

Задача 1. Зазыбин А.Г.

1. В состав галогенидов входят три из четырех (F, Cl, Br, I) галогенов. При одинаковой исходной навеске металла образуется одинаковое количество галогенидов. Тогда:

элемент	A_r	$A_r - A_r(F)$	$[A_r - A_r(F)]/19$
F	19	—	
Cl	35,45	16,45	0,865
Br	79,9	60,9	3,205
I	126,9	107,9	6,55

Для приведенных значений в условии задачи:

$m \text{ ЭГ}_2$	$m - m_1$	$(m - m_1)/m_1$
17,31	—	
23,65	6,34	1
58,81	41,5	6,545

Из сравнения значений в двух таблицах следует, что среди галогенидов присутствуют фторид, хлорид и иодид: ЭF_2 ; ЭCl_2 ; ЭI_2 .

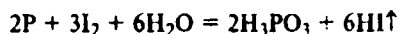
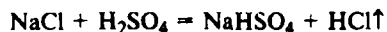
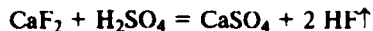
Количество галогенидов равно: $6,34 : (2 \times 16,45) = 0,1927$ (моль).

Атомная масса металла $A_r = 17,31 / 0,1927 - 2 \times 19 = 51,83$, что соответствует атомной массе Cr, который при взаимодействии с галогеноводородами образует дигалогениды.

Таким образом, условию соответствуют: серый CrF_2 ; белый CrCl_2 ; красный CrI_2 .

2. Среди галогенидов хрома (кроме не использованного в условии CrBr_2) тригалогениды: CrCl_3 — сиреневый; CrBr_3 , CrI_3 — красно-фиолетовые.

3. Реакции получения галогеноводородов:

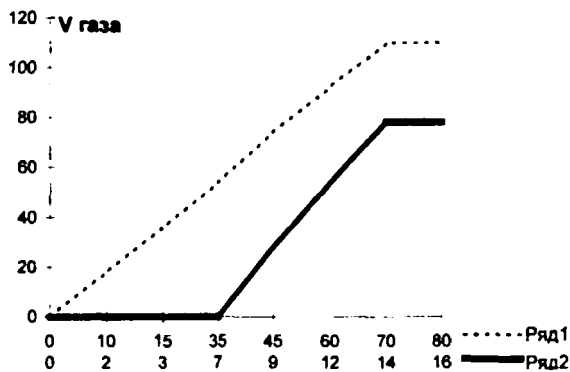


Задача 2. Бондарь Д.А.

1. В первом случае объем выделяющегося газа линейно возрастает (7,90 мл газа на каждый мл раствора А). Максимальный объем выделившегося газа соответствует $113/7,9 = 14,30$ мл. Таким образом, для взаимодействия с кислотой (100 мл 0,1 М раствора) требуется 14,30 мл раствора вещества А.

Для второго случая газовыделение начинается только после добавления определенного объема кислоты и дальше линейно возрастает с количеством добавленной кислоты:

$(56,5 - 11,3)/(60 - 40) = 2,26$; $(79,1 - 56,5)/(70 - 60) = 2,26$, т.е. на каждый миллилитр кислоты выделяется 2,26 мл газа. Газовыделение начинается после добавления $40 - 11,3/2,26 = 35$ (мл) кислоты и заканчивается после добавления 70 мл кислоты.



V раствора кислоты (ряд 2); раствора А (ряд 1)

Вещество А может быть средней солью, которая реагирует с кислотой, образуя вначале кислую соль, дальнейшее взаимодействие кислой соли с кислотой приводит к образованию газа. Таким образом, на второй стадии 1 моль кислоты приводит к образованию 1 моль газа, следовательно исходная кислота двухосновная. Вещество А — соль двухосновной кислоты. Наиболее вероятно, что А — карбонат, газ —

Девятый класс

оксид углерода (IV). Оксид серы (IV) достаточно заметно растворим в воде, что не соответствует условию.

Хорошо растворимые карбонаты — это карбонаты щелочных металлов (и аммония), кроме карбоната лития. Молярная масса A составляет $1,430/0,005 = 286$ (г/моль), что исключает из рассмотрения карбонат цезия ($M_r > 286$). Щелочного металла с $A_r = 113$ нет, возможно что A — гидрат $M_2CO_3 \cdot nH_2O$.

Металл	$A_r(M_2CO_3)$	n
Na	106	$180/18 = 10$
K	138	$148/18 = 8,22$
Rb	231	$55/18 = 3,06$
(NH_4^+)	96	$190/18 = 10,56$

Из рассмотренных вариантов наиболее вероятным можно считать $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

2. Концентрация раствора: $10:286 \cdot 10 = 0,35$ (моль/л).

3. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; CO_2 .

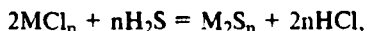
4. $NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 \downarrow + NH_4Cl$

$2 NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow$ (при нагревании)

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ образуется при кристаллизации из водного раствора карбоната натрия.

Задача 3. Зазыбин А.Г.

1. Исходная серебристая жидкость — ртуть, низкоплавкие сплавы (в том числе амальгамы — жидкие растворы металлов в ртути). При нагревании с сулемой образуется хлорид этого металла. Образующийся хлорид летуч, при комнатной температуре — жидкость. “Сусальное золото” — соответствующий сульфид.



