

Олимпиадные задачи (с решениями)

Соросовская олимпиада школьников

9 класс

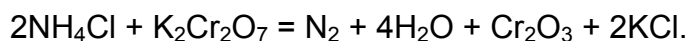
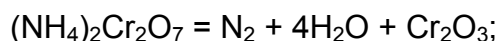
9-1-1. Учительница химии хотела показать на уроке эксперимент по термическому самопроизвольному разложению дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, но в химкабинете не оказалось этой соли. Тогда она решила смешать дихромат калия и хлористый аммоний в мольном соотношении 1:1 и поджечь эту смесь.

1. Приведите уравнения реакций разложения дихромата аммония и описанной смеси веществ.

2. Чем будет отличаться протекание реакции разложения смеси от реакции разложения чистого дихромата аммония? Будет ли реакция разложения смеси самопроизвольной?

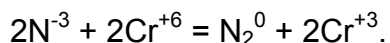
Решение.

1. Уравнения реакций:



2. Известно, что первая реакция может протекать самопроизвольно; при этом разложение дихромата аммония протекает относительно медленно и температура "горения" невысока.

Обе реакции являются окислительно-восстановительными; в обеих окислитель - Cr^{+6} , восстановитель - N^{-3} . То есть обе реакции можно описать одной и той же схемой:



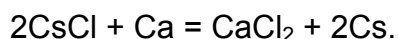
Главное отличие: во второй реакции для осуществления того же окислительно-восстановительного процесса используется больше (по массе) исходных веществ - хлор и калий фактически являются "балластом". Следовательно, вторая реакция (в смеси веществ) должна идти гораздо хуже, поскольку выделяющееся тепло расходуется на разогрев большей массы исходных веществ. К тому же для осуществления второй реакции нужно очень тщательное измельчение и перемешивание исходной смеси. Учительница взяла вещества в мольном

соотношении не 1:2, как этого требует уравнение реакции, а 1:1. Следовательно, в смеси будет избыток окислителя - дихромата калия, и вероятность самопроизвольного осуществления реакции станет еще меньше.

Без привлечения справочных данных можно утверждать, что вторая реакция будет хорошо идти только при нагревании смеси, вряд ли в ней возможно "горение" и "извержение вулкана", как в первой. Если использовать справочные данные по энтальпиям образования исходных веществ и продуктов реакции, суммарный тепловой эффект первой реакции составит 302 кДж на 252 г (моль) дихромата аммония или 1,2 кДж на 1 г; для второй реакции получится почти такой же тепловой эффект, но для большей массы веществ - выделится 293 кДж на 401 г стехиометрической смеси (т. е. по уравнению реакции - 2 моль хлорида аммония и 1 моль дихромата калия), или 0,73 кДж на 1 г. Если мы берем исходные вещества в мольном соотношении 1:1, то 293 кДж выделится уже на 695 г смеси, или 0,42 кДж на 1 г.

Следовательно, вторая реакция вряд ли будет идти после поджигания из-за малого выделения тепла.

9-I-2. Самые активные щелочные металлы - рубидий и цезий - получают при нагревании в вакууме смеси хлорида рубидия (цезия) и металлического кальция:



1. Почему возможна такая реакция, ведь в ряду активности металлов рубидий и цезий находятся левее кальция?

2. Почему эту реакцию (с металлическим кальцием) не используют для производства металлического натрия?

Решение.

1. В данном случае возможность реакции определяется не "рядом активности" металлов, который на самом деле является рядом электрохимических потенциалов и действителен только для водных растворов.

Реакция протекает слева направо, потому что легколетучий цезий испаряется из реакционной смеси. Давление паров 1 мм рт. ст. (133,3 Па) достигается для цезия уже при 280 °С, а для кальция - только при 802 °С. Хлориды испаряются при еще более высоких температурах. Аналогично, для рубидия давление 1 мм рт. ст.

достигается при 295 °С.

2. Натрий гораздо дешевле получать электролизом, не расходуя металлический кальций. К тому же натрий хуже испаряется: 1 мм рт. ст. при 641 °С.

9-1-3. В России на каждого жителя приходится в среднем 0,6 кг вывозимого ежедневно на свалки мусора (Соросовский образовательный журнал, 2000, N 3, с. 56). Около 10% по массе от этого мусора превращается на свалках в метан и уходит в атмосферу, усиливая парниковый эффект. При сгорании 1 моль метана выделяется 890 кДж тепла.

1. Какую массу воды можно вскипятить, если использовать весь метан, который мы "выбрасываем" на свалки за день? Необходимые справочные данные найдите в учебнике физики.

2. Сколько времени может гореть 60-ваттная лампочка, если 40% всей энергии, которая получается при сгорании "выбрасываемого" за день одним человеком метана, превратить в электричество?

3. Какие вещества получают из метана в промышленности? Приведите уравнения реакций и укажите условия их осуществления.

Решение.

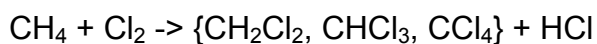
1. Теплоемкость воды: 4,18 кДж/(кг*К). Масса метана $0,6 \cdot 0,1 = 0,06$ кг = 60 г, или $60/16 = 3,75$ моль. При сгорании этого количества метана выделяется $890 \cdot 3,75 = 3340$ кДж.

Для нагревания 1 кг воды от 20°С до 100°С (до кипения) нужно $4,18 \cdot 80 = 334$ кДж. Тогда имеющийся метан позволит вскипятить $3340/334 = 10,0$ кг воды.

2. Мощность лампы 60 Вт означает, что лампа выделяет энергию 60 Дж за 1 секунду. 60 г метана дадут $3340 \cdot 0,4 = 1336$ кДж электричества. Лампочка будет гореть: $1336000/60 = 22270$ с = 6,19 ч.

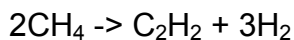
3. В промышленности метан - наиболее перспективный источник сырья для органического синтеза.

а) Устаевающее применение - получение хлорпроизводных:



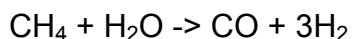
(реакция при освещении).

б) Получение ацетилена:



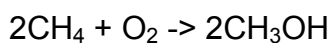
(реакция при 1500°C и быстром охлаждении продуктов).

в) Получение водорода (основной источник водорода в промышленности):



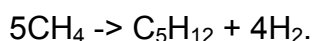
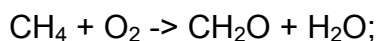
(при температуре выше 1000°C).

г) Получение метилового спирта (топливо и сырье для органического синтеза):



(катализаторы - оксиды переходных металлов).

д) Перспективные каталитические процессы - получение формальдегида и более тяжелых углеводородов:



9-1-4. При сгорании в кислороде металлического лития образуется "нормальный" оксид Li_2O , а при сгорании металлического калия - надпероксид KO_2 или K_2O_4 . Это вещество используется для регенерации воздуха в дыхательных аппаратах.

1. Почему при сгорании калия, в отличие от лития, получается соединение с "избыточным" кислородом?

2. Напишите уравнение реакции, благодаря которой надпероксид калия используется в дыхательных аппаратах.

Решение.

1. Литий и калий существенно отличаются диаметром атомов и ионов. К тому же атомы щелочных металлов - самые крупные атомы в соответствующем периоде. Атом кислорода - один из самых маленьких. Поэтому при переходе от лития к натрию и калию основными продуктами горения металла в кислороде будут Li_2O , Na_2O_2 , KO_2 - в этом ряду на один ион щелочного металла с возрастающим диаметром приходится все больше кислорода.

И в самом деле, кристаллические решетки, состоящие из ионов K^+ (диаметр 0,266 нм) и O_2^- (наибольший размер этого двухатомного иона 0,260 нм), вполне устойчивы.

Ион лития Li^+ имеет диаметр 0,136 нм, для него устойчивым будет соединение с ионом кислорода O^{2-} (диаметр иона 0,132 нм).

2. В дыхательных аппаратах происходит обмен углекислого газа на кислород:
 $CO_2 + 2KO_2 = K_2CO_3 + 1,5O_2$.

При использовании чистого надпероксида калия выделяется "лишний" кислород. Поэтому в дыхательных смесях надпероксид калия смешан с пероксидом натрия, который выделяет меньше кислорода на моль углекислого газа:



9-1-5. Элементарная сера не растворяется в воде. Однако ее можно растворить в водном растворе *А* при нагревании. Если затем к водному раствору *А* медленно (по каплям) прилить водный раствор *Б*, то образуется осадок серы. При избытке *Б* в осадок может выпасть вся растворенная ранее сера.

1. Что представляет собой раствор *А*? Напишите уравнение реакции растворения в нем серы.

2. Какой состав может иметь раствор *Б*? Напишите уравнение реакции выделения серы.

3. Что изменится, если к раствору серы в *А* сразу прилить много раствора *Б*?

Решение.

1. Раствор *А* - концентрированный раствор щелочи:



2. Раствор *Б* - раствор кислоты:



3. При избытке кислоты будут выделяться газообразные сероводород и диоксид серы:



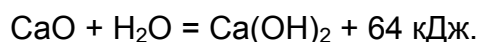
9-I-6. Известно, что многие химические процессы сопровождаются выделением тепла. Это явление можно использовать, например, в походных условиях. При этом исходные вещества и продукты реакции не должны быть опасными в обращении и дорогими. Кроме того, нежелательно выделение газов в ходе реакции.

