции с 5 моль глицерина понадобится 15 моль HNO_3 ($M = 63$ г/моль), или $63 \cdot 15 = 945$ г HNO_3 , которая содержится в $945/0,6 = 1575$ г 60%-ного раствора этой кислоты.

13. Синтез дейтерированных углеводов проводится по следующим уравнениям:



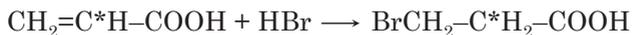
(промышленный синтез, катализатор – никель Ренея)



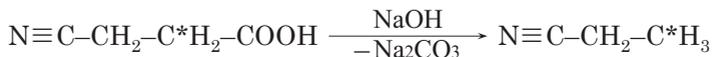
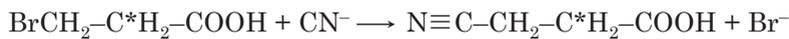
Методы контроля изотопной чистоты: масс-спектрометрия, хроматография, спектроскопия ядерного магнитного резонанса на протонах (ПМР) и на ядрах изотопа углерод-13 (ЯМР- ^{13}C).

14. Глобально стоит задача: изменить положение заместителя, не меняя количество атомов углерода.

Для решения этой задачи необходимо вспомнить, что правило Марковникова – не догма, и в присутствии электроноакцепторных заместителей рядом с двойной связью присоединение HNaI идет совершенно наоборот – к наиболее гидрогенизированному атому присоединяется как раз галоген:



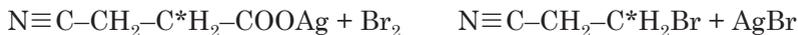
Для чего ввели бром? Стандартный метод переноса COOH-группы состоит во введении CN-группы в нужное место, затем декарбоксилировании «старой» COOH, затем в гидролизе нитрила. Ну, а нитрильная группа легко вводится замещением брома:



Дальше галогенируем в альфа-положение, отщепляем HNaI и гидролизуем нитрил:



Можно и проще – на стадии декарбоксилирования сразу подставить галоген:



после чего отщепить HBr и гидролизом получить искомый продукт.

15. Все то же самое, только метка на другом атоме углерода.

16. $5\text{Cu}^{18}\text{O} + 2\text{P} = \text{P}_2^{18}\text{O}_5 + 5\text{Cu}.$

Реакция протекает при нагревании без доступа кислорода.

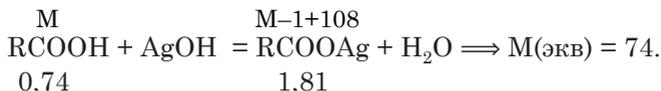
17. Изучив внимательно схему превращений и зная состав веществ А и Д, можно предположить, что исходное вещество А – органическая кислота, а вещество Д – карбонильное соединение, которые разными путями переходят в оксикислоту Х.

Обозначим суммарную формулу соединения А как $(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)_m$ и по известным массовым долям углерода, водорода и кислорода вычислим мольное соотношение С, Н и О в молекуле этой кислоты:

$$\begin{aligned} n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) &= \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{\omega(\text{O})}{M(\text{O})} = \\ &= \frac{48,60}{12} : \frac{8,10}{1} : \frac{43,30}{16} = 4,05:8,1:2,71 \end{aligned}$$

Приводим полученное отношение к простейшим целочисленным значениям, а именно: 3:6:2. Такому соотношению соответствует формула $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

По условию задачи, 0,74 г этой кислоты дает 1,81 г серебряной соли; значит, можно найти ее эквивалентную массу:



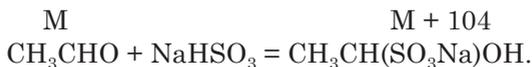
Если кислота одноосновная, то ее молекулярная масса совпадает с эквивалентной и соответствует формуле $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (пропионовая кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$). Кислота не может быть двухосновной, так как в этом случае ее формула была бы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ или $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{COOH})_2$, а это невозможно: в насыщенной структуре C_4H_{10} нет места еще двум одновалентным заместителям COOH . Это справедливо и для других многоосновных кислот. Следовательно, единственная кислота, удовлетворяющая условиям задачи, пропионовая (пропановая).

По элементному составу вещества Д и его способности присоединять гидросульфит натрия NaHSO_3 можно заключить, что вещество Д – карбонильное соединение (альдегид или кетон).

Находим мольное соотношение углерода, водорода и кислорода в молекуле вещества Д (расчет аналогичен приведенному выше):

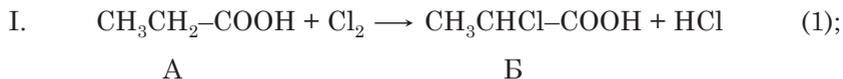
$$\begin{aligned} n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) &= \frac{\omega(\text{C})}{\text{M}(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{\text{M}(\text{H})} : \frac{\omega(\text{O})}{\text{M}(\text{O})} = \\ &= \frac{54,54}{12} : \frac{9,09}{1} : \frac{36,37}{16} = 4,54:9,09:2,28 = 2:4:1 \end{aligned}$$

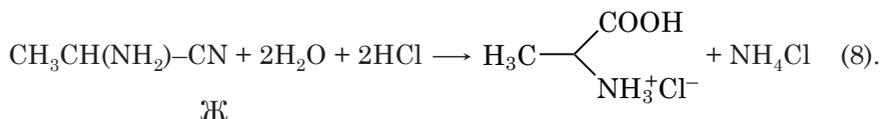
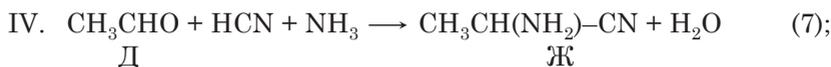
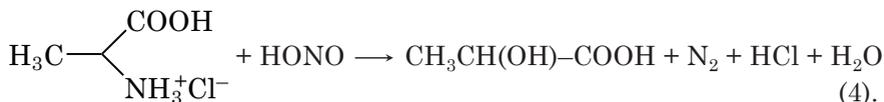
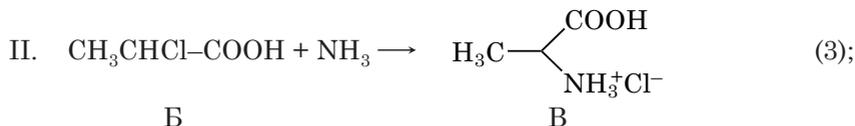
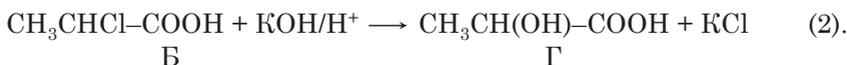
Этим данным удовлетворяет этаналь (ацетальдегид) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, или $\text{CH}_3\text{-CHO}$ ($\text{M} = 44$ г/моль). Для этого альдегида реакция с гидросульфитом натрия протекает согласно уравнению:



По условию задачи, соединение Д содержит 21,6% серы. Отсюда можно найти молекулярную массу бисульфитного производного: $\text{M} + 104 = 148$; значит, молекулярная масса неизвестного карбонильного соединения $\text{M} = 44$. Таким образом, молекулярная формула $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ совпадает с простейшей. Соединение Д — это ацетальдегид CH_3CHO .

В соответствии с приведенной в условии задачи схемой превращений вещество Г можно получить четырьмя способами (I—IV) в результате следующих реакций, протекающих по схемам:





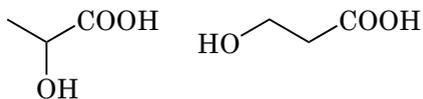
Последняя стадия способа IV – реакция (4).

Эти реакции по характеру и механизму протекания можно классифицировать так:

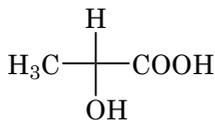
- реакция (1) – радикальное замещение (без катализатора),
- реакция (2) и (3) – нуклеофильное замещение,
- реакция (4) – окислительное расщепление,
- реакция (5) – нуклеофильное присоединение,
- реакции (6) и (8) – кислотный гидролиз,
- реакция (7) – нуклеофильное присоединение.

Синтезируемое органическое соединение Г имеет две функциональные группы (ОН и СООН), и асимметрический атом углерода, 1-оксипропановая (молочная) кислота. Она принадлежит к гомологическому ряду $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}_3$. Есть много изомеров с такой формулой; они относятся к классам оксикислот, сложных эфиров, оксикарбонильных соединений, циклических соединений. В этих соединениях может проявляться изомерия скелета, изомерия функциональных групп, изомерия положения заместителей, а также пространственная изомерия — геометрическая и оптическая. Например, сама молочная кислота существует в виде двух пространственных изомеров.

а) изомерия положения:



б) стереоизомерия:



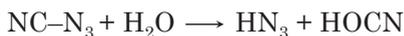
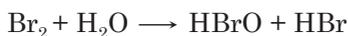
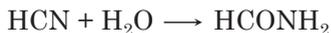
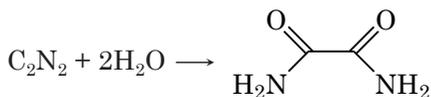
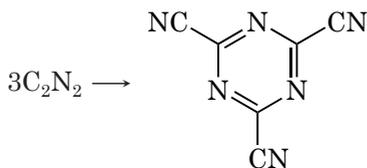
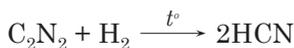
D (+), L (-) – изомеры и рацемат.