Пусть 1 л MCl_n реагирует с 383 л H_2S , тогда

Девятый класс

$$v(\text{H}_2\text{S}) = 383/22,4 = 17,1 \text{ (моль)}; m(\text{MCl}_n) = 1000 \cdot 2,23 = 2230 \text{ (г)}.$$

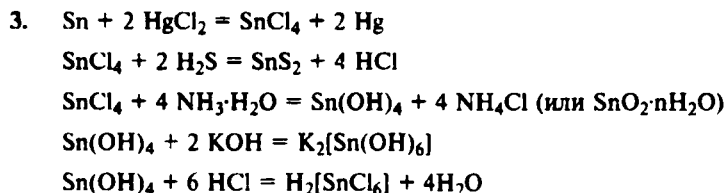
$$\text{Тогда } M_r(\text{MCl}_n) = 2230 \cdot n / 17,1 \cdot 2 = 65,2n.$$

n	$A_r(\text{M})$	Металл (M_r)
1	29,75	—
2	59,4	Co (58,9)
3	89,1	Y (88,9)
4	118,8	Sn (118,7)

Из этих трех металлов условиям задачи соответствует только олово: тетрахлорид олова — жидкость, гидроксид олова (IV) проявляет амфотерные свойства. Олово — один из металлов, которые были известны и в средневековье. Т.к. олово — твердый металл (хотя и низкоплавкий) при комнатной температуре, то исходная серебристая жидкость — амальгама олова (эта жидкость в те времена использовалась для изготовления зеркал).

Тогда “спирт сулемы” — SnCl_4 — бесцветная жидкость ($t_{\text{пл}} = -30^\circ\text{C}$), “сусальное золото” — SnS_2 .

2. SnCl_4 , аналогично CCl_4 , имеет тетраэдрическое строение, молекула неполярна, является неполярным растворителем.

**Задача 4. Медведев Ю.Н.**

1. Способность металла цементироваться (восстанавливаться) на цинке, зеленый или голубой цвет водных растворов, способность к реакциям с сернистым газом (восстановление) дает возможность предполагать, что исходно использовано соединение меди (II).

$$\omega(\text{Cu}) = 0,16/0,75 = 0,2133 \text{ или } 21,33\%.$$

Девятый класс

Белый осадок, выпадающий из раствора при действии нитрата серебра (соединение было получено в солянокислой среде) — хлорид серебра.

$$\omega(\text{Cl}) = (1,435/143,5) \cdot 35,5/0,75 = 0,4733 \text{ или } 47,33\%$$

Какой элемент (какие элементы) может еще войти в состав соединения? Это, вероятно, водород, т.к. синтез ведется из водного раствора, и кислород (оставшиеся 31,34% не могут приходиться только на водород). Если не учитывать кислород, то состав будет соответствовать формуле $\text{H}_{95}\text{CuCl}_4$ — это маловероятно. Если учесть наличие и кислорода, то, применив условие электронейтральности, получим:

$$\text{H}_x\text{Cu}_y\text{Cl}_n\text{O}_z, \omega(\text{H}) = b\%$$

$$b/1 + 21,33 \cdot 2/63,5 - 47,33/35,5 - (31,34 - b) \cdot 2/16 = 0$$

$$1,125b = 4,58; b = 4,07\% \text{ H и } 27,27\% \text{ O.}$$

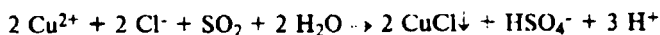
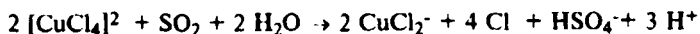
Брутто-формула:

$$4,07/1 : 21,33/63,5 : 47,33/35,5 : 27,27/16 = 12:1:4:5 \text{ т.е. } \text{H}_{12}\text{CuCl}_4\text{O}_5.$$

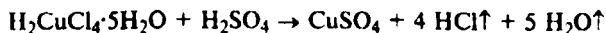
Наиболее вероятно, что это кристаллогидрат комплексной кислоты: $\text{H}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — пентагидрат тетрахлоркупрата водорода или пентагидрат тетрахлоромедной кислоты.

2. В концентрированном водном растворе сохраняются комплексные ионы $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (зеленая окраска раствора). При значительном разбавлении хлоридные комплексные ионы почти полностью распадаются и в растворе присутствуют преимущественно акваионы меди (II) — $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (голубая окраска).

Сернистый газ восстанавливает Cu(II) до Cu(I) . В концентрированном растворе присутствуют бесцветные комплексные анионы $[\text{CuCl}_2]^-$, которые при разбавлении практически полностью распадаются с образованием монохлорида меди (I), подобно хлориду серебра, мало растворимого в воде (осадок белого цвета).

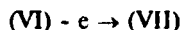


3. При нагревании гранатовых кристаллов с серной кислотой на песчаной бане:

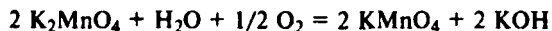
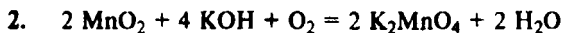


Задача 5. Злотников Э.Г.

1. Y изоморфен сульфату калия, т.е. имеет состав $\text{K}_2\text{ЭO}_4$. Степень окисления Э равна +6. Первая реакция превращения зеленого вещества Y в X и Z — реакция диспропорционирования, причем соотношение числа электронов в двух полуреакциях 2:1, как следует из коэффициентов уравнения. Переход Y в X является процессом восстановления (по условию обратный процесс — окисление X кислородом). Тогда полуреакции могут быть записаны:



Первая схема более вероятна, т.о. Э должен обладать набором степеней окисления +4, +6, +7. Из элементов седьмой группы подходит только марганец (остальные — Tc и Re во времена Менделеева еще не были открыты). Тогда:



Задача 6. Бондарь Д.А.

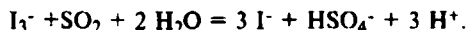
1. Основное требование к твердому носителю — инертность по отношению к используемым реагентам. Обычно применяют силикагель, стеклянную крошку, фарфор.

2. Определяемое вещество взаимодействует с активным компонентом, окрашивая слой на твердом носителе. Высота окрашенного слоя пропорциональна количеству прореагировавшего вещества. Учитывая

Девятый класс

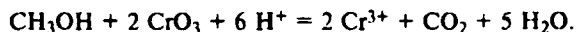
объем прокачанного воздуха, можно определить концентрацию вредного вещества.

3. Иодкрахмальный комплекс обесцвечивается в результате восстановления иода SO_2 :

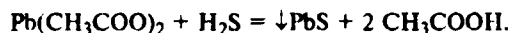


KI связывает иод в полииодидный комплекс, предотвращая его улетучивание. Иодид ртути связывает иодид-ионы в прочный анионный комплекс.