1. Предложите рецепты одноразовых "химических грелок" для разогрева консервов и согревания рук в походе. Опишите их устройство и приведите уравнение реакции.

2. Предложите рецепты "химических грелок", которые можно использовать по несколько раз, возвращая их в исходное состояние, например, нагреванием.

Решение.

1. Одна из самых дешевых "химических грелок" - порошок оксида кальция и ампула с водой:



Щелочной продукт реакции не реагирует с железом, поэтому такую грелку можно встроить прямо в жестяную консервную банку (с двойным дном).

Можно также использовать, например, смесь безводной соли меди с порошком железа:



Эта смесь реагирует при добавлении воды. Однако такая "грелка" будет стоить дороже.

Вряд ли стоит применять в "грелках" концентрированную серную кислоту - и опасно, и с металлами реагирует.

2. Для многоразовых "грелок" лучше всего подойдут кристаллогидраты солей, которые могут долго храниться переохлажденными. В продаже есть подобные грелки, заполненные кристаллогидратом ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Эта соль плавится в собственной кристаллизационной воде при 58°C . Соль, помещенную в пластиковый пакет, расплавляют в кипятке и затем расплав можно охладить до комнатной температуры и ниже без кристаллизации (переохлаждение). Затем достаточно смять пакет - и начинается кристаллизация с выделением тепла. Этот процесс можно повторять много раз.

9-I-7. Современные методы анализа позволяют определять относительные атомные массы химических элементов с очень высокой точностью. Действительно, в

справочнике можно найти относительную атомную массу фтора с семью знаками после запятой. Однако в том же справочнике атомная масса водорода и кислорода дана только с четырьмя знаками после запятой, а лития, углерода и железа - с тремя знаками. Атомная масса бора и цинка дана лишь с двумя знаками после запятой.

1. Почему для разных элементов в справочнике дана разная точность определения относительной атомной массы?

2. Возможно ли определить относительную атомную массу всех стабильных элементов с точностью до 7 знаков после запятой?

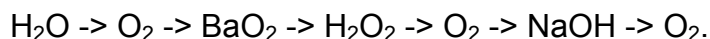
Решение.

Для примера взят справочник: Дж. Эмсли Элементы: Пер. с англ. - М.: Мир, 1993. - 256 с.

1. Многие элементы состоят из нескольких изотопов, соотношение между которыми зависит от источника, где взят данный образец элемента. Точность приводимых атомных масс определяется тем, насколько постоянно соотношение изотопов в природных источниках элемента. Чем меньше знаков приводится после запятой, тем сильнее зависит средняя относительная атомная масса от источника элемента, и потому не имеет смысла приводить справочные данные с высокой точностью.

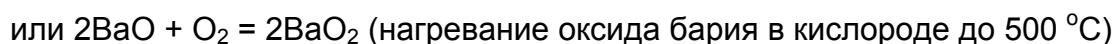
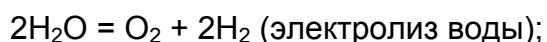
2. Более точное определение относительной атомной массы для конкретных образцов элементов вполне возможно. В некоторых случаях (масс-спектральный анализ драгоценных металлов) это позволяет выяснить месторождение, где добыт данный образец.

9-1-8. Для приведенной схемы превращений напишите уравнения химических реакций и укажите условия их осуществления:



Каждой стрелке соответствует одна реакция.

Решение.



$2\text{NaN} + \text{O}_2 = 2\text{NaOH}$ (окисление твердого гидроксида натрия);

$2\text{NaOH} = 2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} + (1/2)\text{O}_2$ (электролиз расплава гидроксида натрия).

9-1-9. Предложите два способа получения карбоната бария из гидросульфида бария (четырёхводного) в одну стадию и напишите уравнения соответствующих реакций.

1. Можно ли такими способами получить карбонат бария из хлорида или нитрата бария? Почему?

2. Почему в пиротехнике используют карбонат бария, а не гидросульфид?

Решение.

Первый способ. Пропускаем углекислый газ:

$\text{Ba}(\text{HS})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{BaCO}_3(\text{осадок}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{газ})$.

Второй способ. Добавляем раствор карбоната щелочного металла:

$\text{Ba}(\text{HS})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3(\text{осадок}) + 2\text{NaHS}$.

1. Первым способом превратить хлорид и нитрат бария в карбонат нельзя, т. к. азотная и соляная кислота - более сильные, чем угольная. Для этого подходит второй способ, потому что карбонат бария практически нерастворим (идёт реакция обмена).

2. Гидросульфид бария очень гигроскопичен (поглощает воду из воздуха), он даже из раствора выпадает в виде кристаллогидрата, в отличие от карбоната. Поэтому в пиротехнических смесях лучше использовать карбонат бария.

9-1-10. В 1%-ный водный раствор хлорида натрия опущены два электрода, представляющие собой тонкие палладиевые пластинки. Один электрод покрыт с одной стороны лаком. При пропускании постоянного электрического тока через раствор один из электродов изгибается.

1. Какой из электродов изгибается и в какую сторону?

2. Объясните причину изгибания электрода.

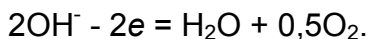
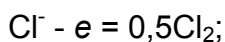
Решение.

1. Электрод, покрытый лаком, изгибается так, что не покрытая лаком сторона становится выпуклой. Это возможно в том случае, когда покрытый лаком электрод

является катодом (+).

2. При пропускании электрического тока через раствор идут следующие реакции.

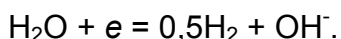
На аноде:



Возможна еще реакция: $2\text{OH}^- + \text{Cl}_2 = \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Вещества, выделяющиеся на аноде, не реагируют с палладием.

На катоде выделяется водород:



Водород с палладием не реагирует, но очень хорошо растворяется в палладии - до 850 объемов водорода на один объем палладия. При растворении водорода объем палладия увеличивается, что и служит причиной изгибания электрода.

10 класс

10-I-1. Участнику олимпиады на экспериментальном туре было предложено различить соляную кислоту, силикагель, едкий натр и поваренную соль. На рабочем месте он увидел штатив с четырьмя пронумерованными пробирками, в двух из которых были жидкости и в двух - твердые вещества, и пустые пробирки. Победитель олимпиады успешно определил, где находится каждое из веществ.

Предложите ваш способ определения содержимого каждой из пробирок. Ответ подтвердите уравнениями необходимых реакций.

Решение. Одна из жидкостей - соляная кислота (водный раствор HCl). Остальные соединения - SiO₂ (прокаленный гель кремниевой кислоты), NaOH (едкий натр) и NaCl (поваренная соль) - твердые вещества, но NaOH и NaCl могут быть предложены в виде водных растворов. Для различения этих веществ следует исследовать растворимость небольших количеств твердых веществ в жидкостях. При этом возможны два случая. В первом случае жидкости - растворы NaOH и HCl, а твердые вещества - SiO₂ и NaCl. Соль растворяется как в растворе HCl, так и в растворе щелочи. SiO₂ растворяется только в растворе NaOH (возможно, при нагревании) за счет протекания реакции: $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. (1)

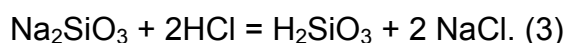
Таким образом, различены все четыре вещества.

Второй случай: если одно из твердых веществ растворяется в обеих жидкостях, а второе не удастся растворить ни в одной из них, тогда нерастворимым веществом является диоксид кремния SiO_2 , а растворимым - NaOH , который растворяется как в растворе NaCl , так и в растворе HCl с протеканием реакции:



(если растворы разбавлены, то разогревания можно и не обнаружить, тем более, что NaOH растворяется в воде тоже с выделением тепла). Таким образом, различены твердые вещества: SiO_2 и NaOH .

Теперь в нашем распоряжении имеются растворы ($\text{NaOH} + \text{NaCl}$) и ($\text{HCl} + \text{NaCl}$). Диоксид кремния будет растворяться в растворе смеси NaCl и NaOH и не будет растворяться в растворе $\text{NaCl} + \text{HCl}$ (самое главное, чтобы при проведении опытов не было взято слишком много раствора NaOH , так как при избытке NaOH оба раствора будут иметь одинаковый качественный состав $\text{NaOH} + \text{NaCl}$). Для более строгого подтверждения наличия HCl в одном из исходных растворов можно дополнительно воспользоваться реакцией:



Раствор ($\text{HCl} + \text{NaCl}$) или раствор HCl будет реагировать с раствором, полученным по реакции (1). Таким образом, и в этом случае различены все четыре вещества.

10-1-2. На уроке химии троечник Вася сказал, что гомологами называют вещества, различающиеся по своему составу на группу CH_2 .

1. Уточните данное Васей определение.

2. Приведите структурные формулы трех изомерных соединений *A*, *B* и *C*, отличающихся от соединения *X* на группу CH_2 , но не являющихся его гомологами.

Решение.

1. Гомологическим рядом называют ряд соединений одготипного строения, имеющих одинаковые характерные (функциональные) группы и обладающих сходными химическими свойствами. Этот ряд имеет общую формулу, так как все члены этого ряда отличаются на одну и ту же группу (как правило, группу CH_2). При выводе структурной формулы гомолога некоторого соединения эта гомологическая разность - CH_2 - может быть введена по любой из C-H (или C-C) связей углеводородного радикала и не должна изменять строения функциональных групп или кратных связей (размера цикла).