18. X=N,

C_2N_2 имеет структурную формулу $N \equiv C - C \equiv N$;



Уравнения реакций:



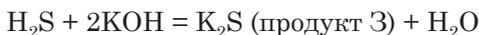
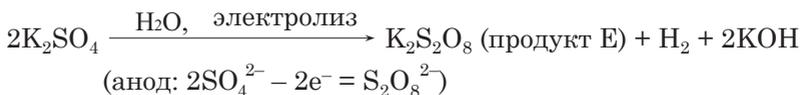
19. Анализ схемы химических превращений вещества А показывает, что это вещество способно окисляться, причем возможно ступенчатое окисление ($A + O_2 \rightarrow B$, $B + O_2 \rightarrow V$), и восстанавливаться ($A + H_2 \rightarrow Ж$). Такие окислительно-восстановительные свойства характерны для простых веществ, образуемых элементами, расположенными в главных подгруппах IV–VI групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Исходя из того, что вещество А – твердое, а образуемые им продукты окисления и восстановления В и Ж – газообразные, приходим к выводу, что веществом А может быть углерод или сера (остальные элементы IV–VI групп не удовлетворяют требованию по агрегатному состоянию веществ).

Тогда вещество Г – угольная либо серная кислота. Какая из этих кислот соответствует веществу А, можно установить, анализируя превращения $B \rightarrow Г$ под действием иода в водном растворе.

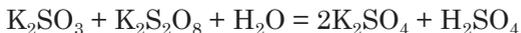
Известно, что иод в водном растворе окисляет SO_2 (возможный оксид В) до серной кислоты, а CO (также возможный оксид В) при этих условиях угольную кислоту не образует.

Таким образом, приходим к выводу, что исходное простое вещество А – сера. С ее участием в качестве исходного вещества протекают следующие процессы:

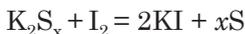
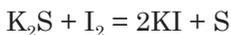
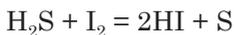
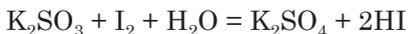
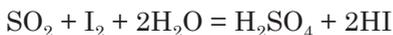
а) по схеме превращений вещества А (серы)



б) при взаимодействии с продуктом Е (пероксодисульфатом калия $K_2S_2O_8$)



в) при взаимодействии с иодом



20. Цепь последовательно протекающих реакций с исходным веществом А и синтезируемые продукты можно расшифровать, установив природу и структуру вещества Е. Исходя из элементного состава этого соединения и из способа его получения путем подкисления вещества Д (т.е. Д – соль вещества Е), можно предположить, что Е является органической кислотой.

По массовой доле углерода, водорода и кислорода вычисляем мольное соотношение атомов, входящих в молекулу кислоты Е:

$$\begin{aligned} n(C):n(H):n(O) &= \frac{\omega(C)}{M(C)} : \frac{\omega(H)}{M(H)} : \frac{\omega(O)}{M(O)} = \\ &= \frac{40,0}{12} : \frac{6,66}{1} : \frac{53,34}{16} = 3,33 : 6,66 : 3,33 = 1 : 2 : 1 \end{aligned}$$

Отсюда следует простейшая формула CH_2O ; истинная формула вещества Е будет $(CH_2O)_n$.

Далее можно предположить, что исходное вещество А, подвергаемое щелочному гидролизу, представляет собой сложный эфир, поскольку реакция гидролиза характерна для этого класса органических соединений. Один из продуктов гидролиза — вещество Б в результате цепи последовательных превращений (окисление, бромирование, гидролиз) переходит в другой продукт – вещество Д.

Следовательно, реакции при начальном участии вещества Б идут без сокращения или наращивания углеродной цепи.

С другой стороны, типичная реакция вещества З с азотистой кислотой указывает на то, что аминогруппа в З подвергается окислительному гидролизу по схеме $\text{RNH}_2 \rightarrow \text{RON}$. Согласно условию задачи, при количественном протекании этой реакции соотношение масс аминокислотного (вещество З) и гидроксипроизводного (вещество Е) составляет:

$$m(\text{З}) : m(\text{Е}) = 4,45:4,5 = 89 : 90$$

Как установлено выше, состав вещества Е отвечает формуле $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Полученному соотношению масс удовлетворяет только $n = 3$. Тогда

$$M(\text{З}) : M(\text{Е}) = M(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2) : M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 89 : 90$$

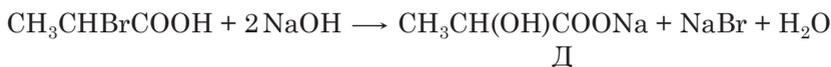
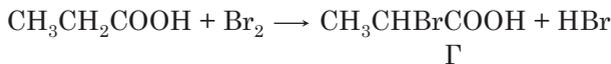
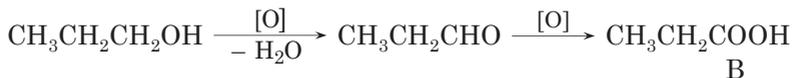
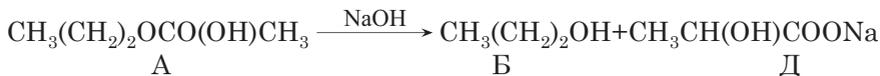
Составу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ может соответствовать одноосновная кислота (насыщенная), имеющая кроме карбоксильной группы еще одну функциональную группу, содержащую кислород. В схеме реакции образования вещества З выше было показано, что это гидроксильная группа.

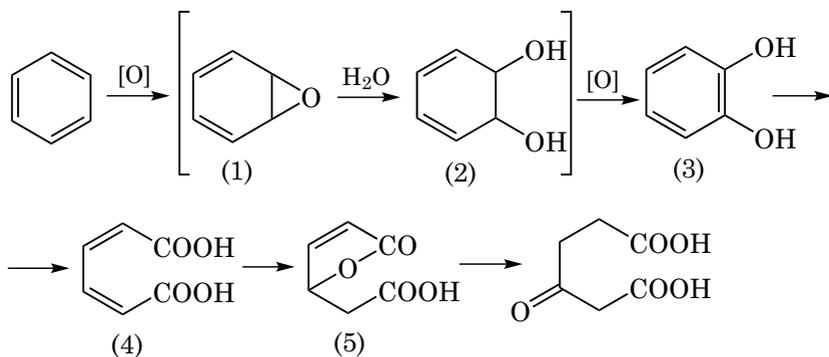
Отсюда следует, что вещество З должно иметь структуру $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (суммарная формула $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$), и, следовательно, вещество Е – это гидроксикислота $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$.

Положение группы OH в кислоте Е определяется по реакции бромирования вещества Г, а именно, бромирование идет преимущественно в α -положение.

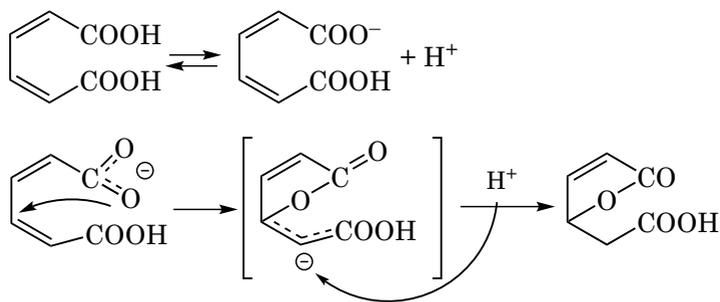
Таким образом, кислота Е – α -гидроксипропионовая, или молочная, кислота, В – пропановая (пропионовая) кислота, получаемая окислением пропанола (вещества Б), а исходное вещество А – сложный эфир пропанола и молочной кислоты.

Схемы протекающих реакций записываются так:

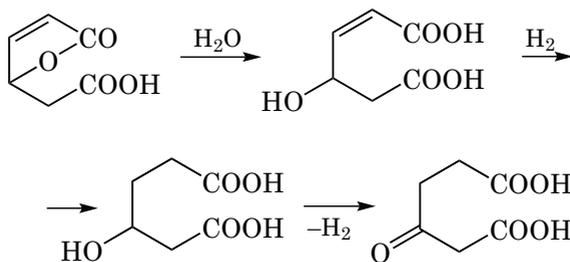




2. Превращение (4) в (5):



3. Превращение (5) в (6), вероятно, включает гидролиз внутреннего эфира и последующие стадии восстановления и окисления (дегидрирования):



4. Отщепление двухуглеродного фрагмента от С-конца (β -окисление насыщенных кислот):



22. Явных сведений, из которых следует структура какого-либо из соединений, указанных буквенными символами в условии задачи, нет. Логический анализ представленной схемы дает следующие данные.

Превращение $A \rightarrow B$, протекающее с участием магния в среде диэтилового эфира, – это реакция получения реактива Гриньяра, следовательно, исходное вещество A представляет собой арил- или алкилгалогенид. Известно, что взаимодействие реактива Гриньяра с этиленоксидом (реакция $B \rightarrow C$) приводит к образованию первичного спирта (продукт C), при этом углеродная цепь продукта удлиняется на два атома углерода.