Метиловый спирт окисляется хромовым ангидридом до CO_2 и H_2O , при этом окраска слоя изменяется с красной на зеленую. Серная кислота создает кислую среду, необходимую для реакции:



Сероводород взаимодействует с солью свинца с образованием черного сульфида свинца. Хлорид бария необходим для закрепления свинца на носителе (хлорид свинца малорастворим):

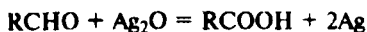


4. На носитель могут быть нанесены:

- | | |
|---------------------|-----------------|
| для обнаружения HCN | — соли железа; |
| Cl_2 | — KI + крахмал; |
| Hg | — S + Se. |

Задача 1. Кирпотин Д.Б., Гладилин К.Л., Моторин А.

1. Продукт С содержит альдегидную группу, т.к. взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра. Рассчитаем количество альдегидных групп:



$$1 \text{ г} \qquad \qquad \qquad 2,16 \text{ г}$$

$$x \text{ г} \qquad \qquad \qquad 216 \text{ г}$$

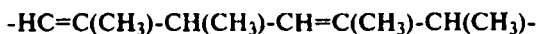
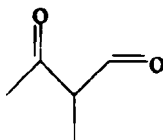
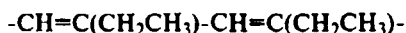
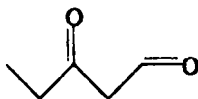
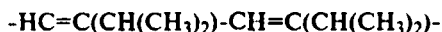
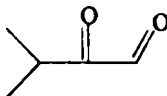
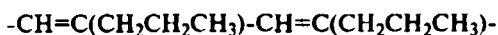
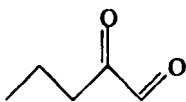
$x = 100 \text{ г}$ - число г вещества С, содержащее 1 г-экв. альдегидных групп.

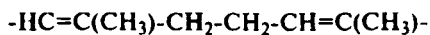
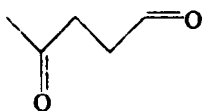
Молекулярная масса С - 100 г. Следовательно, С содержит одну альдегидную и одну кетонную группу. Так как оба атома кислорода в С происходят из озона, то А и В - углеводороды. Об углеводородной природе А и В говорит и их растворимость в бензоле, а высокая вязкость растворов — о том, что А и В - полимеры. Кроме того, А и В - полиены, т.к. при восстановлении после озонирования они дали карбонильное соединение С.

Рассмотрим возможные варианты структуры С и соответствующие им полимеры (все полимеры построены из C_5 -мономеров):

Структура вещества С

Структура фрагмента полимера





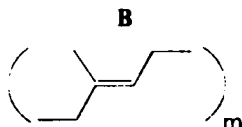
Из перечисленных полимеров к биополимерам относится только последнее. Следовательно, вещество С - это левулиновый альдегид ($M_C = 100$).

Вещества А и В — каучук и гуттаперча:



$$10^3 < n < 6 \cdot 10^3$$

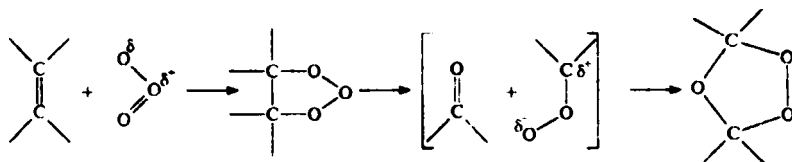
$$M_A = 7 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^5$$



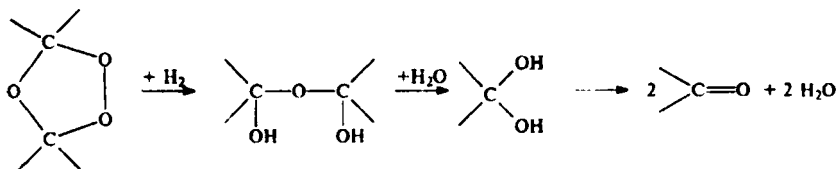
$$m \approx 100$$

$$M_B \approx 7 \cdot 10^3$$

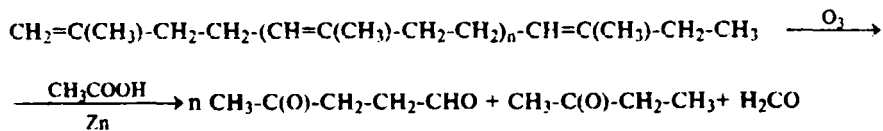
2а. Озонирование:



2б. Восстановительное расщепление озонида:

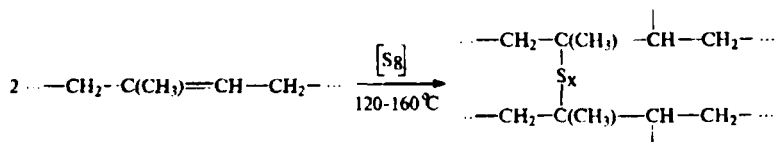


Следовательно, для каучука или гуттаперчи:

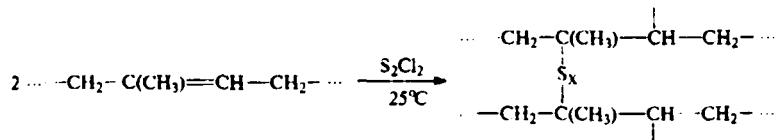


Десятый класс

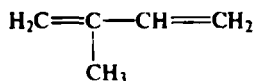
3а. Горячая вулканизация:




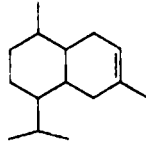
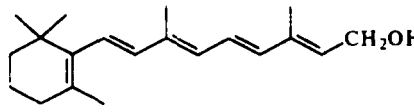
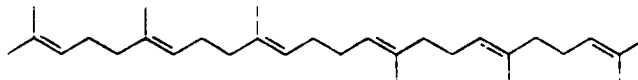
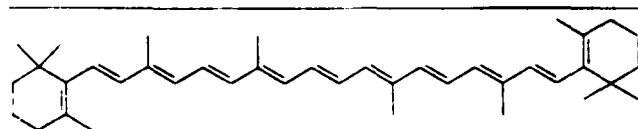
3б. Холодная вулканизация:



4. Вещество F — изопрен (2-метил-бутадиен-1,3)



5. Терпены — $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, где $n = 2; 3; 4; 6; 8$;

Формула		n
 оцимен нераль		2
 кадинен		3
 ретинол, витамин А		4
 сквален		6
 β-каротин		8

Задача 2. Леенсон И.А.