2. Для выбора примеров соединений, отличающихся на группу CH_2 , но не являющихся гомологами, можно воспользоваться рядами соединений $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ и т. д.,

которым соответствует не менее четырех различных классов веществ. Так, общей формуле C_nH_{2n-2} соответствуют классы алкинов, диенов, циклоалкенов и бициклоалканов. Поэтому, если выбрать в качестве X соединение состава C_3H_4 - метилацетилен $CH_3-C\equiv CH$, то среди соединений с формулой C_4H_6 будут не только гомологи - этилацетилен $CH_3CH_2-C\equiv CH$ и диметилацетилен $CH_3C\equiv CCH_3$, - но и вещества, принадлежащие к другим классам:

диены - бутadiен-1,2 $CH_2=C=CHCH_3$ и бутadiен -1,3 $CH_2=CH-CH=CH_2$,

циклоалкены - циклобутен и метилциклопропены,

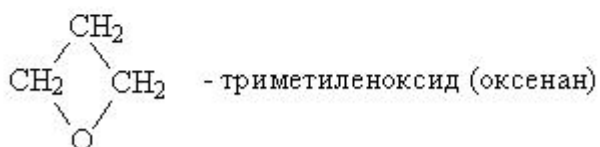
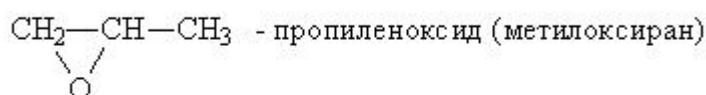
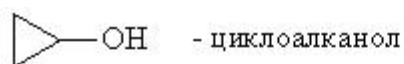
бициклоалкан - бициклобутан.

Общей формуле $C_nH_{2n}O$ отвечают альдегиды и кетоны предельного ряда, непредельные спирты и непредельные простые эфиры, циклоалканолы и их простые эфиры, гетероциклические соединения с разным размером цикла. Поэтому, если выбрать в качестве X один из изомеров состава C_2H_4O , например, уксусный альдегид CH_3CHO , то среди соединений C_3H_6O будут не только его гомолог CH_3CH_2CHO , но и представители еще 6 классов соединений:

$CH_2=CH-CH_2OH$ - непредельный спирт,

$CH_2=CH-OCH_3$ - непредельный простой эфир,

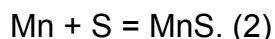
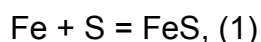
CH_3COCH_3 - кетон,



10-1-3. При нагревании 2,31 г смеси железа, марганца и серы образуется твердая масса, полностью растворяющаяся в соляной кислоте с выделением 672 мл газа (нормальные условия) и образованием бледно-окрашенного раствора. Если этот раствор обработать на воздухе разбавленным раствором щелочи, то выпадает темный осадок, прокаливание которого при 300-400 °С дает 2,47 г твердого вещества.

1. Напишите уравнения протекающих реакций.
2. Вычислите массовые доли компонентов исходной смеси в %.

Решение. При нагревании металлы реагируют с серой, образуя сульфиды:



Образующиеся сульфиды растворяются в соляной кислоте с выделением H_2S и образованием раствора FeCl_2 (бледно-зеленый цвет) и MnCl_2 (бледно-розовый цвет):



Полное растворение смеси указывает, что сера прореагировала полностью, однако ее количество могло быть недостаточным для полного превращения металлов в сульфиды.

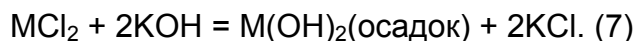
По объему выделившегося газа $v = 0,672/22,4 = 0,03$ моль можно утверждать, что газ представляет собой смесь H_2S и H_2 , так как даже 0,03 моль MnS ($M = 87$) имело бы массу ($m = 87 \cdot 0,03 = 2,61$ г), меньшую, чем масса исходной смеси (2,31 г). Следовательно, часть металлов не прореагировала с серой и растворилась в соляной кислоте с выделением H_2 :



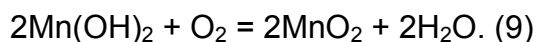
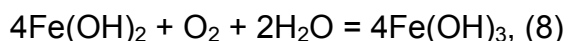
Вне зависимости от соотношения количеств металлов и сульфидов, общее количество металлов в смеси равно общему мольному количеству газа, поскольку один моль как металла, так и сульфида выделяет один моль газа. Если смесь содержала x моль Fe и y моль Mn , то

$$x + y = 0,03. (A)$$

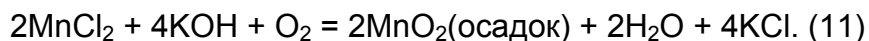
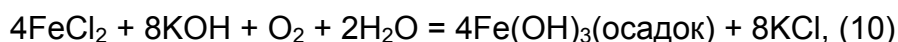
При действии раствора щелочи на соли образуются гидроксиды:



Однако гидроксиды железа (II) и марганца (II) на воздухе окисляются:



Следовательно, при действии водного раствора щелочи на воздухе реакции протекают по суммарным уравнениям:



При нагревании до 300-400 °С Fe(OH)₃ превращается в оксид, а гидратированный MnO₂·nH₂O также теряет воду, но еще не разлагается с выделением O₂.



По уравнениям реакций (1,3,5,10,12) *x* моль Fe дадут *x*/2 моль Fe₂O₃ (*M* = 160) массой *m*₁ = 80*x*. Аналогично по уравнениям реакций (2,4,6,11,13) *y* моль Mn дадут *y* моль MnO₂ (*M* = 87) массой *m*₂ = 87*y*. Отсюда следует второе алгебраическое уравнение:

$$80x + 87y = 2,47. \quad (\text{B})$$

Решение системы уравнений (A) и (B) дает:

x = 0,02, *y* = 0,01, то есть в состав смеси входит:

$$m(\text{Fe}) = 56 \cdot 0,02 = 1,12 \text{ г}, \quad w(\text{Fe}) = 1,12/2,31 = 0,485, \text{ или } 48,5\%;$$

$$m(\text{Mn}) = 55 \cdot 0,01 = 0,55 \text{ г}, \quad w(\text{Mn}) = 0,55/2,31 = 0,238, \text{ или } 23,8\%;$$

$$m(\text{S}) = 2,31 - 1,12 - 0,55 = 0,64 \text{ г}, \quad w(\text{S}) = 0,64/2,31 = 0,277, \text{ или } 27,7\%.$$

В полученном газе содержалось 0,02 моль H₂S и 0,01 моль H₂. По имеющимся данным определить содержание Fe, FeS, Mn, MnS в продуктах реакции невозможно.

10-I-4. Зная валентности элементов, можно изобразить структурные формулы любых, в том числе и гипотетических соединений. Однако некоторые из них либо просто не могут существовать, либо при образовании моментально превращаются в другие вещества.

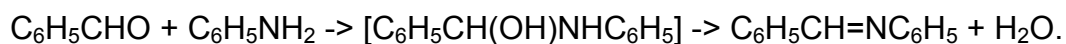
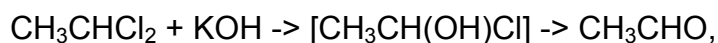
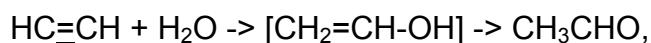
Приведите структурные формулы трех несуществующих веществ, относящихся к разным классам органических соединений. Объясните, почему нельзя получить эти вещества.

Решение. Не могут существовать соединения, структура которых противоречит геометрическим соображениям (например, с сильно искаженными углами между связями). Так, не могут существовать циклоалкины с размером цикла меньше C₈, т.к. фрагмент C-C≡C-C должен быть линейным. Двойная связь в циклоалкенах C₃-C₇ не может иметь транс-конфигурацию. Из-за плоского строения двойной связи, она не может находиться в голове мостика бициклических структур:



существует не существует

Экспериментально было установлено, что обычно не удается получить соединение, содержащее гидроксильную группу при двойной или тройной связи, а также соединение с двумя группами OH, NH₂, группами OH и NH₂, Cl и OH, Cl и NH₂ при одном атоме углерода. Вместо этих соединений получают продукты изомеризации или отщепления (правило Эльтекова-Эрленмейера):



Неустойчивость веществ, указанных в квадратных скобках, связана с резким возрастанием кислотности связей Н-О под влиянием двойной связи (сопряжение) или электроноакцепторного атома, и последующим превращением промежуточно возникающих ионных частиц.

10-I-5. Под стеклянный колпак поместили два открытых сосуда. Один содержал 400 г 25%-ного раствора сульфата магния, второй - 20 г безводного сульфата натрия. Через некоторое время в первом сосуде начали выпадать кристаллы.

1. Найдите массу кристаллов, выпавших в первом сосуде после того, как вес второго сосуда перестал меняться. Растворимость сульфата магния в условиях опыта равна 35,5 г.

2. Укажите максимальную концентрацию (в %) раствора сульфата магния, при которой осадок не будет выпадать.

Решение.