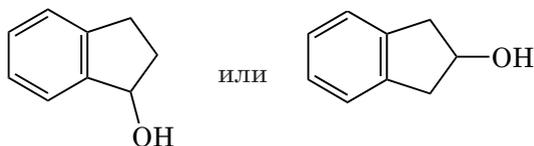
Реакция $C \rightarrow D$ при участии трибромиды фосфора – один из способов получения из спирта арилалкил- и алкилгалогенидов, значит вещество D – алкил- или арилалкилбромид, B в результате следующей реакции $D \rightarrow E$ при участии цианида натрия бром в D замещается на CN -группу и образуется нитрил (соединение E), который при кислотном гидролизе $E \rightarrow F$ (реакция омыления) дает кислоту – продукт F . В реакции $F \rightarrow G$ с участием тионилхлорида $SOCl_2$ (хлорирующий агент) гидроксил в карбоксильной группе кислоты F замещается на хлор и образуется хлорангидрид – продукт G .

Следующая в схеме реакция $G \rightarrow H$ – характерная для ароматических соединений реакция Фриделя-Крафтса, которая в данном случае протекает как внутримолекулярная циклизация.

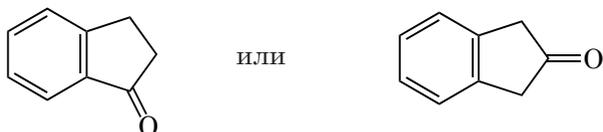
Отсюда можно сделать вывод, что вещество G относится к ароматическому ряду, а продукт реакции H – соединение с двумя конденсированными циклами.

Далее проведем аналогичные рассуждения о типе реакций и структуре продуктов реакций, рассматривая схему с конца.

Конечный продукт – инден – может быть получен дегидратацией вещества I под действием концентрированной серной кислоты при нагревании (конц. H_2SO_4 – дегидратирующий агент). Тогда соединение I должно иметь структуру:



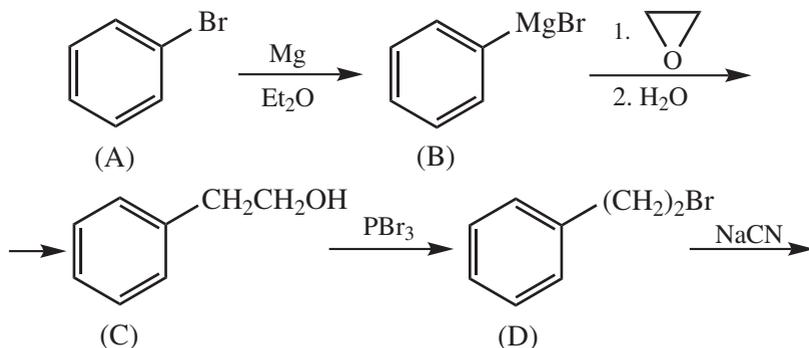
Отсюда следует, что вещество H , гидрированием которого получается вещество I , является кетоном:

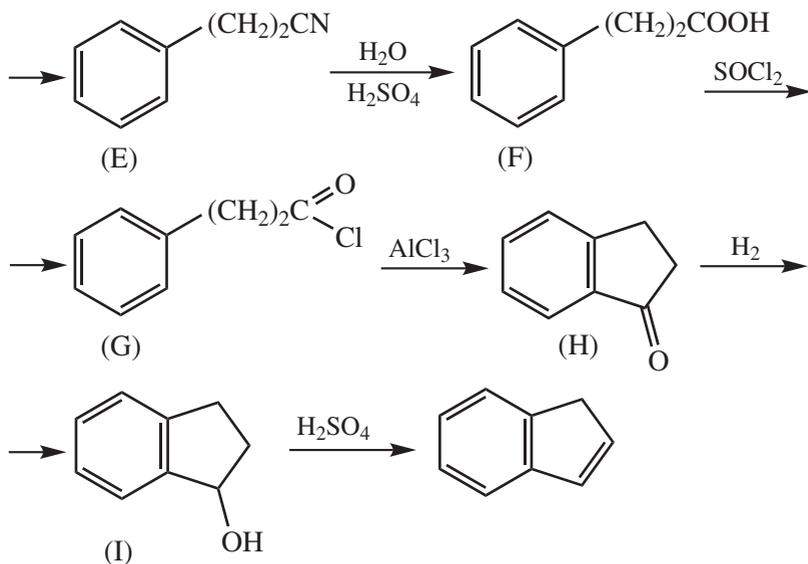


Из обоих изображенных веществ в итоге может образоваться последнее вещество в рассматриваемой цепи превращений. Чтобы уточнить структуру этого вещества, следует проанализировать реакцию его образования.

Согласно схеме вещество Н получается по внутримолекулярной реакции Фриделя–Крафтса, т. е. путем внутримолекулярного замещения водорода в орто-положении к заместителю. В результате таких реакций С-атом концевой группы заместителя оказывается присоединенным в орто-положение ароматического ядра. При этом концевая группа, например COCl , содержит реакционноспособный галоген; эта группа образуется в реакции соответствующей кислоты с тионилхлоридом. Из приведенных рассуждений следует, что соединение G – хлорангидрид кислоты, дающий при циклизации первую из изображенных структур вещества Н.

Далее, рассматривая последовательно остальные продукты реакций (с конца схемы) с учетом результатов первого анализа схемы, находим, что исходное соединение А – это галогенопроизводное бензола. С исходным, например, бромбензолом, согласно схеме протекают следующие реакции:





В-общем, эта схема не представляет собой что-то существенно выходящее за пределы школьной программы. Цепочка превращений стандартная вплоть до внутримолекулярной циклизации. Требования описать неизвестные процессы нет – все нарисовано, нужно только сообразить, что хлор вместо гидроксила в карбоновой кислоте берется из источника активного хлора; что этим источником вполне может быть предложенный в схеме SOCl_2 (а если предложить PCl_3 , так вообще все напишут правильно); что в электрофильном замещении RCl (в присутствии AlCl_3) – не обязательно вторая молекула, а может быть вполне та же самая, просто другой ее конец (внутримолекулярная реакция)...

23. Из суммарной формулы $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ веществ А и Б можно предположить, что в задаче рассматриваются ароматические соединения.

Из всех представленных в схеме продуктов реакции известна относительная молекулярная масса вещества Н, поэтому идентификацию веществ удобно начать с этого соединения. Можно предположить, что превращение $\text{H} \rightarrow \text{M}$ с участием азотистой кислоты HNO_2 есть реакция диазотирования ароматического амина (в отличие от предыдущей задачи, где такая реакция с участием алифатического соединения приводит к полному замещению аминогруппы).

Поскольку молекула вещества Н содержит ароматическое ядро, следовательно, Н может быть анилином $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, что подтверждается соответствием указанного значения $\text{M} = 93$ со значением, рассчитанным по составу:

$$M(C_6H_5NH_2) = 6 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 14 + 2 \cdot 1 = 93$$

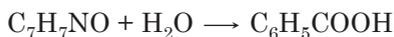
Тогда превращение $M \rightarrow Л$ – это реакция разложения диазосоединения, т. е. взаимодействие диазосоединения $C_6H_5N_2Cl$ (продукт M) с водой с образованием фенола C_6H_5OH (продукт $Л$).

Согласно схеме фенол получается также декарбоксилированием вещества $К$ (превращение $К \rightarrow Л$), значит, соединение $Л$ — гидроксibenзойная кислота $HOС_6H_5COOH$.

В свою очередь, гидроксibenзойная кислота $К$ может быть получена по схеме двумя способами. Один из них – это последовательность превращений $З \rightarrow И \rightarrow К$, включающая диазотирование вещества $З$ и взаимодействие полученного диазосоединения $И$ с водой (гидролиз). Из этого можно сделать заключение, что вещество $З$ – аминокbenзойная кислота, которая получается каталитическим восстановлением продукта $Ж$, т. е. нитробензойной кислоты.

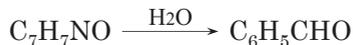
Нитробензойная кислота $Ж$ получается нитрованием вещества $Г$ (превращение $Г \rightarrow Ж$), следовательно, $Г$ – бензойная кислота C_6H_5COOH . Как известно, при нитровании производных C_6H_5COOH нитрогруппа входит в *м*-положение бензольного ядра. Это указывает на то, что все рассмотренные вещества (продукты $Е – К, Р, С$) являются *м*-дизамещенными бензола.

Анализируя превращение $Б \rightarrow Г$ (где $Г$ – бензойная кислота), легко определить структуру вещества $Б$, состав которого известен:



Очевидно, что $Б$ – это амид бензойной кислоты (бензамид) $C_6H_5CONH_2$. По условию задачи, вещества $А$ и $Б$ – изомеры.