1. При $n \rightarrow \infty$ $Q_{\text{эмп}} = 74,7$ кДж. Формула Томсена отвечает диссоциации кислоты по первой ступени: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$

2. Так как K_1 очень велика, диссоциация по 1-й ступени идет практически полностью и $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 1$ моль/л. Пусть после диссоциации по 2-й ступени $[\text{SO}_4^{2-}] = x$ моль/л, тогда $[\text{HSO}_4^-] = 1 - x$, $[\text{H}^+] = 1 + x$. По условию $[\text{SO}_4^{2-}]/\{[\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]\} = 0,015$. После подстановки получаем $x/(1 + x + 1 - x + x) = 0,015$,

$$\text{откуда } x = 0,030. \text{ Из соотношения } K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x \cdot (1 + x)}{1 - x}$$

получаем $K_2 = 0,032$. То же решение получаем, используя данные о содержании ионов H^+ и HSO_4^- .

3. $K_2 = [\text{H}^+] = 0,012$ моль/л.

После диссоциации по 2-й ступени $[\text{SO}_4^{2-}] = x$, $[\text{HSO}_4^-] = c_0 - x$, $[\text{H}^+] = c_0 + x$ (c_0 — общая концентрация H_2SO_4). По условию $c_0 - x = x$, откуда $c_0 = 2x$; тогда $[\text{H}^+] = c_0 + x = 3x = 0,012$,

откуда $x = 0,004$ и $c_0 = 0,008$ моль/л. При этом $n = 1/0,008 \cdot 0,018 = 6940$.

Таким образом, диссоциация пройдет по 2-й ступени на 50%, когда на 1 молекулу H_2SO_4 придется около 7000 молекул воды.

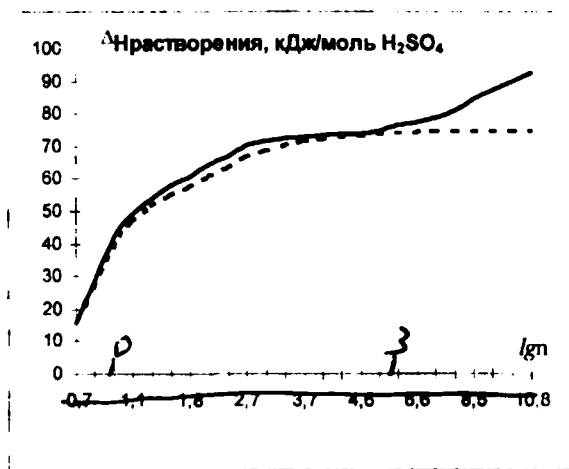
4. Из формулы $Q = C \cdot m \cdot t = 0,018 \cdot C \cdot n \cdot t$ (t — нагрев, m — масса раствора, кг) следует, что ошибке в t 0,01 К и ошибке в Q 0,1 кДж/моль соответствует $n = 0,1/0,018 \cdot 4,18 \cdot 0,01 = 133$.

Исходя из этого, можно предположить несколько причин относительно расхождения формулы Томсена с экспериментом при больших n .

1) Во времена Томсона точность приборов не позволяла надежно измерять те небольшие изменения температуры (и, следовательно, рассчитывать тепловые эффекты), которые наблюдаются при сильном разбавлении H_2SO_4 (больших значениях n).

Десятый класс

2) Томсен, достигнув определенной степени разбавления, заметил, что тепловой эффект практически перестал меняться (На графике пунктиром — данные по Томсену, сплошная линия — современные данные). Кроме того, Томсен, ничего не зная об электролитической диссоциации, не мог предполагать связь между тепловым эффектом растворения и процессами гидратации ионов; он не мог предвидеть значительное увеличение теплового эффекта при сильных разбавлениях. Константа K_2 на 5 порядков меньше K_1 , поэтому только при очень больших n начинается диссоциация HSO_4^- , общее число гидратируемых ионов увеличивается и соответственно увеличивается тепловой эффект процесса.



5. В предельно разбавленном растворе $2/3$ (66,7%) ионов H^+ и $1/3$ (33,3%) ионов SO_4^{2-} . Ионов HSO_4^- в растворе нет.

Задачу о размерах гидратной оболочки иона можно решить разными способами. Приводим самый простой. При $n = 100000$ на каждый ион приходится по 33300 молекул воды. При образовании гидратной оболочки ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (процесс экзотермический). Уже при образовании первых слоев выделяется основная энергия гидратации. Так, при $n = 8$, т.е. в среднем всего по 4 молекулы H_2O на 1 ион, выделяется (см. формулу Томсена)

Десятый класс

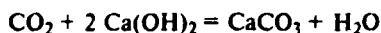
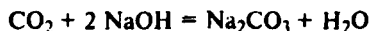
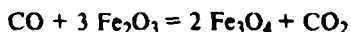
$8/(8 + 1,8) = 0,8$ или 80% полной теплоты гидратации, а при $n = 100$ (по 50 молекул воды на ион) — уже 98%. Таким образом, почти все остальные из 33300 молекул воды в гидратной оболочке очень слабо связаны с центральным ионом, и можно считать, что плотность этой оболочки не отличается от плотности обычной воды. В таком случае объем гидратной оболочки равен $18 \cdot 33300 / 6,02 \cdot 10^{23} = 10^{-18} \text{ см}^3$, а ее радиус равен $6,2 \cdot 10^{-7} \text{ см} \approx 6,2 \text{ нм}$.