1. В первом сосуде находился ненасыщенный 25%-ный раствор сульфата магния (масса соли 100 г). В результате испарения воды и поглощения ее безводным Na₂SO₄ (M = 142) во втором сосуде образуется кристаллогидрат Na₂SO₄·10H₂O, содержащий после установления равновесия (180·20)/142 = 25,34 г воды. В результате испарения воды и достижения концентрации насыщенного раствора (35,5 г MgSO₄ (M = 120) на 100 г воды) в первом сосуде начнут выпадать кристаллы состава MgSO₄·7H₂O (M = 246). Если принять массу выпавших кристаллов за x г, то масса конечного насыщенного раствора составит (400 - 25,34 - x) г, а масса MgSO₄ в этом растворе (100 - 120x/246) г. Учитывая, что 135,5 г насыщенного раствора содержат 35,5 г MgSO₄,

получаем уравнение:

$$(400 - 25,34 - x) \cdot 35,5 = 135,5 \cdot (100 - 120x/246).$$

Из этого уравнения следует, что $x = 8,16$ г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

2. Если исходная концентрация $MgSO_4$ будет $y\%$, то общая масса соли в исходном растворе массой 400 г составит $4y$ г. После испарения 25,34 г воды осадок не будет выпадать, если концентрация $MgSO_4$ будет меньше, чем в насыщенном растворе:

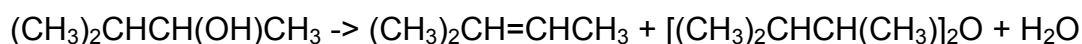
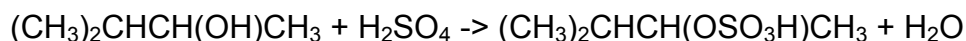
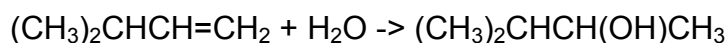
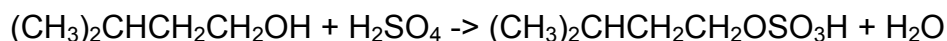
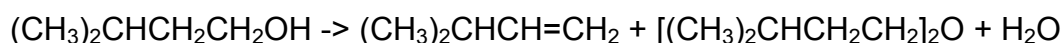
$$4y / (400 - 25,34) < 35,5 / 135,5,$$

откуда $y < 0,2454$, или 24,54%.

10-I-6. При нагревании изоамилового спирта с серной кислотой происходит образование смеси нескольких веществ. Напишите структурные формулы пяти соединений, которые могут входить в состав этой смеси.

Решение. При нагревании спиртов с серной кислотой в зависимости от условий проведения эксперимента (концентрации кислоты, соотношения реагентов, температуры, порядка смешения реагентов) протекают различные процессы: дегидратация спиртов с образованием алкенов, простых эфиров спиртов и воды, алкилирование серной кислоты спиртами с образованием алкилсульфатов, гидратация образующихся алкенов до изомерных спиртов (способ превращения первичных спиртов во вторичные) и их последующая дегидратация.

В случае изоамилового спирта (3-метилбутанола-1) среди продуктов реакции могут быть: 3-метилбутен-1, диизоамиловый эфир, изоамилсульфат, 3-метилбутанол-2, 2-метилбутен-2, а также вода.



10-I-7. К одному литру смеси бутана, всех изомерных бутенов и бутинов добавили два литра водорода. Плотность полученной газовой смеси по водороду составила 9,83.

1. Сколько углеводородов могло входить в состав исходной смеси?

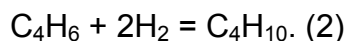
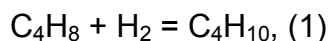
2. Во сколько раз изменится объем газовой смеси после внесения в нее губчатой платины?

3. Полученный вами ответ подтвердите расчетом для одного из возможных составов исходной смеси.

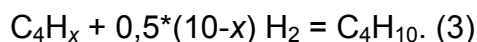
Решение.

1. В состав исходной смеси могло входить 6 углеводородов: бутан - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, бутен-1 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, цис- и транс-бутены-2 - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, бутин-1 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ и бутин-2 - $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$. (Многие включили в этот список изобутан и изобутилен, которые, хотя и являются изомерами бутана и бутенов, но по условию в состав смеси не входили, т.к. изобутан - это не бутан, а изобутилен не относится к бутенам. Тем не менее, ответ "8 углеводородов" также засчитывали как правильный).

2. Бутан не реагирует с водородом, непредельные бутены и бутины присоединяют водород в присутствии платины:



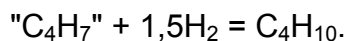
Количественный состав смеси ($\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_6$) может быть формально описан формулой C_4H_x , а поскольку при достаточных количествах водорода бутены и бутины дают один и тот же бутан, превращение смеси состава C_4H_x в C_4H_{10} может формально быть записано уравнением:



Если 1 моль газовой смеси состава C_4H_x со средней молекулярной массой $M = 48 + x$ смешать с 2 моль H_2 , то получится 3 моль газовой смеси, масса которой равна $m = 48 + x + 4 = 52 + x$, а средняя молекулярная масса составляет:

$$M = (52 + x) / 3 = 9,83*2 = 19,66,$$

откуда $x = 7$. Формальный состав смеси углеводородов описывается формулой C_4H_7 и "реакция 3" протекает по уравнению:



Объемные соотношения между реагирующими газами равны их мольным отношениям, поэтому 1 л смеси прореагирует с 1,5 л H_2 (из 2 л), и после окончания реакции образуется 1 л C_4H_{10} и останется 0,5 л H_2 , то есть объем смеси уменьшится вдвое.

3. В состав смеси C_4H_{10} ($M = 58$), C_4H_8 ($M = 56$), C_4H_6 ($M = 54$) со средней молярной массой $M = 55$ не может входить больше 25% C_4H_{10} . Действительно, пусть объемы

газов в смеси равны a , b и $1-a-b$, тогда уравнение

$$M = 58a + 56b + 54(1-a-b) = 55$$

эквивалентно уравнению:

$$a = 0,25 - 0,5b,$$

откуда $a < 0,25$.

Допустим, что $a = 0,2$, тогда $b = 0,1$, $1-a-b = 0,7$. По уравнениям (1, 2) 0,1 л C_4H_8 прореагирует с 0,1 л H_2 , а 0,7 л C_4H_6 прореагирует с 1,4 л H_2 . Всего в реакции вступит 1,5 л H_2 . Таким образом, из 3 л смеси (0,2 л C_4H_{10} + 0,1 л C_4H_8 + 0,7 л C_4H_6 + 2 л H_2) получится 1,5 л продуктов превращений (0,2+0,1+0,7 = 1 л C_4H_{10} и 2-1,5 = 0,5 л H_2), т. е. объем, действительно, уменьшится вдвое.

10-1-8. Полимеризация - одна из важнейших реакций непредельных соединений. Однако в некоторых случаях большее практическое значение имеют реакции образования не высокомолекулярных соединений, а низкомолекулярных димеров и тримеров. Так, при полимеризации ацетилена получается полимер купрен, не нашедший пока практического применения, в то время как его тримеризация используется для получения важнейшего сырья для промышленного органического синтеза.

1. Напишите схемы полимеризации и тримеризации ацетилена.

2. Напишите схемы получения:

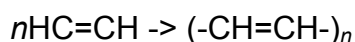
а) хлоропрена из ацетилена;

б) "изооктана" из изобутилена.

Известно, что второй из названных процессов на первой стадии дает смесь изомерных веществ, каждое из которых на второй стадии превращается в изооктан.

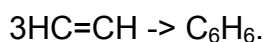
Решение.

1. При полимеризации ацетилена в присутствии меди



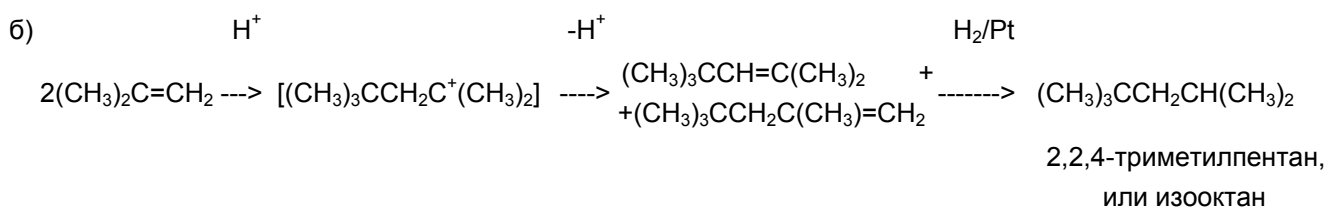
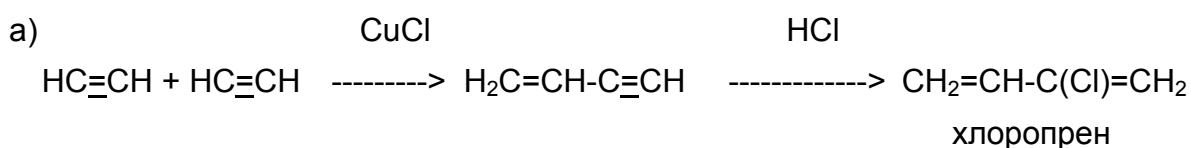
обычно получается вещество с нерегулярным чередованием цис-транс-звеньев в цепи полимера. В 2000 г. за работы по разработке методов регулярной полимеризации, исследование свойств регулярных полимеров, обладающих электропроводностью, и разработку методов их практического применения была присуждена Нобелевская премия.