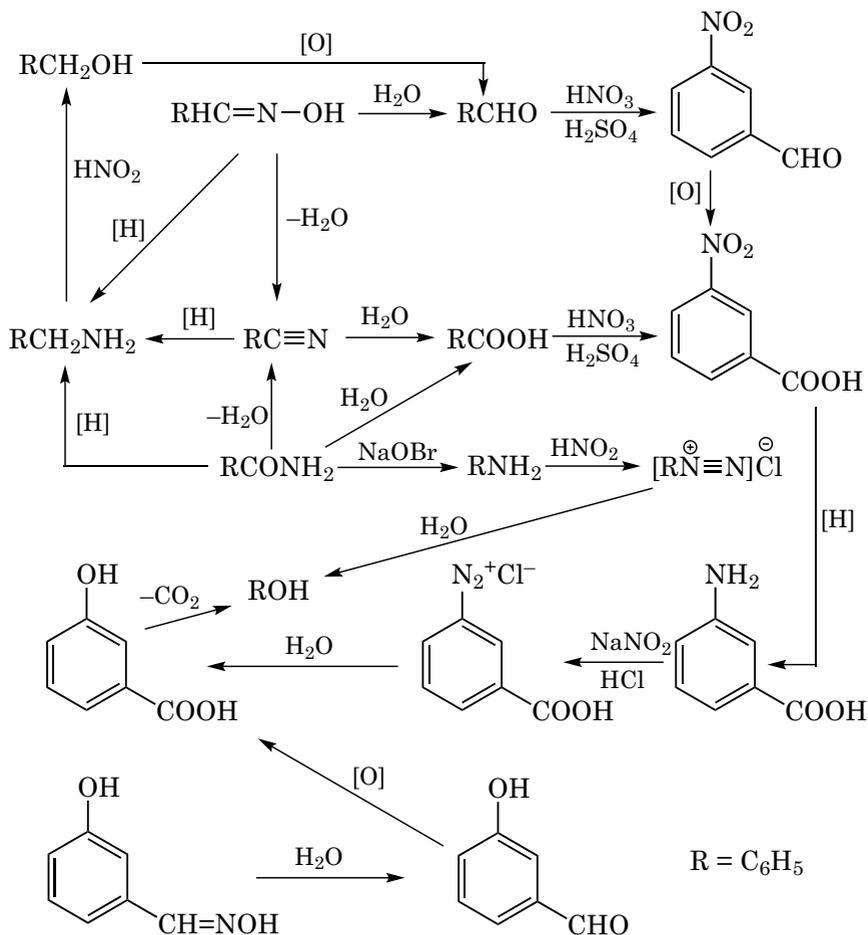
При гидролизе $А$ образуется бензальдегид:



Следовательно, $А$ содержит легкорасщепляемую связь $C=N$ и является оксимом бензальдегида $C_6H_5CH=N-OH$.

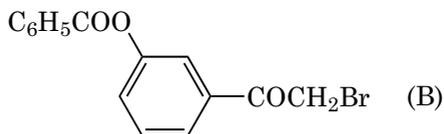
По структуре вещества $Г$ можно идентифицировать также соединения $Д$ и, соответственно, $Е$. Бензойная кислота получается окислением вещества $Д$, следовательно, $Д$ — бензальдегид C_6H_5CHO , который при нитровании дает нитробензальдегид (продукт $Е$).

Остальные вещества легко идентифицируются при составлении уравнений реакций согласно приведенной схеме:

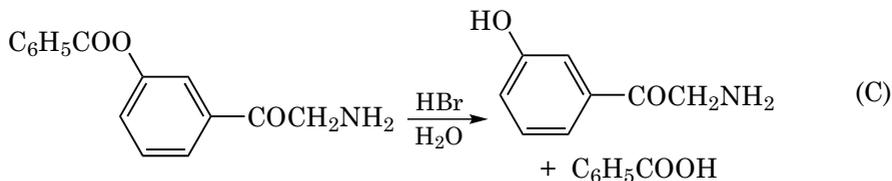


24. Для установления структуры веществ В, С и D следует использовать принцип «от противного», ставя вопрос «какие соединения не могут образоваться на соответствующих стадиях?».

При бромировании последнего из соединений, формула которого изображена, бром не может замещать водород в ароматическом ядре, и, следовательно, бромится СН₃-группа. Таким образом, вещество В должно иметь такую структуру:

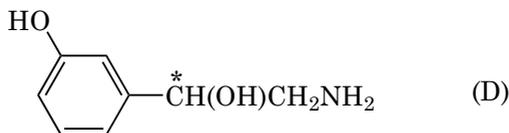


Гексаметиленetetрамин — аминирующий агент, значит, при его действии из вещества В должно получиться соединение, в котором бром замещен на NH_2 -группу. Реагент HBr в водном растворе не может выступать как бромлирующий агент по отношению к ароматическому кольцу или CH_2 -группе. Вероятно, его воздействие приводит к гидролизу сложного эфира — продукта аминирования вещества В:



Образование продукта С изображенной структуры подтверждается его суммарной формулой $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$, приведенной в условии задачи.

Поскольку соединение D отличается от соединения С только двумя атомами водорода, значит, гидрирование бензольного кольца в соединении С не произошло (при гидрировании бензольного ядра присоединяются три молекулы H_2) и водород присоединился по карбонильной группе. Таким образом, вещество D имеет структуру:



Суммарная формула, соответствующая этой структуре — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (такая же формула указана в условии задачи).

На стадиях синтеза *a* — *d* должны быть использованы следующие реагенты:

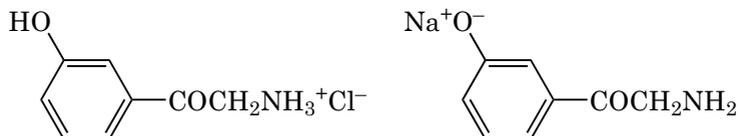
a — нитрующая смесь $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$,

b — восстановитель — железо(порошок) и вода,

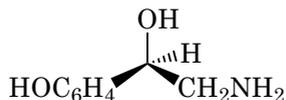
c — диазотирующий агент $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$,

d — алкилирующий агент — бензилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$.

Соединение С содержит фенольную гидроксильную группу, проявляющую кислотные свойства, и амино-группу в боковой цепи, обладающую основными свойствами, поэтому это соединение может образовывать соли как с кислотой HCl , так и с основанием NaOH :

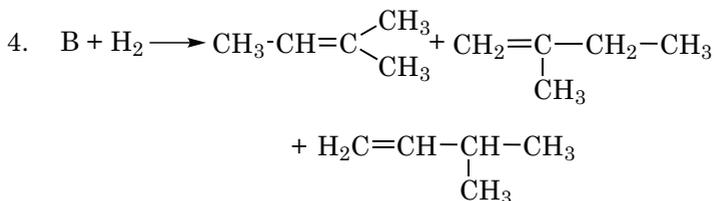
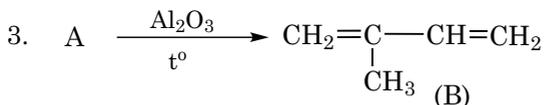
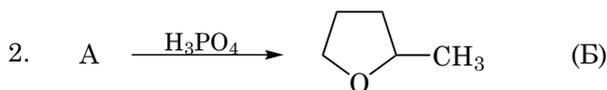
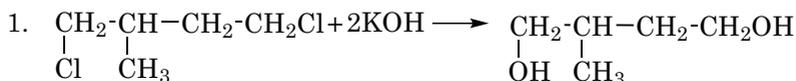


В молекуле соединения D имеется асимметрический атом углерода, поэтому соединение D имеет оптические изомеры. Приведем в качестве примера его R-форму:

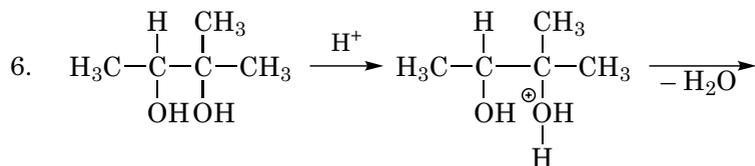
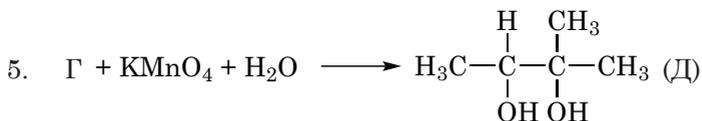


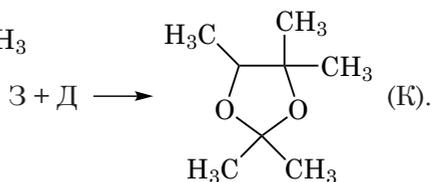
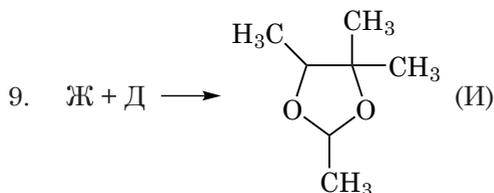
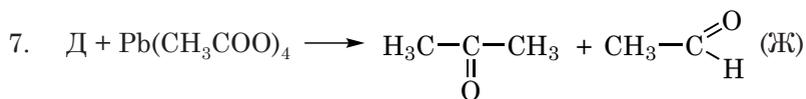
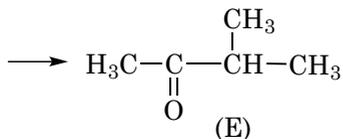
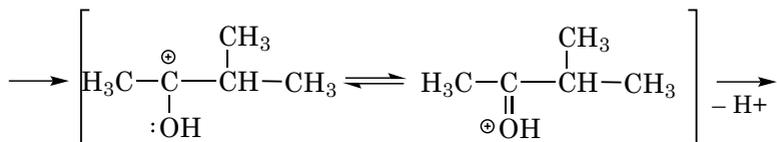
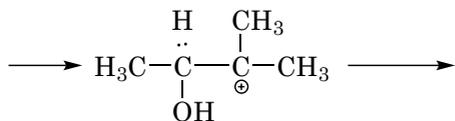
Соединение D – физиологически активное вещество.

