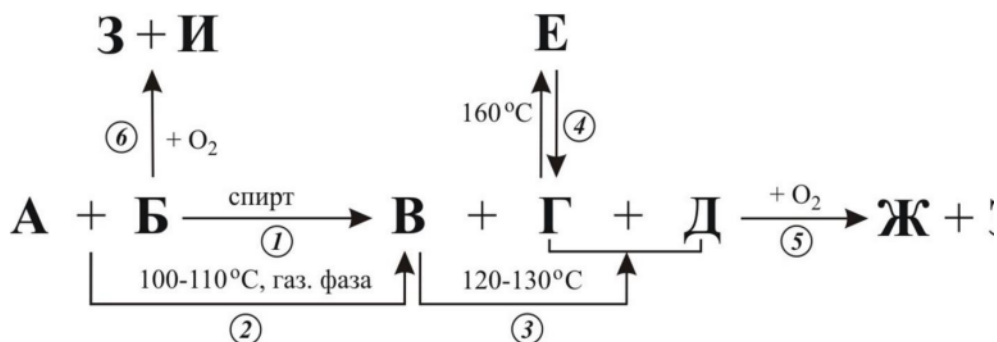


### Задача 9-5

На схеме приведены превращения с участием веществ **А-И**:



При взаимодействии бинарных веществ **А** ( $t_{\text{кип}} = -33^\circ\text{C}$ ) и летучей жидкости **Б** в зависимости от условий проведения реакции возможно образование различных продуктов. Так, при реакции в спирте, в качестве продуктов в эквимольных количествах образуются вещества **В**, **Г** и газ с запахом тухлых яиц **Д** (*р-ция 1*). При проведении реакции в газовой фазе при температуре 100-110 °С продуктом реакции является только вещество **В** ионного строения (*р-ция 2*), которое неустойчиво при температуре выше 120 °С и разлагается с образованием эквимольных количеств веществ **Г** и **Д** (*р-ция 3*). Дальнейшее нагревание вещества **Г** ионного строения до 160 °С приводит к образованию его изомера<sup>1</sup> – вещества **Е** молекулярного строения (*р-ция 4*). В газообразном состоянии вещество **Д** горит на воздухе с образованием двух оксидов **Ж** и **З** ( $M_r(\text{Ж}) < M_r(\text{З})$ ) (*р-ция 5*).

*Дополнительно известно:*

- Вещество **Б** – неполярная жидкость при н.у. При сгорании равных количеств веществ **Д** и **Б** в стехиометрических количествах кислорода (*р-ции 5, 6*) суммарные объёмы образующихся продуктов в газообразном состоянии относятся как 2:3, а плотности образующихся газовых смесей относятся как 1:1.398 (при 150 °С и давлении 1 атм.) соответственно;
- на воздухе вещество **Б** пахнет соединением **Д**;

<sup>1</sup> Изомеры имеют одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение.

- молекулярная масса **В** в 6.47 раз больше **А** и в 1.45 раз больше молекулярной массы **Б**;
- молярные массы **Б** и **Е** равны;
- строение вещества **И** аналогично строению **Б**;
- в реакциях 1-6 не участвуют другие соединения, кроме веществ **А-И**.

*Вопросы:*

- 1) Определите состав и изобразите структурные формулы веществ **А-И**, ответ обоснуйте, подтвердите расчетом или приведите логические рассуждения;
- 2) Запишите уравнения реакций 1–6.

### Решение задачи 9-5 (автор: Дмитриев Д.Н., Яшкин С.Н.)

1. Газ **Д** с запахом «тухлых яиц» - сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ );

Продуктами сгорания сероводорода на воздухе являются эквимольные количества воды  $\text{H}_2\text{O}$  (**Ж**) и сернистого газа  $\text{SO}_2$  (**З**) ( $M_r(\text{Ж}) < M_r(\text{З})$ );

Так как вещество **Б** при гидролизе (пахнет на воздухе веществом **Д**) образует сероводород (**Д**) и вещество **Б** бинарное, то **Б** – сульфид;

р-ция 5:  $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ ;

$$M_r(\text{mix})(\text{Д}) = M_r(\text{H}_2\text{O}) \cdot N(\text{H}_2\text{O}) + M_r(\text{SO}_2) \cdot N(\text{SO}_2) = 18 \cdot 0.5 + 64 \cdot 0.5 = 41 \text{ г/моль};$$

$n(\text{газ. продуктов}) = 2$  моль, тогда для реакции 6

$$M_r(\text{mix})(\text{Б}) = 1.398 \cdot M_r(\text{mix})(\text{Д}) = 57.318 \text{ г/моль};$$

$n(\text{газ. продуктов}) = 3$  моль, тогда возможны два случая:

.)  $N(\text{SO}_2) = 1/3$ , тогда  $64/3 + M_r(\text{И}) \cdot 2/3 = 57.318$ ;  $M_r(\text{И}) = 54$  г/моль;

!)  $N(\text{SO}_2) = 2/3$ , тогда  $64 \cdot 2/3 + M_r(\text{И})/3 = 57.318$ ;  $M_r(\text{И}) = 44$  г/моль.