При тримеризации ацетилена образуется бензол (реакция Зелинского):



В качестве катализатора Н. Д. Зелинский использовал активированный уголь при повышенных температурах. Вальтер Реппе предложил другой катализатор $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, позволяющий осуществлять этот процесс в растворе при обычных температуре и давлении.

2.



Отщепление H^+ при обрыве цепи полимеризации протекает как по правилу Зайцева, так и против этого правила, т. к. правило определяет преимущественно направление процесса, а не гарантирует его протекание на 100%.

10-1-9. К 9,8 мл 98%-ного купоросного масла (плотность 1,84) добавили 14,9 г тонкоизмельченного селитры и смесь нагрели до 200-300 °С. При этом выделился газ, а масса твердого остатка (остаток А) после охлаждения стала равной 26 г. Эту смесь вновь нагрели до 600-800 °С. Летучие вещества сконденсировали при охлаждении и получили 1,85 мл жидкости В с плотностью 1,17, которая может прореагировать с 1,00 г карбоната кальция. После охлаждения в колбе остается 23,8 г твердого вещества (остаток В).

1. Напишите уравнения проведенных реакций.

2. Вычислите мольное соотношение веществ, входящих в состав А, В и В.

Решение. При взаимодействии концентрированной серной кислоты (купоросное

масло) с хлоридом калия (сильвин) при умеренном нагревании образуется гидросульфат калия:



$$M=74,5 \quad M=98 \quad M=136 \quad M=36,5$$

Было взято:

$$n(\text{KCl}) = 14,9 / 74,5 = 0,2 \text{ моль},$$

$$m(\text{р-ра } \text{H}_2\text{SO}_4) = 9,8 * 1,84 = 18 \text{ г}, \quad m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 18 * 0,98 = 17,7 \text{ г},$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17,7 / 98 = 0,18 \text{ моль},$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 - 17,7 = 0,3 \text{ г}.$$

По уравнению реакции (1) 0,18 моль H_2SO_4 прореагируют с 0,18 моль KCl , образуя 0,18 моль KHSO_4 и останется 0,02 моль непрореагировавшего KCl :
 $m(\text{KHSO}_4) = 0,18 * 136 = 24,5 \text{ г}, \quad m(\text{KCl}) = 0,02 * 74,5 = 1,49 \text{ г}.$

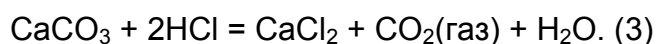
Всего получится 25,99 г смеси KHSO_4 и KCl в мольном отношении 9:1. В состав остатка А, возможно, входит около 0,01 г воды из купоросного масла.

При дальнейшем нагревании остатка А происходит выделение HCl



$$0,02 \quad 0,02 \quad 0,02$$

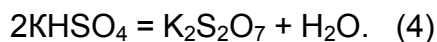
При этом выделится 0,02 моль газообразного HCl массой $m = 36,5 * 0,02 = 0,73 \text{ г}$, образуется 0,02 моль K_2SO_4 массой $m = 174 * 0,02 = 3,48 \text{ г}$ и останется 0,16 моль KHSO_4 массой $m = 136 * 0,16 = 21,76 \text{ г}$, т. е. масса твердого остатка должна была бы быть равной $21,76 + 3,48 = 25,14 \text{ г}$, а не 23,8 г, как следует из условий задачи. Кроме того, по тем же условиям, была получена жидкость Б массой $m = 1,85 * 1,17 = 2,16 \text{ г}$, растворяющая CaCO_3 (газообразный HCl растворения CaCO_3 вызвать не может).
 $n(\text{CaCO}_3) = 1/100 = 0,01 \text{ моль}.$



Количество растворенного CaCO_3 соответствует количеству образовавшегося HCl . Логично предположить, что жидкость представляет собой соляную кислоту, но масса воды, содержащаяся в остатке А, не превышала 0,01 г, тогда как масса жидкости равна 2,16 г, а масса воды в соляной кислоте равна

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2,16 - 0,73 = 1,43 \text{ г}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 1,43 / 18 = 0,08 \text{ моль}.$$

Дополнительное количество воды образовалось за счет превращения гидросульфата калия при высокой температуре в пиросульфат (дисульфат) калия:



0,16 0,08 0,08

В результате остаток *B* содержит 0,02 моль K_2SO_4 (массой 3,48 г) и 0,08 моль $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (массой $m = 254 \cdot 0,08 = 20,32$ г). Общая масса остатка *B* ($m = 3,48 + 20,32 = 23,8$ г) совпадает с данными задачи.

Следовательно, вещества *A*, *B* и *B* представляют собой:

A - $\text{KHSO}_4 + \text{KCl}$ (мольное соотношение 9:1),

B - раствор HCl в H_2O (мольное соотношение 1:4),

B - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4$ (мольное соотношение 4:1).

10-I-10. Органические кислоты - один из наиболее хорошо изученных классов органических соединений. Многие из них были выделены и охарактеризованы довольно давно, еще на ранних этапах становления органической химии. Название этим кислотам часто давали либо по источнику сырья для их получения, либо по случайным, не всегда понятным соображениям. При этом названия солей часто не совпадали с названиями кислот.

1. Напишите структурные формулы следующих кислот: яблочная, лимонная, мясомолочная, галловая, сиреневая, коричная, масляная, квадратная, барбитуровая, гиппуровая.

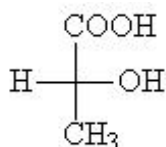
2. Дайте названия натриевых солей этих кислот.

Решение. Названия солей обычно образуются от латинских названий соответствующих кислот, поэтому в русском языке названия солей часто не соответствуют названиям кислот.

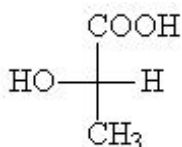
1) Яблочная кислота - $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Соли - малат и гидромалат натрия.

2) Лимонная кислота - $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$. Соли - цитрат, гидроцитрат и дигидроцитрат натрия.

3) Мясо-молочная кислота - оптический антипод природной D-молочной кислоты:



D-молочная кислота

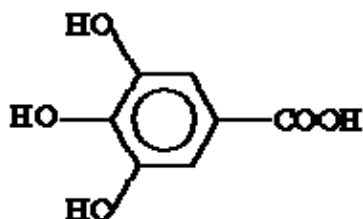


L-молочная кислота

(приведены проекционные формулы антиподов).

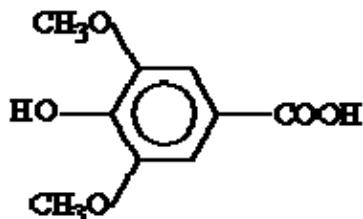
Соль - L-лактат натрия.

4) Галловая кислота - 3,4,5-тригидроксибензойная кислота:



Соль - галлат натрия.

5) Сиреневая кислота - 3,5-диметилвый эфир галловой кислоты:



Соль тривиального названия не имеет, ее можно назвать 3,5-диметилгаллатом натрия.

6) Коричная кислота - транс- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$ (цис-изомер носит название аллокорициной кислоты). Соль - циннамат натрия.

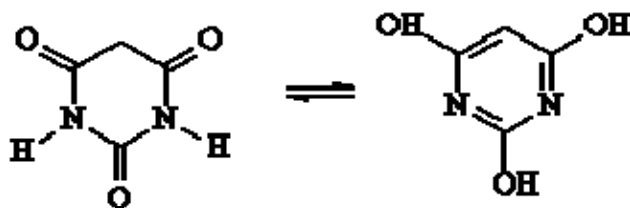
7) Масляная кислота - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Соль - бутират натрия.

8) Квадратная кислота не принадлежит к группе карбоновых кислот. Это тривиальное название 3,4-дигидроксициклобутандиона-1,2:



Кислотность этого соединения связана с образованием иона, в котором отрицательный заряд распределен между всеми атомами общей сопряженной системы кратных связей и атомов кислорода. Соли квадратной кислоты тривиального названия не имеют.

9) Барбитуровая кислота также не принадлежит к группе карбоновых кислот, она представляет собой гетероциклическое соединение:



Ее кислотность также связана с образованием иона, в котором заряд распределен по всей сопряженной системе связей. Соль - барбитурат натрия.

10) Гиппуровая кислота - N-бензоилглицин: $C_6H_5CONHCH_2COOH$. Соль тривиального названия не имеет.

11 класс

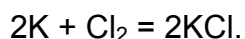
11-I-1. В результате окислительно-восстановительной реакции образуются два иона X_1 и X_2 , имеющие одинаковую электронную конфигурацию. Напишите уравнение реакции и приведите электронные конфигурации образовавшихся ионов для двух случаев:

а) X_1 и X_2 имеют разные знаки;

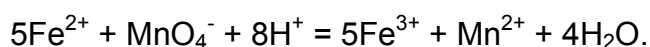
б) X_1 и X_2 имеют одинаковые знаки.

Решение.

а) Первый вопрос - достаточно легкий, потому что существует много пар разноименно заряженных ионов, имеющих одинаковую электронную конфигурацию: Li^+ и H^- , Na^+ и F^- , Mg^{2+} и O^{2-} , K^+ и Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Возможное уравнение реакции:



б) Из одноименно заряженных ионов одинаковую конфигурацию могут иметь ионы переходных металлов, например: Mn^{2+} и Fe^{3+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$). Эти ионы одновременно могут образоваться при окислении солей двухвалентного железа перманганатом калия в сернокислой среде:



11-I-2. При прокаливании 2,00 г вещества *A* с избытком вещества *B* в инертной атмосфере при 700 °С выделилось 1,60 л газа *C* (при нормальном давлении). Газ *C*

легко окисляется до газа *D*. Вещество *B* используется в некоторых типах гальванических элементов.