Отвечаем на вопросы последовательно:



Наиболее устойчив самый замещенный при двойной связи изомер.

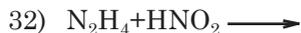
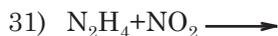
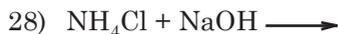




2.3. Динамические задачи.

1. Смесь простых и не очень тренировочных уравнений. Допишите правую часть уравнений реакций и расставьте все коэффициенты (электронно-ионным балансом, если знаете, что это такое):

- 1) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ конц. \longrightarrow
- 2) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ разб. \longrightarrow
- 3) $\text{Fe} + \text{HNO}_3$ разб. \longrightarrow
- 4) $\text{Zn} + \text{HNO}_3$ оч.разб. \longrightarrow
- 5) $\text{P} + \text{HNO}_3$ конц. (+ H_2O ?) \longrightarrow
- 6) $\text{S} + \text{HNO}_3$ конц. (+ H_2O ?) \longrightarrow
- 7) $\text{P}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3$ конц. (+ H_2O ?) \longrightarrow
- 8) $\text{P}_2\text{S}_5 + \text{HNO}_3$ конц. (+ H_2O ?) \longrightarrow
- 9) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3$ конц. (+ H_2O ?) \longrightarrow
- 10) $\text{HNO}_3 \xrightarrow{t^\circ}$
- 11) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t^\circ}$ (слабый нагрев и сильный)
- 12) $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 \longrightarrow$
- 13) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3$ конц., изб. \longrightarrow
- 14) $\text{NH}_4\text{HS} + \text{HNO}_3$ конц., изб. \longrightarrow
- 15) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 \longrightarrow$
- 16) $\text{Ag}_2\text{S} + \text{HNO}_3$ конц. \longrightarrow
- 17) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- 18) $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- 19) $\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow$
- 20) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (изб.) \longrightarrow
- 21) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow$
- 22) $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ (без кат.) \longrightarrow
- 23) $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ (кат.) \longrightarrow
- 24) $\text{NH}_3 + \text{NaOCl} \longrightarrow$
- 25) $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ конц. \longrightarrow



В последнем случае не забывайте, что в результате реакции не может образоваться смесь кислоты и щелочи, кислой соли и щелочи, основной соли и кислоты.

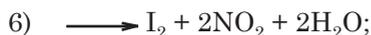
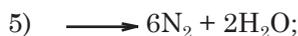
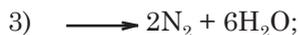
Убедились, что электронно-ионным способом уравнивать не просто проще, но и результат получается и правильный, и быстрее, чем просто электронным балансом?

Очень редко встречаются реакции, которые проще уравнивать чисто электронным балансом – это окисление-восстановление органических и некоторых сложных неорганических соединений (расчет степени окисления в которых – отдельная головная боль, поэтому химики предпочитают аккуратно поставить стрелочку вместо «равно» в таких уравнениях и обойтись вообще без коэффициентов).

34) Вот, например, уравнивать реакцию:



2. А здесь необходимо дописать левую часть уравнений реакций. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны *все* продукты реакции, с коэффициентами и без):



- 8) $\longrightarrow 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$;
9) $\longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$;
10) $\longrightarrow 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$.
11) $\longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$;
12) $\longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$;
13) $\longrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_2]\text{CO}_3 + \text{KCl} + \text{CO}_2$;
14) \longrightarrow бутантриол-1,2,4 + NaCl ?

Напишите полные уравнения реакций.

3. Как, имея в своем распоряжении только серу, нитрат серебра и воду, можно получить серную кислоту? Приведите необходимые уравнения реакций и укажите условия, в которых они происходят.

4. В результате взаимодействия водных растворов двух солей, в состав которых входит один и тот же металл, выпал осадок. Какие пары солей могли прореагировать?

5. В раствор средней соли X при постоянном перемешивании и охлаждении медленно по каплям добавляли раствор другой средней соли Y. Через некоторое время в реакционной смеси обнаружили присутствие одновременно кислой соли A, основной соли B и средней соли C. Обсудите, какие вещества могли быть использованы для проведения такого опыта. Изменится ли результат, если изменить порядок смешения растворов? Можно ли провести опыт так, чтобы в реакционной смеси одновременно присутствовали только основная соль и средняя соль; либо кислая соль и средняя соль? Дайте мотивированный ответ.

6. Какие вещества можно получить, располагая сухим нитратом натрия, концентрированной серной кислотой и водным раствором аммиака? Приведите уравнения химических реакций.

7. Какие новые вещества можно получить, используя хлор, серу, нитрат серебра, воду и продукты их превращений? Приведите уравнения химических реакций.

8. Три навески тонкоизмельченной смеси металла с его оксидом, содержащие разные количества металла, внесли в соляную кислоту. В первом случае происходило выделение газа A, во втором случае выделение другого газа B, в третьем случае выделения газа не наблюдалось. Смесь каких веществ могла быть использована для проведения опытов? Дайте мотивированный ответ и обсудите возможные варианты решений.

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

10. Установлено, что газообразный аммиак реагирует с металлическим калием лишь при нагревании до 150–200°C, тогда как жидкий аммиак реагирует с тем же калием уже при –33°C, образуя амид калия. Известно также, что металлическое железо реагирует с кислородом воздуха только при нагревании до 500–600°C, в то время как с растворенным в воде воздухом оно достаточно быстро реагирует уже при комнатной температуре. (Растворимость воздуха составляет около 2–3 объемов на 100 объемов воды).

Не противоречат ли указанные факты представлениям о зависимости скоростей химических реакций от температуры и концентрации? Дайте мотивированный ответ с уравнениями происходящих реакций.

11. Две одинаковые пластинки подвергли хромированию. Первую хромировали электролитически, используя ее в качестве катода при электролизе раствора хлорида хрома (III). Вторую длительно нагревали в парах этой соли при разрежении. Условия хромирования выбрали такими, чтобы масса хрома после окончания процесса на обеих пластинках была одинаковой.

а) Какова химическая структура хромовых покрытий на пластинках в обоих случаях?

б) Какие химические реакции протекают при хромировании?

в) Будут ли одинаковыми твердость и другие механические свойства пластинок? Почему?

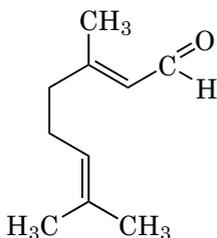
г) С поверхности пластинок полностью сошлифовали слой, содержащий хром. Масса пластинок после шлифовки оказалась различной. Какая из пластинок имеет меньшую массу и почему?

12. При осторожном внесении 10 г сплава натрия со свинцом в 25 г 5%-ного раствора медного купороса выпал окрашенный осадок, который частично растворим в разбавленной соляной кислоте. При последующем действии концентрированной соляной кислоты растворяется еще часть осадка. Остающаяся часть осадка частично растворяется в разбавленной азотной кислоте при комнатной температуре, но полностью осадок растворяется только при кипячении с концентрированной азотной кислотой. На каждом этапе обработки окраска осадка изменяется. Напишите формулы возможных компонентов выпавшего осадка и уравнения реакций, приводящих к их образованию и растворению.

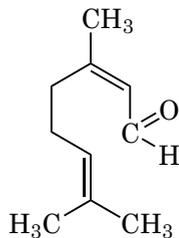
13. Обработкой красного гидроксонитрата церия(IV) конц. азотной кислотой и нитратом аммония получают жёлтый гексанитратоцереат(IV) аммония, используемый в органическом анализе как реактив на спиртовую группу. В присутствии первичных или вторичных спиртов жёлтая окраска раствора переходит в красную, а затем исчезает.

С чем может быть связан тот факт, что третичные спирты дают с реактивом неисчезающее красное окрашивание? Объясните, почему водные растворы формальдегида и ацетальдегида также дают положительную реакцию с этим реактивом.

14. Цитраль представляет собой смесь двух стереоизомерных терпеновых альдегидов – гераниаля и нералья. Оба они обладают запахом, напоминающим запах лимона

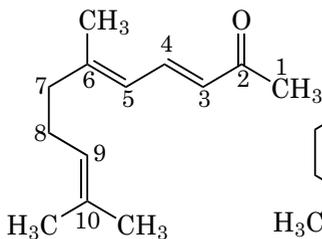


Гераниаль

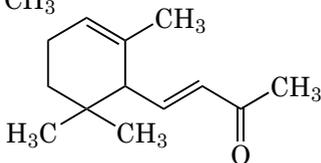
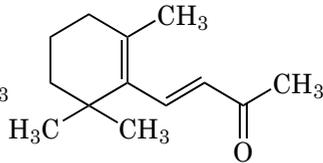


Нераль

При реакции гераниаля с ацетоном в щелочной среде образуется псевдоионон, который при обработке кислотами циклизуется с образованием смеси α - и β -иононов, вводимых в состав ряда душистых композиций с запахом фиалки, β -ионон при этом является преобладающим компонентом.