Вдоль этого радиуса при плотной упаковке уместится $6,2/0,3 \approx 21$ слой молекул воды.

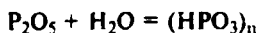
Задача 3. Скрипкин М.Ю.

1.-2. Прошедший через все вещества газ с молярной массой $12,4 \cdot 2,1,13 = 28 \text{ г/моль}$ должен быть весьма инертным и не обладать заметными кислотно-основными или окислительно-восстановительными свойствами. Этому условию удовлетворяет азот. Значит, азот содержался в исходном соединении.

При взаимодействии некоторого газа с раскаленным углем получился новый газ, при взаимодействии его с оксидом железа образовался новый газ, с той же плотностью что и первый, который поглощается натронной известью. Эта пара газов — CO и CO₂, что можно проверить расчетом. Значит, в исходном соединении есть углерод.



Оксид фосфора поглощает либо воду, либо газы, имеющие основной характер. Все газы, имеющие основной характер, окислились бы на CuO. Поэтому оксид фосфора мог поглотить только воду. Значит, в исходном соединении есть водород.



Десятый класс

Таким образом, исходное соединение содержало С, Н, N, и, возможно, О.

Найдем соотношения С, Н и N.

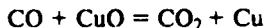
$I(N_2):I(CO_2):I(H_2O) = 0,2:0,4:0,8$, Значит отношение $N:C:H = 1:1:4$.

При этом соединение CH_4NO_x не подходит по валентностям элементов.

Попробуем понять, какие газы образовались при разложении вещества X. В исходной смеси было в 5 раз больше газа, чем под конец осталось азота. Значит, исходный газ не был смесью N_2 , CO_2 , и H_2O в соотношении 1:2:4. Указанная смесь появилась после пропускания исходного газа через CuO . Значит, в исходной смеси были газы с восстановительными свойствами. Это мог быть аммиак, превратившийся в азот и воду по уравнению:



Однако смесь NH_3 , H_2O и CO_2 2:1:2 имеет $d(H_2) = 14$, что отличается от 12,4 в условии, $d(H_2) = 12,4$ соответствует смеси NH_3 , H_2O , CO_2 и CO в соотношении 2:1:1:1, CO при этом также способен окисляться на CuO :



Газы в указанном соотношении образуются при разложении оксалата аммония:

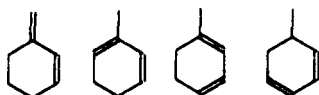


Таким образом, X — оксалат аммония.

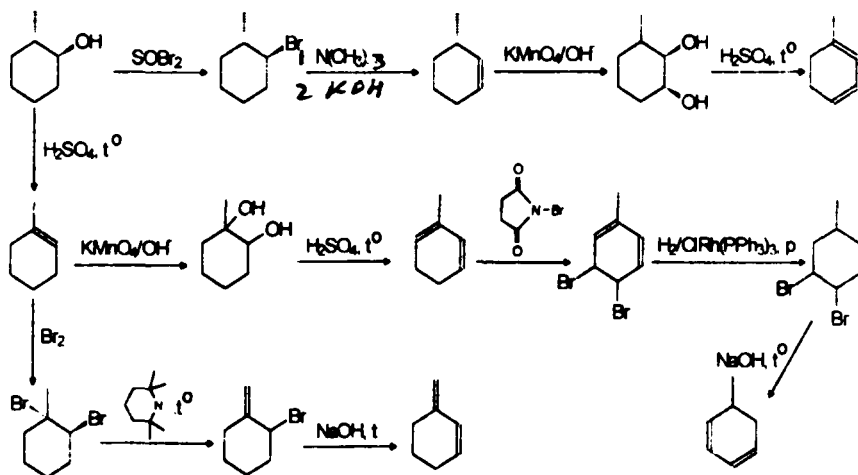
3. Если поменять местами поглотители с P_2O_5 и $NaOH$, последний поглотит как воду, так и CO_2 , и останется только азот. При этом относительный объем будет 0,2, относительная плотность — 1,13 и при дальнейших опытах никаких изменений наблюдаться не будет.

Задача 4. Жилин Д.М.

Возможны следующие продукты, удовлетворяющие условию задачи:

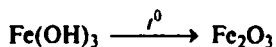


Ниже приведены возможные способы их синтеза.



Задача 5. Батаева Е.В.

1. Из пунктов 3-5 очевидно, что бурый осадок — гидроксид железа(III).



$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 160$ г/моль, в 0,048 г Fe_2O_3 содержится 0,0336 г железа.

Пункт 2. Осадок соли серебра желтого цвета и растворимый в кислотах — можно предположить фосфат (а также бромид и иодид, если пренебречь растворимостью в кислоте.)

Пункт 6. Очевидно, что привес поглотительной трубки с CuSO_4 — это поглощение воды. Так как привес (28,7%) больше потери при

Десятый класс

прокаливании (24%), следовательно, идет окислительно-восстановительная реакция.

Так как минерал растворяется в азотной кислоте с выделением оксида азота (IV), следовательно, он содержит восстановитель. Это либо железо (II), либо анион, являющийся слабым восстановителем (либо и то и другое).

Получаем: минерал содержит 33,5 % железа

28,7 % воды

остаток — $100 - (33,5 + 28,7) = 37,8 \%$

Далее два варианта:

1. Минерал содержит железо (III)

тогда его формула

$\text{FeX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где X^{-1} , и $M(\text{X}) = 21,1$ и $n = 2,67$

$\text{Fe}_2\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где X^{-2} , и $M(\text{X}) = 42,1$ и $n = 5,34$

$\text{FeX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где X^{-3} , и $M(\text{X}) = 63,2$ и $n = 2,67$

2. Минерал содержит железо (II)

тогда его формула

$\text{FeX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где X^{-1} , и $M(\text{X}) = 31,6$ и $n = 2,67$

$\text{FeX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где X^{-2} , и $M(\text{X}) = 63,2$ и $n = 5,3$

$\text{Fe}_3\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где X^{-3} , и $M(\text{X}) = 94,8$ и $n = 8,0$

Из расчетов видно, что ни иодид, ни бромид не подходят по молекулярной массе. Единственный вариант — железо (II) и фосфат.