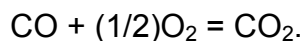
1. Определите вещества *A* - *D*.
2. Напишите уравнения реакций: $A \rightarrow D$ и $D \rightarrow A$.

Решение.

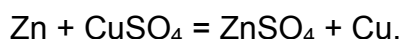
1. Количество газа составляет $1,60 \cdot (273/973) / 22,4 = 0,02$ моль. Если предположить, что из одного моля вещества *A* выделяется один моль газа *C*, то молярная масса *A* равна: $M(A) = 2,00 / 0,02 = 100$ г/моль. Это - карбонат кальция, CaCO_3 . Легко окисляющимся газом *C* может быть CO , который образуется при восстановлении карбоната кальция цинком (вещество *B*) при нагревании:
 $\text{CaCO}_3 + \text{Zn} = \text{CaO} + \text{ZnO} + \text{CO}(\text{газ})$.

Это - один из лабораторных способов получения CO .

CO окисляется до CO_2 (вещество *D*):



Цинк используется в гальваническом элементе Даниэля, в котором протекает реакция:



2.

$A \rightarrow D$:



$D \rightarrow A$:



11-1-3. В одном популярном учебном пособии в разделе "Химическая связь" был задан вопрос: "Почему не может существовать ион CH_5^+ ?". Известно, однако, что такой ион существует и его строение довольно подробно изучено. Используя простейшие представления о механизмах образования химической связи, ответьте на два вопроса:

1. Почему можно предположить, что молекулярный ион CH_5^+ не должен

существовать?

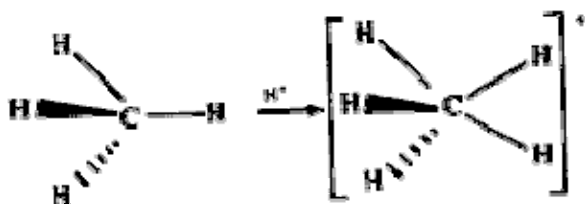
2. Как может быть устроен ион CH_5^+ и как образуются химические связи в этой частице?

Ответы должны быть короткими и по существу.

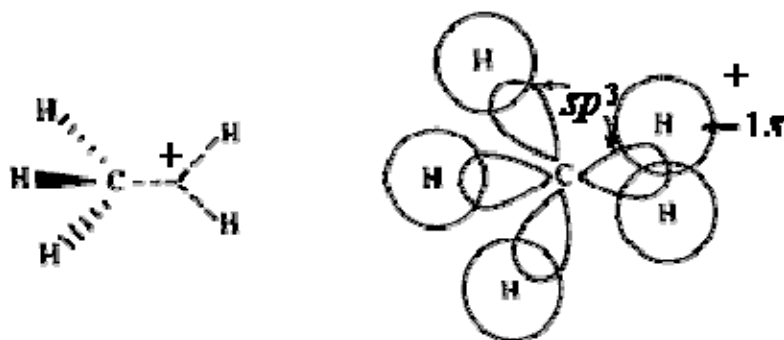
Решение.

1. Атом углерода в молекуле CH_4 , в отличие от атома азота в ионе NH_4^+ , не имеет неподеленной пары электронов, которая могла бы участвовать в образовании донорно-акцепторной связи с ионом H^+ . Поэтому можно предположить, что молекулярный ион CH_5^+ не существует.

2. То, что ион CH_5^+ все-таки существует, можно объяснить тем, что ион H^+ образует донорно-акцепторную связь, взаимодействуя с парой электронов, но эта пара принадлежит не отдельному атому углерода, а совместно - атомам углерода и водорода:



При этом образуется так называемая трехцентровая двухэлектронная связь, в которой три атома (С, Н, Н) связаны всего двумя электронами. Действительно, в частице CH_5^+ три из пяти атомов водорода - обычные, расстояние между ними и атомом углерода соответствует обычной одинарной связи С-Н. Два других атома водорода, участвующие в трехцентровой связи, удалены на большее расстояние:



11-1-4. Бесцветный газ X, образующийся при взаимодействии двух окрашенных газов, вызывает помутнение известковой воды и вступает в реакции с некоторыми

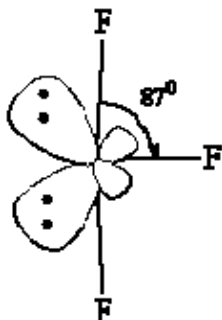
металлами и их оксидами.

1. Определите неизвестный газ и напишите уравнение реакции его получения.
2. Опишите пространственное строение молекулы газа X.
3. Напишите уравнения реакций газа X с известковой водой, металлом и оксидом металла.

Решение.

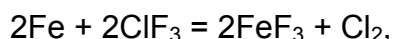
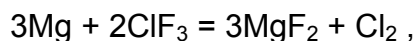
1. Неизвестное вещество - фторид хлора (III), ClF_3 . Он образуется из простых веществ при нагревании до температуры 200-300 °С в медном или никелевом сосуде:
 $\text{Cl}_2 + 3\text{F}_2 = 2\text{ClF}_3$.

2. Молекула ClF_3 - плоская. Она представляет собой тригональную бипирамиду, в которой два атома фтора занимают аксиальные положения, а один - экваториальное. Два других экваториальных положения заняты неподеленными электронными парами атома хлора:

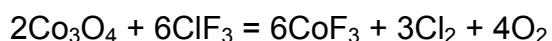


Угол F-Cl-F составляет 87,5° благодаря отталкиванию электронных пар. Длины связей F-Cl равны 0,160 и 0,170 нм для атомов фтора в экваториальном и аксиальном положениях, соответственно.

3. ClF_3 - одно из самых реакционноспособных соединений. Он воспламеняет асбест и дерево и является сильным фторирующим агентом. ClF_3 фторирует металлы:



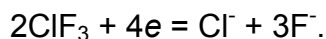
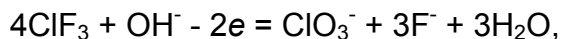
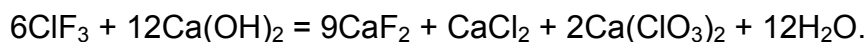
оксиды переходных металлов:



и даже такие устойчивые оксиды, как MgO и Al_2O_3 , превращаются под его действием

во фториды MgF_2 и AlF_3 .

ClF_3 , разбавленный азотом или инертным газом, гидролизуеться под действием известковой воды, при этом происходит диспропорционирование хлора:



Чистый ClF_3 реагирует с водой со взрывом, однако и в этом случае в присутствии ионов Ca^{2+} выпадает осадок CaF_2 .

11-I-5. При использовании в органическом синтезе металлического натрия его кусочки предварительно очищают (обрезают) от имеющихся на поверхности продуктов реакции с газами воздуха. Эти накапливающиеся в лаборатории остатки натрия ликвидируют, внося их в спирт.

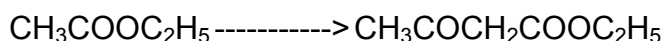
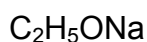
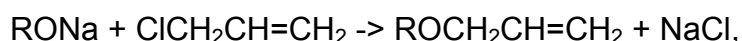
1. Приведите три примера реакций органического синтеза с участием металлического натрия.

2. Вычислите объем 96%-ного этанола (плотность 0,78), необходимый по расчету для уничтожения 1,0 г обрезков натрия.

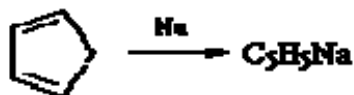
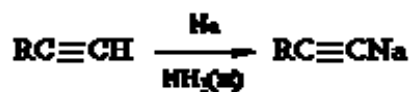
3. Объясните, почему нельзя ликвидировать обрезки натрия рассчитанным количеством спирта и почему при использовании даже трех-четырёхкратного избытка спирта часть металла остается непрореагировавшей (наступает момент, когда натрий плавает по поверхности спиртового раствора, не реагируя с ним).

Решение.

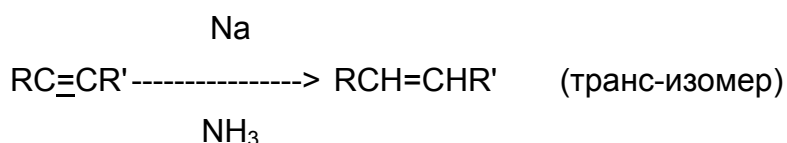
1. Металлический натрий используют для получения солей спиртов (алкоголятов), которые являются реагентами в синтезе простых эфиров или катализаторами сложноэфирной конденсации:



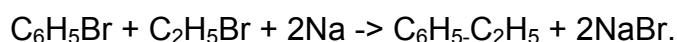
Натрий используют для получения металлических производных углеводородов и других соединений с активными связями X-H:



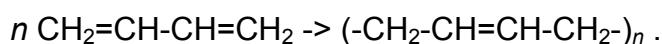
Его используют также в качестве активного восстановителя:



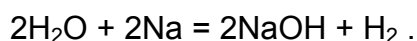
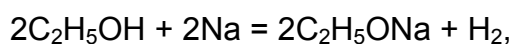
Раньше натрий широко использовался в реакциях Вюрца и Вюрца-Фиттига для "сдваивания радикалов":



В промышленном органическом синтезе металлический натрий используют в синтезе каучука в качестве инициатора полимеризации дивинила:



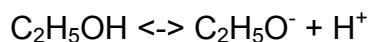
2. В 96%-ном этаноле с натрием реагирует не только спирт, но и вода:



В 100 г 96%-ного спирта содержится 96 г, или $n_1 = 96/46 = 2,09$ моль спирта и 4 г H_2O , или $n_2 = 4/18 = 0,22$ моль. 100 г такого раствора по приведенным уравнениям могли бы прореагировать с 2,31 моль Na массой 53,13 г, то есть 1 г натрия мог бы прореагировать с $100/53,13 = 1,88$ г спирта объемом $V = 1,88/0,78 = 2,4$ мл.