Псевдоионон

 α -Ионон β -Ионон

1) Объясните, какой тип стереоизомерии представлен в паре гераниол–нераль? Назовите эти изомеры по систематической номенклатуре. В какой из вышеприведенных структур появляются энантиомеры?

2) Напишите уравнение реакции образования псевдоиона из гетероцикла и назовите тип этой реакции. Какой из реагентов подвергается активации катализатором?

3) Объясните этапы реакций, катализируемые кислотой (образование С–С-связей при замыкании кольца и преимущественное депротонирование в β -ион) при превращениях псевдоиона в ионы. Изобразите оба пространственно реакционноспособных катиона (их структуры).

15. Химик, исследуя свойства карбонила железа А, полученного нагреванием железа в атмосфере СО, обнаружил, что на свету из него выделяются желтые кристаллы. При действии на некоторое количество этих кристаллов разбавленной серной кислоты выделяется 0,123 л газа В, а из раствора при осторожном выпаривании можно получить 0,278 г зеленых кристаллов В.

О каких веществах идет речь?

16. Вещества Б и В – структурные изомеры. Они могут быть получены при взаимодействии углеводорода А с хлором. Углеводород А – важный продукт промышленного органического синтеза. Он взаимодействует с озоном с образованием озонида. Изомер Б может быть использован для промышленного производства веществ Г и Д, которые являются исходными в производстве полиамидного волокна нейлона $6,6\text{-}[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n\text{-OH}$. Вещество Г растворимо в основаниях, Д – в кислотах. Реакция между изомером В и спиртовым раствором щелочи приводит к мономеру Е, который используют для получения хлоропрена $[-\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2-]_n$. Этот метод применяют в промышленности.

1) Изобразите структуры А, Б, В, Г, Д и Е и приведите их названия по номенклатуре IUPAC.

2) Напишите механизм реакции между углеводородом А и хлором. К какому типу относится эта реакция по своему механизму? Какой из двух изомеров образуется в большем количестве в обычных условиях?

3) Приведите уравнения:

– получения Г и Д из изомера Б;

– получения мономера Е из изомера В;

– озонирования углеводорода А и гидролиза озонида.

4) Напишите схему уравнений для промышленного производства углеводорода А из углеводорода, являющегося основным компонентом природного газа.

5) Напишите формулы возможных структур элементарного звена молекулы хлоропренового каучука.

17. Известно, что 2-бромциклогексанон под действием оснований, например, метилата натрия, образует производные циклопентанкарбоновой кислоты (перегруппировка Фаворского).

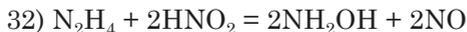
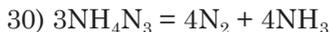
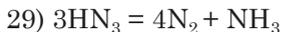
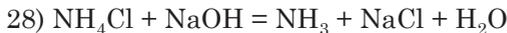
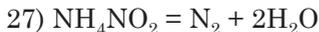
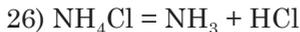
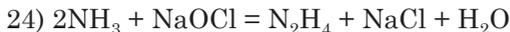
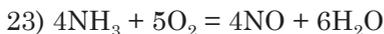
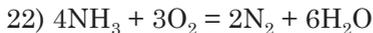
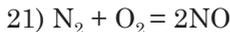
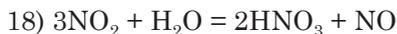
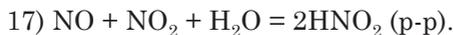
а) Где окажется изотопная метка при перегруппировке 2-¹³C-бромциклогексанона? Предложите механизм реакции.

б) Какие продукты образуются под действием электрического тока на раствор метилбензилкетона в метаноле в присутствии каталитических количеств бромида натрия? Предложите механизм реакции.

18. 0,271 г галогенида некоторого элемента, летучие соединения которого окрашивают пламя горелки в зеленый цвет, обработали избытком воды, полученный кислый раствор оттитровали 0,106 М раствором NaOH по индикатору метиловому оранжевому, причем затрачено 28,3 мл этого раствора (выделения осадка при титровании не происходило). К оттитрованному раствору добавили избыток глицерина, после чего раствор снова стал кислым, и на его дотитровку по тому же индикатору было затрачено 9,44 мл того же раствора щелочи. Какое соединение обработали водой? Объясните результаты титрований. Какое соединение образуется при обработке раствора глицерином? Ответы обосновать.

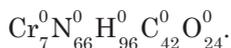
Решения

1.
 - 1) $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \text{ конц.} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 2) $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \text{ разб.} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
 - 3) $\text{Fe} + 4\text{HNO}_3 \text{ разб.} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 4) $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 \text{ оч.разб.} = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - 5) $3\text{P} + 5\text{HNO}_3 \text{ конц.} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$
 - 6) $\text{S} + 2\text{HNO}_3 \text{ конц.} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$
 - 7) $3\text{P}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 \text{ конц.} + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{NO}$
 - 8) $3\text{P}_2\text{S}_5 + 40\text{HNO}_3 \text{ конц.} + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 15\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{NO}$
 - 9) $\text{FeS}_2 + 8\text{HNO}_3 \text{ конц.} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{NO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 10) $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - 11) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
 - 12) $\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 - 13) $3\text{H}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3 \text{ конц.} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
 - 14) $\text{NH}_4\text{HS} + \text{HNO}_3 \text{ конц.} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
 - 15) $\text{FeSO}_4 + 4\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - 16) $3\text{Ag}_2\text{S} + 14\text{HNO}_3 = 6\text{AgNO}_3 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$



33) Подсказка в условии есть, сами думайте.

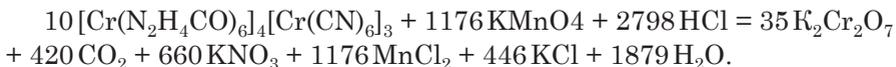
34) В комплексном соединении $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_6]_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_3$ достаточно утомительно определять окислительное число каждого атома. Но это неважно, так как нам нужно, чтобы молекула была в целом электронейтральной. Забудем о химии и применим чисто математический прием. Пусть молекула представляет собой набор нульвалентных атомов:



С такими «степенями окисления», не имеющими ничего общего с реальностью, легко расставить коэффициенты с помощью метода электронного баланса:

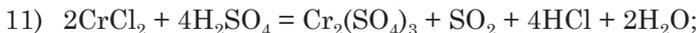
588 e⁻5e⁻

Значит, основные коэффициенты 5 и 588. Но так как в правой части уравнения число атомов хрома четное, а в левой нечетное, то основные коэффициенты удваиваются (10 и 1176):



Здесь такая арифметика приемлема, в более простых случаях – лучше все-таки с ионами...

2. Реакции 1 – 10: см. школьный учебник.



12) фосфин окисляется водным раствором дихромата калия:

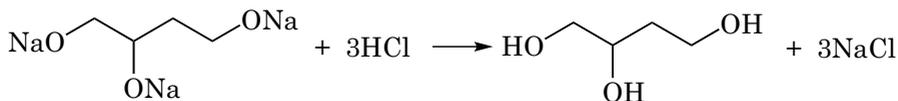
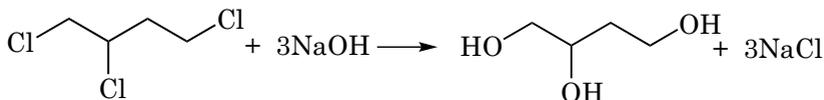


возможно “кислотно-основное” решение (при котором, правда, вода оказывается в правой части уравнения):

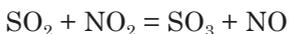


13) $2\text{ZnCl}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{OH})_2]\text{CO}_3 + 4\text{KCl} + \text{CO}_2$ (реакция происходит в водном растворе);

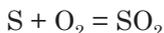
14)



3. Хороший способ напомнить тему «производство серной кислоты» из учебника. Понятно, что нужно получить диоксид серы и окислить его до триоксида. Катализатора по условию нет, значит, вспоминаем другой способ – «нитрозный»:



SO_2 получаем из серы и кислорода, образовавшегося при разложении нитрата серебра:



Дальше – по учебнику: триоксид серы вовсе не растворяем в воде, а поливаем душем из разбавленной серной кислоты (начальная порция – из прямого растворения SO_3 в воде, но с последующими – только

так), получаем олеум, который при необходимости разбавляется водой до серной кислоты нужной концентрации.

4. $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ и ZnCl_2 ; $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и AlCl_3 ; FeCl_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; MnSO_4 и KMnO_4 .

5. Обычно продуктами реакции двух средних солей являются две новые соли, по крайней мере, одна из которых нерастворима в воде; иначе комплект ионов в растворе как ни комбинируй, от перемены мест слагаемых...

Поскольку в продуктах реакции содержатся атомы Н и ОН-группы, не входившие в состав исходных средних солей, реакция протекала с участием воды, т. е. одна из образующихся солей подвергалась гидролизу, и, следовательно, была образована слабой кислотой и слабым основанием. Тогда одна из исходных солей должна была быть образована слабым основанием, а другая – слабой кислотой. Катион соли слабого основания не может иметь заряд +3, т.к. при реакции солей трехвалентных металлов с солями слабых кислот гидролиз протекает с образованием нерастворимых в воде оснований практически необратимо.