Следовательно, минерал — $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Он называется синяя охра или вивианит.

2. Подтвердить состав минерала можно следующими реакциями:

п. 5 — железо $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$ (красное окрашивание)

п. 2 — фосфат $\text{PO}_4^{3-} + \text{Ag}^+ = \downarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4$ (желтый)

п. 6 — вода $\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

бесцветный синий

Задача 6. Чуранов С.С.

1.-2. Общая формула сложного эфира RCOOR' или $\text{C}_x\text{H}_y\text{CO}_2$, его молярная масса $M = 12x + y + 44 = 29 \cdot D_{\text{вод}} = 29 \cdot 3,45 = 100$ г/моль. Решение неопределенного уравнения $12x + y = 56$ даст $x = 4$ и $y = 8$ и молекулярную формулу эфира $\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}_2$ или $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Поскольку продукты гидролиза дают реакцию серебряного зеркала, можно предположить, что эфир образован муравьиной кислотой. Тогда он должен иметь формулу HCOOC_4H_7 и включать в структуру либо непредельный, либо циклический радикал C_4H_7 . Для гидролиза было взято $n = 20/100 = 0,2$ моль эфира и по схеме реакции серебряного зеркала



из 0,2 моль эфира муравьиной кислоты должно было образоваться 0,4 моль серебра. По условию задачи получено $n = 86,4/108 = 0,8$ моль, то есть вдвое большее количество Ag . Дополнительное количество серебра могло образоваться только в том случае, когда при гидролизе сложного эфира муравьиной кислоты наряду с муравьиной кислотой (формиатом) получался вместо спирта альдегид. Образование альдегида возможно при гидролизе виниловых эфиров:



Следовательно, исходное соединение могло представлять собой один из трех изомерных 1-бутенилформиатов:



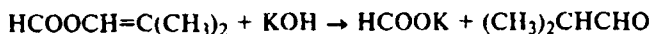
Для проведения гидролиза было взято 0,2 моль сложного эфира и $n = 20,05 = 0,1$ моль KOH .

В 50 мл раствора, помимо 5,6 г KOH ($M = 56$), содержалось около 45 г воды ($n = 45/18 = 2,5$ моль), то есть вода находится в 20-кратном избытке, и можно предположить, что гидролиз эфира прошел полностью:

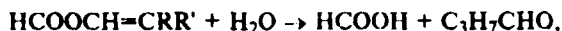


Десятый класс

или



При этом прореагирует по 0,1 моль сложного эфира и КОН и образуется по 0,1 моль формиата калия и масляного или изомасляного альдегидов. Оставшиеся 0,1 моль сложного эфира прогидролизуются двенадцатикратным избытком воды

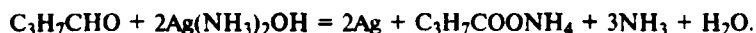


образуя 0,1 моль НСООН и еще 0,1 моль альдегида. После разбавления до объема 100 мл в растворе будет содержаться 0,1 моль НСООН, 0,1 моль НСООК и 0,2 моль альдегида.

3. Концентрации этих соединений равны:

НСООН — 1 моль/л, НСООК — 1 моль/л, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ — 2 моль/л.

Осаждение серебра происходило по уравнениям:



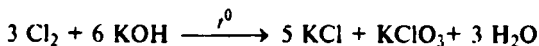
4. В результате проведенного эксперимента получен буферный раствор, в котором концентрации слабой кислоты и ее соли одинаковы. Из выражения для константы диссоциации

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{IM}]}{[\text{IM}]} = [\text{H}^+].$$

Следовательно, концентрация $[\text{H}^+] = 0,0002$ и $\text{pH} = -\lg 0,0002 = 3,7$.

Задача 1. С.А. Круподер

$M(A) = 29,2,45 = 71$. По всем признакам (молярная масса, физические свойства) похоже на Cl_2 .

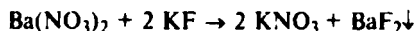


Первый осадок — очевидно, $AgCl$. Щелочь прореагировала полностью, и черного осадка Ag_2O не образовалось. Однако при реакции $Ba(NO_3)_2$ с раствором $KClO_3$ осадка не образуется — хлорат бария хорошо растворим в воде! И по цифрам $Ba(ClO_3)_2$ не подходит — из 10,08 мл Cl_2 его получается всего 22,8 мг.

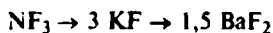
Единственная возможность: газ А — смесь! Cl_2 и еще что-то (X). Но $M(A) = M(Cl_2)$, поэтому $M(X) = M(Cl_2)$! Иначе говоря, подходит только газ с $M = 71$. Обратим внимание на NF_3 — бесцветный газ, с хлором не взаимодействует, с горячим раствором щелочи идет реакция:



И далее:



Тогда второй осадок — BaF_2 ($M = 175$). Имеем:



Тогда $v(NF_3) = 91,9 / (175 \cdot 1,5) = 0,35$ ммоль;

$V(NF_3) = 0,35 \cdot 22,4 = 7,84$ мл.

Отсюда $V(Cl_2) = 10,08 - 7,84 = 2,24$ мл (0,1 ммоль).

Газ А — смесь 0,1 ммоль (2,24 мл; 22,2% по объему) Cl_2 и 0,35 ммоль (7,84 л; 77,8% по объему) NF_3 .

Задача 2. Чуранов С.С.

Смотрите решение задачи 6 десятого класса (стр 16-18).

Задача 3. Ленев Д.А.

1. Количественные данные позволяют установить формулу D.

Из 1 грамма D получено только 1,05 л CO_2 ($n_{\text{CO}_2} = n_{\text{C}} = 0,0469$ моль), содержащего 0,563 г C, и 0,94 г H_2O ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0522$ моль,

$n_{\text{H}} = 0,104$ моль), содержащей 0,104 г H.