3. Вычисленное количество спирта реально при обычных условиях не может вступить в реакцию, так как по законам химического равновесия концентрация "ионов водорода" в спирте по мере возрастания концентрации алкоголята и уменьшения

концентрации C_2H_5OH будет быстро уменьшаться:



$$K = [H^+][C_2H_5O^-] / [C_2H_5OH]$$

$$[H^+] = K [C_2H_5OH] / [C_2H_5O^-],$$

поэтому скорость реакции этанола с натрием по мере ее протекания также будет уменьшаться. Вторая причина замедления реакции состоит в том, что твердый алкоголь плохо растворим в этаноле и поэтому плохо удаляется с поверхности металлического натрия, тем самым препятствуя доступу молекул этанола к металлу.

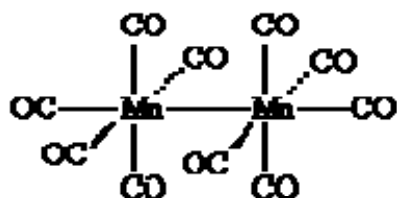
11-I-6. Механизм фотораспада неорганического кластера $Mn_2(CO)_{10}$ под действием лазерных импульсов изучали с помощью масс-спектрометрии. В продуктах распада были обнаружены частицы с молекулярными массами 55, 110, 195, 362 и др.

1. Напишите структурную формулу $Mn_2(CO)_{10}$ (Mn в этом соединении шестивалентен). Назовите это соединение.

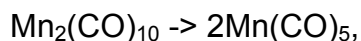
2. Напишите уравнения элементарных реакций распада.

3. Оцените время распада кластера на две половины, если энергия связи Mn-Mn равна 36 ккал/моль, энергия лазерного импульса равна 54 ккал/моль. Считается, что вся избыточная энергия переходит в кинетическую энергию фрагментов. Реакцию можно считать законченной, если расстояние между фрагментами превышает 0,3 нм.

Решение. Кластер $Mn_2(CO)_{10}$ состоит из двух фрагментов $Mn(CO)_5$, соединенных связью Mn-Mn:



2. Молекулярным массам 55, 110, 195, 362 соответствуют частицы: Mn, Mn_2 , $Mn(CO)_5$, $Mn_2(CO)_9$. Последние две частицы - продукты конкурирующих элементарных реакций:



протекающих с разрывом связей Mn-Mn и Mn-C, соответственно. Частицы Mn и Mn₂ - конечные продукты разложения Mn(CO)₅ и Mn₂(CO)₉.

3. Энергия лазерного импульса расходуется на разрыв связи Mn-Mn и кинетическую энергию продуктов реакции - молекул Mn(CO)₅:

$$E = E_{\text{св}} + (MV^2/2),$$

где M - молярная масса фрагмента Mn(CO)₅ ($M = 0,195$ кг/моль), V - его скорость относительно другого фрагмента. Отсюда находим скорость:

$$V = (2(E - E_{\text{св}})/M)^{1/2} = (2 \cdot 4,184 \cdot (54000 - 36000)/0,195)^{1/2} = 880 \text{ м/с}$$

(1 ккал = 4,184 кДж).

Расстояние 0,3 нм этот фрагмент проходит за

$$t = 0,3 \cdot 10^{-9} / 880 = 3,4 \cdot 10^{-13} \text{ с} = 340 \text{ фс}$$

(1 фс = 10⁻¹⁵ с).

11-I-7. Реакция бензола с *n*-пропилхлоридом в присутствии хлорида алюминия приводит к образованию сложной смеси продуктов, в которой содержание *n*-пропилбензола не превышает 10%.

1. Напишите формулы четырех соединений, которые образуются в этой реакции наряду с *n*-пропилбензолом.

2. Напишите схему синтеза *n*-пропилбензола, исходя из пропанола-1 и бензола, обеспечивающую высокую чистоту и высокий выход конечного продукта.

3. Как получить 1-фенилпропен, исходя из тех же самых исходных соединений?

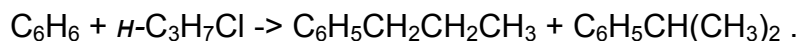
Решение.

1. Алкилирование ароматических соединений алкилгалогенидами - реакция электрофильного замещения, в которой роль электрофила играет карбениевый ион, генерируемый из алкилгалогенидов под действием хлорида алюминия (как правило, этот карбениевый ион существует не в виде кинетически независимой частицы, а в виде комплексного иона)

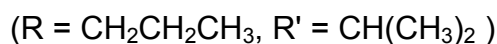
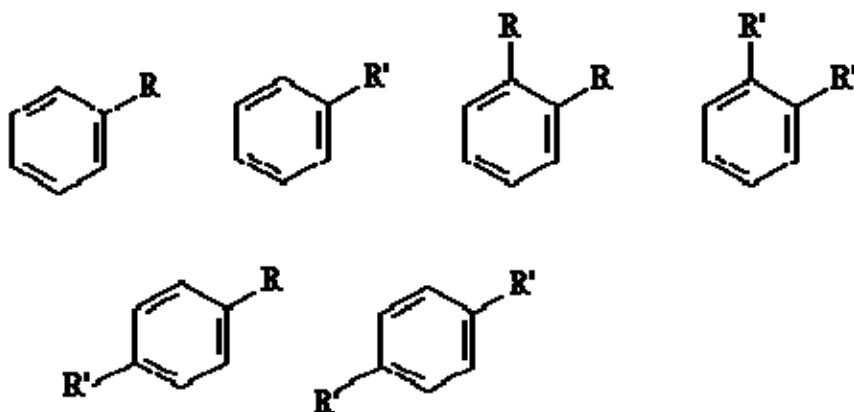


Реакция часто сопровождается перегруппировкой промежуточно образующегося комплекса с образованием более устойчивого интермедиата. Так, первичные карбениевые ионы, генерируемые из терминальных алкилгалогенидов, перегруппировываются в более устойчивые вторичные катионы. Поэтому в случае

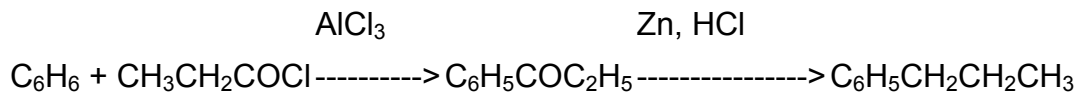
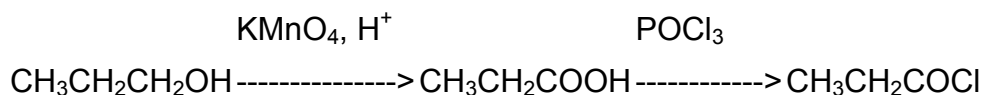
использования *n*-пропилхлорида в реакции с бензолом наряду с *n*-пропилбензолом образуется также изопропилбензол, причем с большим выходом:



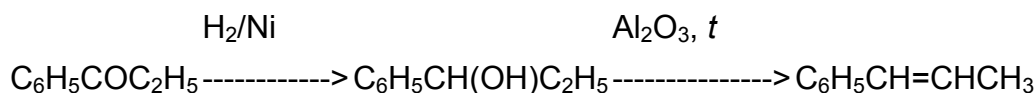
Кроме того, введение алкильной группы облегчает дальнейшую реакцию электрофильного замещения и, наряду с продуктами моноалкилирования, может образоваться сложная смесь, содержащая *орто*- и *пара*-ди-*n*-пропил-, диизопропил и *n*-пропил-изопропилбензолы. Возможно также образование продуктов три- и т.д. замещения.



2.



3.



11-1-8. Что такое органический озон? Напишите структурную формулу одного из

озонов и приведите для этого вещества по одному уравнению реакции с участием:

а) только одной функциональной группы;

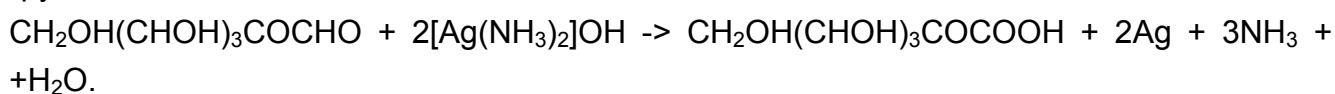
б) двух функциональных групп.