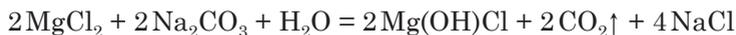
Вероятно, соль была образована ионами двухвалентного металла, например, магния, цинка, меди и др (за исключением солей щелочноземельных металлов, начиная с кальция). Одной из взятых солей может быть, следовательно, хлорид, нитрат или сульфат, например, магния.

Выбор аниона во второй соли, образованной слабой кислотой, ограничен более сильно, т.к. для многих слабых кислот характерно образование малорастворимых солей с ионами металлов, которым соответствуют слабые основания. Однако, в случае угольной или сернистой кислоты при реакциях часто выделяется за счет гидролиза карбонатов (сульфитов) углекислый газ (диоксид серы), который при избытке средней соли может дать кислую соль.

Возможное решение задачи: взаимодействие раствора карбоната натрия с раствором хлорида магния, если прибавлять раствор соли магния к раствору карбоната:



При обратном порядке смешения (прибавление к раствору с кислой реакцией) будет выделяться диоксид углерода и выпадать основная соль:

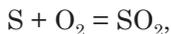
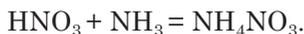
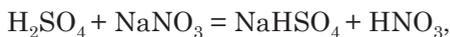
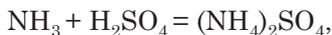
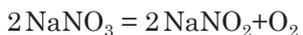


(в первом случае этот газ поглощается щелочным раствором, присутствующим в избытке: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$).

Найти пример реакции, приводящей к образованию в растворе кислой соли и средней соли, труднее, т.к. при этом должно было бы удалиться из сферы реакции основание, а большинство оснований выпадает в виде осадка и остается тем самым в реакционной смеси. Возможный пример: добавление раствора хлорида аммония к теплому раствору сульфида натрия:



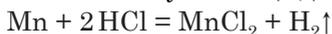
6. Уравнения возможных химических реакций:



8. Займемся комбинаторикой. У нас в условии упомянуто три элемента, способных образовывать газы – как сами по себе, так и в сочетании друг с другом – кислород, водород и хлор. Газы: H_2 , O_2 , Cl_2 , оксиды хлора.

Рассуждая логически, смесь M и MO_x может давать два разных газа с соляной кислотой, если:

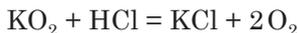
а) металл вытесняет водород, а оксид окисляет Cl^- до хлора (MnO_2 , CrO_3 и т.д.); тогда в разных сочетаниях либо металла больше, и он дает водород, а избыток реагирует с оксидом и восстанавливает его, не давая окислять HCl ; либо оксида больше, и он окисляет как металл, так и HCl , давая только хлор; либо металл и оксид находятся в стехиометрических количествах, окисляя-восстанавливая друг друга, а соляная кислота тут вообще для раствора и как подкислитель:





Конечно, такая идиллия в «разграничении полномочий», когда в растворе идет полностью одна реакция и не идет другая – это из области фантастики; но когда еще школьник поступит на химфак и ему кто-то об этом расскажет...

б) другой любопытный вариант, когда оксид (пероксид) под действием кислоты просто выделяет кислород. Например,



Тогда выделится чистый водород, если металла много (он еще и с водой прореагирует, если металл щелочной-щелочноземельный), чистый кислород, если избыток пероксида, и ничего, если металл с пероксидом взаимодействуют в стехиометрических количествах.

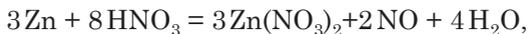
в) еще более интересный вариант, когда оксид – что-нибудь типа Mn_2O_7 . С таким окислителем HCl способен на подвиги с образованием оксидов хлора в диапазоне $\text{Cl}_2\text{O} - \text{ClO}_2$ (а может, и дальше). Что там газообразное и какой из оксидов хлора стабилен – пожалуйста в Туровские таблицы. Получаем либо сочетание $\text{H}_2 - \text{ClO}_x$ – либо ничего, если оксид и металл стехиометрически реагируют друг с другом.

9. В первой пробирке сначала образуется разбавленная азотная кислота, реагирующая с цинком с образованием нитрата аммония:



и по мере добавления кислоты ее концентрация растет, что приводит к протеканию других реакций и образованию других продуктов (например, азота и оксида азота(II)).

Во второй пробирке сначала присутствует довольно концентрированная азотная кислота, реагирующая с цинком с выделением оксида азота (II):



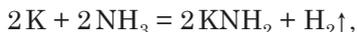
и по мере добавления воды ее концентрация падает, но не настолько, чтобы началось образование ионов аммония.

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



10. Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ, температуры, концентрации, а для гетерогенных процессов – от поверхности реагирующих веществ. В приведенных примерах наблюдаются кажущиеся противоречия – скорость реакции калия с аммиаком вроде бы увеличивается с понижением температуры, в случае железа реакция проходит быстрее с понижением концентрации кислорода.

Реакция калия с аммиаком приводит к амиду калия:



При высокой температуре реакция протекает как гетерогенная – газообразный аммиак реагирует с жидким калием. При этом концентрация аммиака (газ) ниже, чем в жидком аммиаке. Кроме того, щелочные металлы растворимы в жидком аммиаке, да и образующийся амид калия сольватируется аммиаком, что существенно снижает энергию процесса. Совместное действие указанных факторов (гомогенность раствора, высокая концентрация аммиака и металла в однородном растворе, сольватация продукта реакции) приводит к увеличению скорости. (Обычно для ускорения реакции добавляют каталитические количества нитрата железа).

Окисление железа кислородом приводит к появлению прочной оксидной пленки (гетерогенная реакция):



В присутствии воды, которая всегда содержит электролиты и растворенный CO_2 , происходит окисление железа. Кислород окисляет не металлическое железо, а гидратированные ионы Fe^{2+} в водном растворе (гомогенная реакция). Значительное влияние на скорость коррозии оказывают микропримеси в металле.

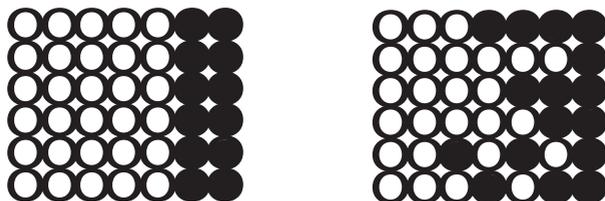
Таким образом, в данном случае речь идет о скоростях совершенно разных реакций (как и в случае, рассмотренном выше).

11. При хромировании в обоих случаях происходит реакция



однако структура покрытия в этих двух случаях существенно отличается. При электролизе хром покрывает железо плотным тонким однородным слоем, а при термохромировании атомы хрома внедряются в структуру железа, причем образуется не покрытие из хрома на поверхности железа, а «сплав» железа с хромом (от почти чистого хрома на поверхности железа до почти чистого железа в более глубоких слоях. Следовательно (см. рисунок), свойства покрытий будут различны-

ми, что и следует ожидать от покрытий из разных материалов (например, прочность покрытия в первом случае будет меньше). Очевидно, что при шлифовке второй пластинки неизбежно будет удалена часть железа, поэтому ее масса после шлифовки окажется меньше.

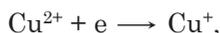


а)

б)

а) электро-, б) термохромирование (светлые кружки – атомы Fe, темные – атомы Cr).

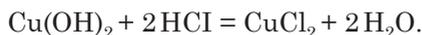
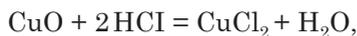
12. В растворе преобладает вода. Натрий, входящий в состав сплава, является сильнейшим восстановителем и реагирует как с водой, так и со всеми ионами, имеющимися в растворе:



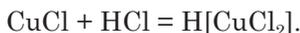
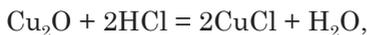
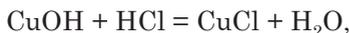
Появляющиеся в растворе ионы OH^- , S^{2-} , Cu^+ , Pb^{2+} будут реагировать, вызывая образование осадков $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO (за счет теплоты реакции натрия с водой), $\text{Cu}(\text{OH})$ и Cu_2O , CuS и PbS . Образованием $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и PbSO_4 можно пренебречь, т.к. раствор обладает сильнощелочной реакцией и амфотерные соединения свинца перейдут в гидроксокомплексы.

Таким образом, в состав выпадающего осадка могут входить Cu , Pb , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , CuOH , Cu_2O , S , CuS , PbS .

При действии разбавленной HCl из осадка удалятся CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



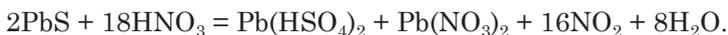
Соединения Cu(I) при действии разбавленной HCl превратятся в нерастворимый CuCl, который растворится в концентрированной HCl:



Cu и Pb растворяются в разбавленной HNO₃:

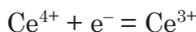


Сера и сульфиды меди и свинца растворяются при кипячении с HNO₃:

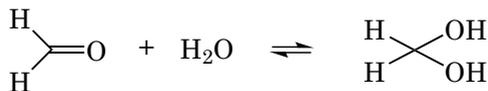


13. Комплексное соединение, получаемое из гидроксонитрата церия(IV) – (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ Очевидно, при реакции со спиртами идет замещение нитрат-иона на алкокси-группу, и появление окраски связано с образованием комплексного аниона: Ce(OR)_x(NO₃)_{6-x}²⁻ (аналогия с CeOH(NO₃)₃).