Информация о строении аналогичном строению **Б** (неполярное) и его молекулярной массе равной 44 г/моль, позволяет сказать, что **И** –  $\text{CO}_2$ .

Тогда **Б** -  $\text{CS}_2$ , так имеет неполярное строение и в реакции 6  $n(\text{SO}_2):n(\text{CO}_2) = 2:1$ .

Найдём отношение молекулярных масс **Б** и **А**:

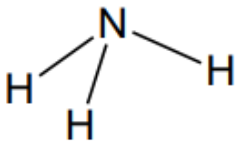
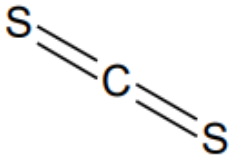
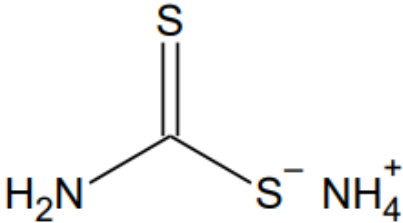
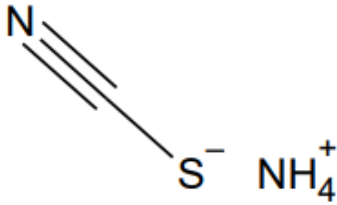
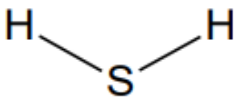
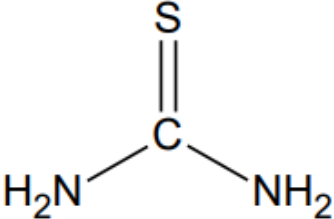
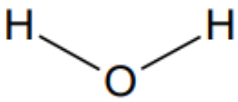
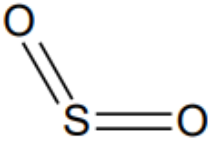
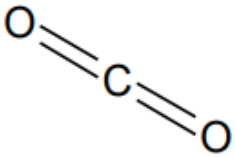
$M_r(\text{В})/M_r(\text{А}) = 6,4706$ ,  $M_r(\text{В})/M_r(\text{Б}) = 1,4474$ , откуда  $M_r(\text{Б})/M_r(\text{А}) = 4,4706$ ;  $M_r(\text{А}) = M_r(\text{Б})/4,4706 = 76/4,4706 = 17$  г/моль. Низкая температура кипения и молекулярная масса указывают на аммиак. **А** -  $\text{NH}_3$ .

$$M_r(\text{В})/M_r(\text{А}) = 6,4706, M_r(\text{В}) = 6,4706 \cdot 17 = 110 \text{ г/моль}.$$

Определим состав вещества **В**. Пусть на образование 1 моль **В** (реакция 2) расходуется  $x$  моль **А** и  $y$  моль **Б**, тогда  $17 \cdot x + 76 \cdot y = 110$ . При  $x=2$  и  $y=1$  равенство выполняется. Следовательно, состав вещества **В** можно записать как  $(\text{NH}_3)_2(\text{CS}_2)$ .

Поскольку при разложении **В** образуется эквимольная смесь веществ **Г** и **Д**, то очевидно, что состав **Г** и **Е** -  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ . Этому составу соответствует роданид аммония ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ , **Г**, ионное соединение) и тиомочевина (вещество молекулярного строения  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , **Е**).

Итого: **А** –  $\text{NH}_3$ ; **Б** –  $\text{CS}_2$ ; **В** –  $\text{NH}_2\text{CS}_2\text{NH}_4$ ; **Г** –  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ; **Д** –  $\text{H}_2\text{S}$ ; **Е** –  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ; **Ж** –  $\text{H}_2\text{O}$ ; **З** –  $\text{SO}_2$ ; **И** –  $\text{CO}_2$ .

А	Б	В	Г	
				
Д	Е	Ж	З	И
				

## 2. Уравнение реакций 1-6:

- 1)  $4\text{NH}_3 + 2\text{CS}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CS}_2\text{NH}_4 + \text{NH}_4\text{SCN} + \text{H}_2\text{S}$ ;
- 2)  $2\text{NH}_3 + \text{CS}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CS}_2\text{NH}_4$ ;
- 3)  $\text{NH}_2\text{CS}_2\text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{SCN} + \text{H}_2\text{S}$ ;
- 4)  $\text{NH}_4\text{SCN} \rightleftharpoons \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ;
- 5)  $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ ;
- 6)  $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$

### Система оценивания:

1	Структурные формулы веществ <b>А-И</b> – по 1 баллу при указании лишь <i>брутто-формулы</i> по 0.5 баллов	9 баллов
2	Уравнения реакций <b>1-6</b> по 1 баллу	6 баллов
	<b>ИТОГО</b>	<b>15 баллов</b>