Решение. Озоны - полифункциональные соединения, содержащие гидроксильные группы и две соседние карбонильные группы

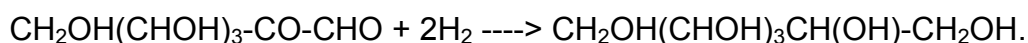
[см., например, А.Е.Чичибабин, "Основные начала органической химии", т. 1, с. 645]:



а) В реакцию с аммиачным раствором оксида серебра вступает только альдегидная группа:



б) Две функциональные группы - альдегидная и кетонная - принимают участие в реакции восстановления озона, протекающей под действием водорода на никелевом катализаторе:



11-1-9. В 1965 г. был открыт способ связывания молекулярного азота при комнатной температуре, который состоит в пропускании азота через раствор соли пентаамминоакварутения (II). Азот при этом вытесняет воду из внутренней сферы комплекса.

1. Напишите уравнение этой реакции.

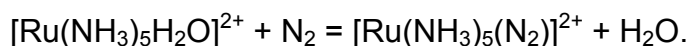
2. Изобразите структурную формулу образовавшегося комплекса. Чему равны валентность и степень окисления рутения в этом комплексе?

3. Как образуется химическая связь между азотом и рутением?

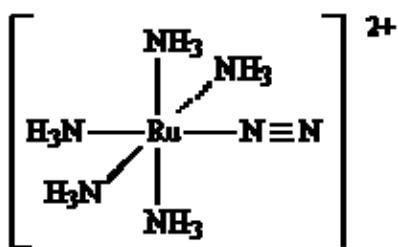
4. Опишите два других способа фиксации азота.

Решение.

1. Пентаамминоакварутений (II) - комплексный ион $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ ("пентааммино" обозначает 5 молекул NH_3 , "аква" - одну молекулу H_2O во внутренней сфере). Уравнение реакции с азотом:



2. Полученный комплексный ион имеет структуру октаэдра (искаженного), в котором центральный атом рутения связан с шестью лигандами донорно-акцепторными связями Ru-N:



Рутений имеет валентность VI (шесть химических связей) и степень окисления +2, равную заряду комплекса, т.к. все лиганды - нейтральные молекулы.

3. Атом азота в молекуле N_2 имеет неподеленную электронную пару, которая взаимодействует со свободной $4d$ -орбиталью во внешнем слое атома рутения и образует донорно-акцепторную связь.

4. Стандартный промышленный способ фиксации азота - реакция с водородом при высоких температуре и давлении (процесс Габера). При комнатной температуре азот может превращаться в ион аммония под действием фермента нитрогеназы; этот процесс происходит в корнях некоторых растений.

11-I-10. Для радикальных реакций в газовой фазе экспериментально была обнаружена линейная зависимость между энергией активации E и тепловым эффектом Q реакции:

$$E = a - bQ,$$

где a и b - постоянные величины для данного типа реакций.

В таблице приведены энергии связи и энергии активации для элементарных реакций паров натрия с хлорпроизводными метана.

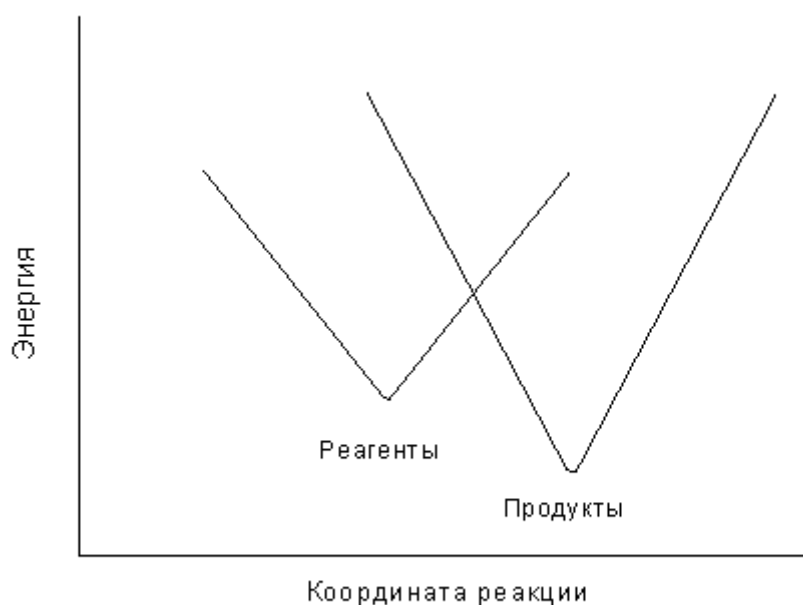
R-Cl	Энергия связи R-Cl, кДж/моль	Энергия активации реакции RCl + Na, кДж/моль
CH ₃ Cl	349	?
CH ₂ Cl ₂	330	21
CHCl ₃	309	9
CCl ₄	287	?
NaCl	411	-

1. Напишите уравнение *элементарной* реакции $RCl + Na = \dots$

2. На основании данных таблицы найдите параметры a и b линейной зависимости между энергией активации и тепловым эффектом для этих реакций (примите, что $Q > 0$ соответствует экзотермической реакции).

3. Определите неизвестные энергии активации, обозначенные в таблице знаками вопроса.

4. Для теоретического объяснения линейной зависимости химическую реакцию рассматривают как движение частицы по координате реакции, причем зависимость энергии исходных веществ и продуктов реакции от этой координаты - линейная:

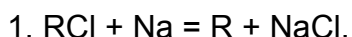


а) На данном графике покажите значения энергии активации и теплового эффекта.

б) Используя геометрические или алгебраические соображения, докажете соотношение:

$$E = a - bQ.$$

Решение.



2. В данной реакции разрывается связь R-Cl и образуется связь Na-Cl. Согласно

одному из следствий из закона Гесса, тепловой эффект реакции равен сумме энергий образующихся связей за вычетом суммы энергий разрываемых связей (R-Cl):

$$Q = E_{\text{св}}(\text{Na-Cl}) - E_{\text{св}}(\text{R-Cl}) = 411 - E_{\text{св}}(\text{R-Cl}).$$

Из табличных данных для CH_2Cl_2 и CHCl_3 получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} 21 = a - b(411 - 330) \\ 9 = a - b(411 - 309) \end{cases}$$

откуда $a = 67$ кДж/моль, $b = 0,57$.

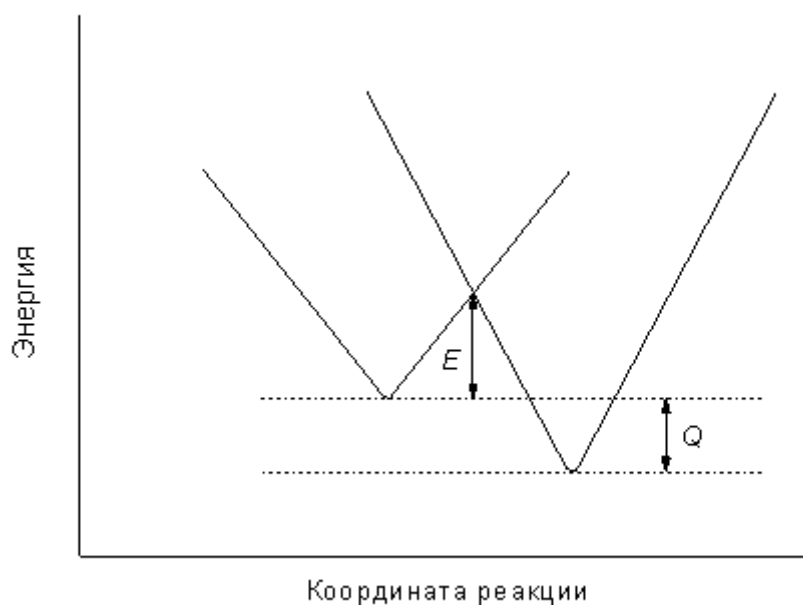
3. Используя полученные значения a и b , можно найти энергии активации для реакций CH_3Cl и CCl_4 с натрием:

$$\text{CH}_3\text{Cl}: E = 67 - 0,57 \cdot (411 - 349) = 32 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{CCl}_4: E = 67 - 0,57 \cdot (411 - 287) = -4 \sim 0 \text{ кДж/моль}.$$

Последнее значение находится в пределах точности определения энергии активации.

4. а)



б) Алгебраический метод. Пусть начало координат находится в состоянии

равновесия (минимуме энергии) исходных веществ, тогда энергии исходных веществ и продуктов реакции описываются, соответственно, функциями:

$$E_1(x) = a^*|x|,$$

$$E_2(x) = b^*|x-R| - Q.$$

Энергия активации равна значению E_1 в точке y пересечения графиков этих функций:

$$a^*y = b^*(R - y) - Q,$$

$$y = (bR - Q) / (a + b),$$

$$E = E_1(y) = abR/(a + b) - [a/(a + b)]^*Q.$$

Из полученной линейной зависимости мы можем найти связь между параметром b и наклонами энергетических кривых исходных веществ (a) и продуктов реакции (b):
 $b = a/(a + b)$.

Составители вариантов - Загорский В.В., Михалев С.П. (8 кл.), Решетова М.Д., Чуранов С.С. (10 кл.), Дроздов А.А., Еремин В.В., Путилин Ф.Н., Решетова М.Д., Чуранов С.С. (11 кл.).

От редакции. Интересно, какой будет результат, если специалистов с кандидатской или докторской степенью по химии попросить решить вышеизложенные задачи школьной олимпиады?

Нетрудно предвидеть: количество тех, кто успешно справится с большинством заданий, будет составлять единицы из сотен.