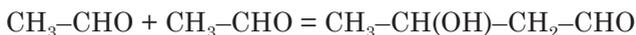
Отличие третичных спиртов от первичных и вторичных связано с повышенной стойкостью первых к окислению. Значит, исчезновение красной окраски связано с окислительно-восстановительной реакцией:



В водных растворах альдегидов присутствует гидратная форма:



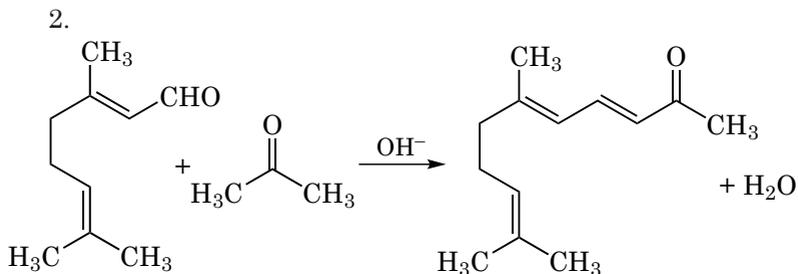
В водном растворе ацетальдегида, кроме того, имеет место реакция альдольной конденсации:



Образующиеся спирты могут давать окраску с гексанитроцератом аммония.

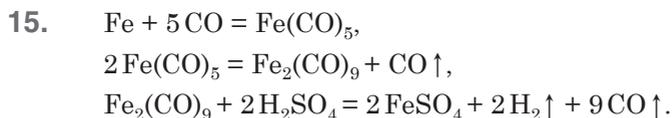
14. 1. Z/E-изомерия (цис-транс изомерия);

Гераниаль является E-изомером (транс), нераль – Z-изомером (цис). У α-иона появляются энантиомеры, т.к. атом углерода C–S циклогексенового кольца хирален.



Происходит альдольно-кетоновая конденсация, которая включает стадии присоединения и отщепления. Ацетон при этом выступает в роли метиленового компонента (образование енолята).

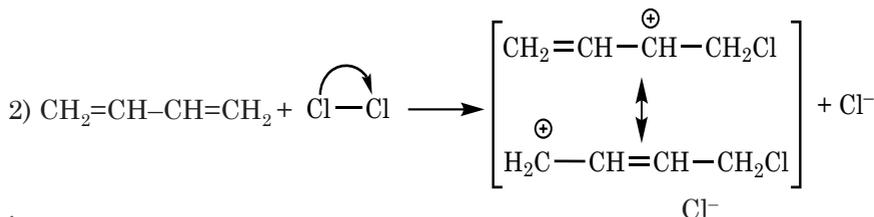
3. При активации π -связи между атомами С-9 и С-10 псевдоиона при атоме С-10 образуется третичный карбокатион, который внутримолекулярно электрофильно атакует π -связь между атомами С-5 и С-6, в результате чего завязывается новая С-О-связь. Образующийся в результате этого циклический карбокатион депротонируется преимущественно в β -ион, который имеет сопряженную систему двойных связей.

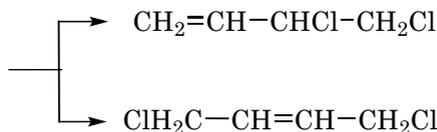
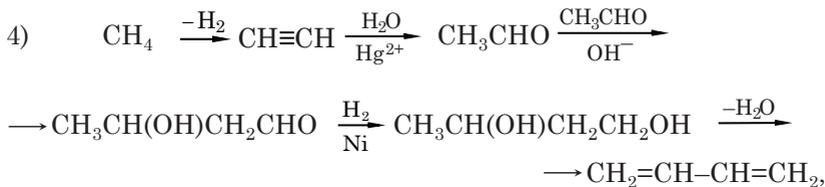
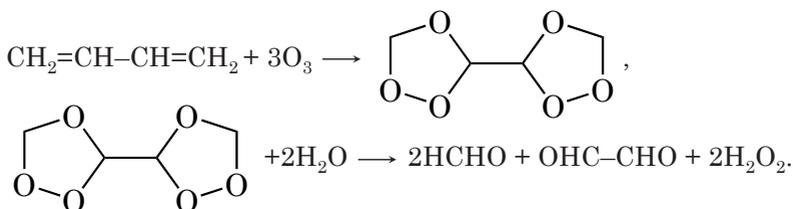
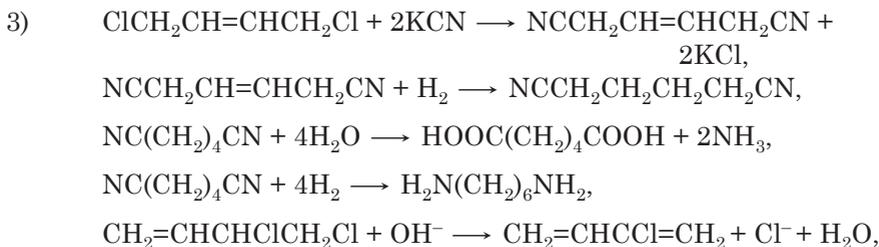


При разложении $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ серной кислотой на каждые 0,278 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выделяется 0,123 л H_2 и CO .

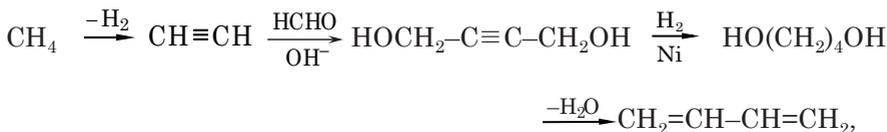
16.

- | | |
|---|-----------------------|
| А: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | бутадиен-1,3, |
| Б: $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | 1,4-дихлорбутен-2, |
| В: $\text{ClCH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 3,4-дихлорбутен-1, |
| Г: $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ | гександиовая кислота, |
| Д: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ | 1,6-гександиамин, |
| Е: $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 2-хлорбутадиен-1,3. |

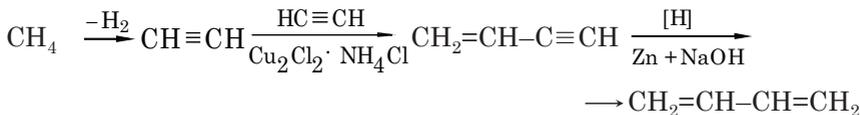


(электрофильное присоединение) A_E 

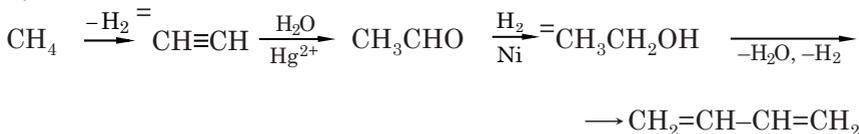
или:



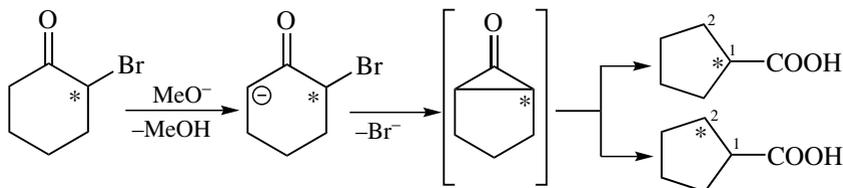
или



или

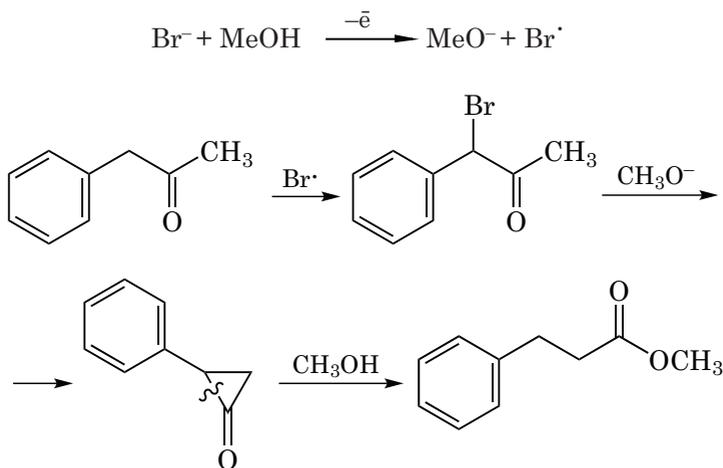


17. а) Механизм перегруппировки Фаворского для меченого соединения:



Очевидно, метка распределяется поровну между положениями 1 и 2 в молекуле продукта.

б) Происходит аналогичная реакция: на аноде окисляется бромид-ион, образующийся атом брома способен галогенировать α - CH_2 -группу кетона, далее, как в предыдущем случае, происходит перегруппировка Фаворского.



18. В учебнике по качественному анализу написано, что в зеленый цвет пламя горелки окрашивают соединения бора, меди, бария и таллия. Далее следуют рассуждения на базе школьной программы, приправленной таблицей растворимости:

галогениды бария водой не гидролизуются;

при взаимодействии солей меди(II) и таллия(III) со щелочью образуются осадки;

галогениды меди(I) и таллия(I) нерастворимы в воде.

Следовательно, неизвестное вещество – галогенид бора.