Разность $1 - 0,563 - 0,104 = 0,333$ г приходится на кислород

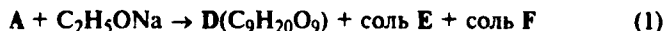
$n(\text{O}) = 0,333/16 = 0,0208$ моль.

Из мольного соотношения

$$n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) = 0,0469:0,104:0,0208 = 2,25:5:1 = 9:5:1 = 9:20:4$$

получаем простейшую формулу $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4$ ($M_0 = 192$), которая является и молекулярной ($M_{\text{экс}} = 6 \cdot 29 = 192$).

Вещество принадлежит к производным алканов (ряд $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) и по схеме его получения



$$n(\text{E}):n(\text{F}) = 3:1$$

может содержать группы $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Если таких групп четыре, A имеет формулу CXU_3 и D является ортоэфиром угольной кислоты.



Из кислого раствора (избыток HNO_3) при действии AgNO_3 мог выпасть только галогенид серебра, по его окраске это хлорид AgCl .

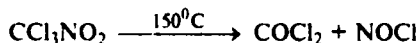
В 1г смеси солей E и F содержится

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgCl}) = 1,76/143,5 = 0,0123 \text{ моль массой } 0,719 \text{ г.}$$

Масса второй соли в смеси ($1 - 0,281$) г. Из мольного соотношения $n(\text{E}):n(\text{F}) = 3:1$ следует, что количество второй соли в смеси либо 0,0041 моль (тогда ее $M = 68,5$), либо 0,0369 моль (тогда ее $M = 7,611$, что невозможно для соли натрия). Тогда NaCl — соль E (0,0123 моль), а вторая соль — F (0,0041 моль) с $M = 68,5$. Это значение близко к $M(\text{NaNO}_2) = 69$, которая действительно разлагается в кислой среде с образованием газообразных продуктов (газ G).

Одиннадцатый класс

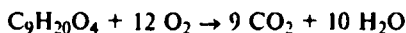
Из схемы (2) следует, что А — хлорпикрин CCl_3NO_2 , это подтверждается расчетом его молекулярной массы из условия задачи $M = 5,7 \cdot 29 = 165,3$



В С
фосген хлористый нитрозил



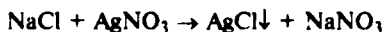
D E F



G



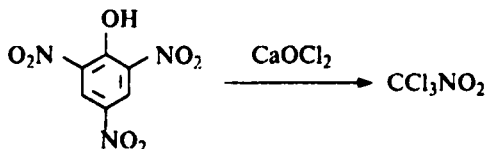
G



H

2. - 3. Происхождение названия вещества А следует из первого способа его получения.

Хлорпикрин был впервые получен в 1848 году действием хлорной извести на пикриновую кислоту:



Задача 4. Решетова М.Д.

1. Молярная масса вещества А:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{760 \cdot 0,082 \cdot (237 + 25) \cdot 0,635}{730 \cdot 1} = 16 \text{ (г / моль)}$$

Очевидно, вещество А — метан CH_4 . Тогда вещество В должно

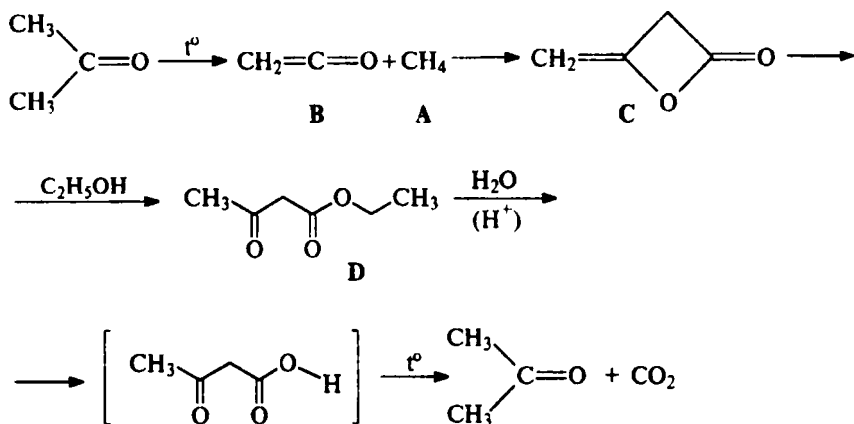
иметь формулу $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$. Структур с такой брутто-формулой две:



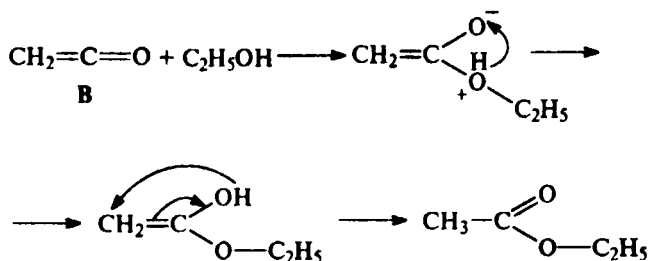
и

Одиннадцатый класс

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$. Первая из них не может быть устойчивой из-за напряжения в кольце. Вторая же — кетен — достаточно стабильна. При димеризации кетена образуется дикетен (вещество С). Реагируя с этанолом, дикетен дает ацетоуксусный эфир (этиловый эфир 3-оксобутановой или β -кетомасляной кислоты, вещество D). Образующаяся при гидролизе ацетоуксусного эфира кислота легко декарбоксилируется, давая ацетон:

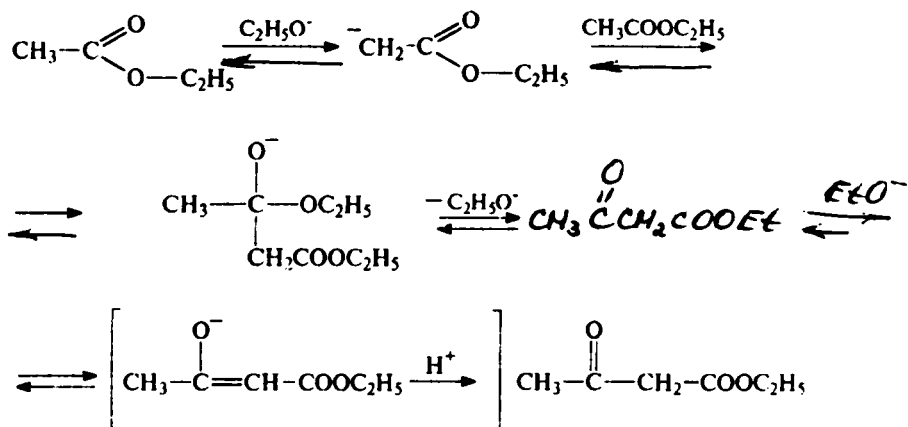


2. При реакции кетена с этанолом образуется этилацетат:

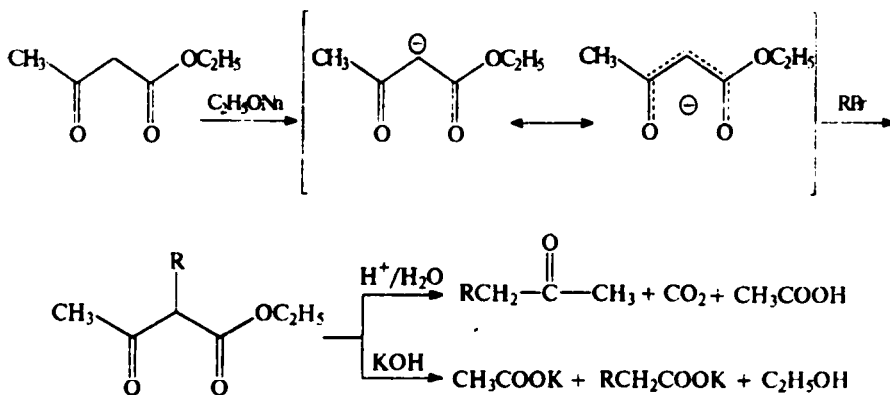


Этилацетат в присутствии 1 моль сильного основания ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) в результате сложноэфирной конденсации превращается в ацетоуксусный эфир. Эта реакция является обычным лабораторным способом получения ацетоуксусного эфира.

Одиннадцатый класс



3. Ацетоуксусный эфир является СН-кислотой и его анион способен алкилироваться и ацилироваться:



Так как получающиеся при этом продукты легко расщепляются до кислот и кетонов, это открывает удобный препаративный метод их синтеза.

4. Исходя из брутто-формулы, вещество Z ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$) — кетон. Используя предыдущие уравнения, устанавливаем, что:

X — $\text{n-C}_9\text{H}_{19}\text{Br}$ (н-~~окт~~илбромид, 1-бром~~окт~~ан)

Одннадцатый класс

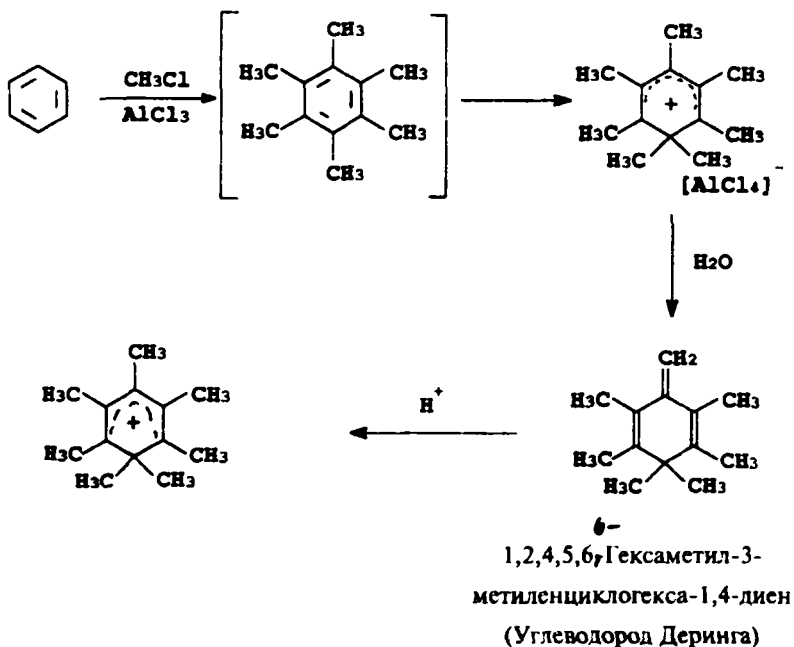
Y — $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{COOC}_2\text{H}_5$ (метилацетоуксусный эфир, этиловый эфир 2-ацетил-ундекановой кислоты)

Z — $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ (метилнонилкетон, ундекан-2-он, 2-ундеканон).

Задача 5.

Смотрите решение задачи 2 десятого класса (стр 11-12).

Задача 6. М.Д.Решетова



Задача 1. Жиров А.И.

1. Из массовых соотношений реагентов можно определить количественное соотношение одного из реагентов:

$$(II/I) = 12,90:7,74 = 1,667 \quad (5 : 3)$$

$$(III/I) = 18,06:7,74 = 2,333 \quad (7 : 3)$$

$I:II:III = 3:5:7$ — это могут быть коэффициенты в уравнениях реакций взаимодействия и, если реакции присоединения, коэффициенты в образующихся соединениях (A_xB_3 , A_xB_5 , A_xB_7).

В предположении, что реакции относятся к присоединению, можно определить соотношение молярных масс соединений:

$$M_r(I):M_r(II):M_r(III) = 8,74:13,90:19,06 = 1:1,59:2,18.$$

Тогда по данным титрования можно определить соотношение протонов в продуктах гидролиза:

$$\begin{aligned} \nu(I):\nu(II):\nu(III) &= (18,47-1):(18,26-1,59):(15,25-2,18) = 1:1,40:1,80 = \\ &= 5:7:9 = (3+2):(5+2):(7+2) \end{aligned}$$

Таким образом, версия, что реакции получения I-III соответствуют реакциям присоединения вполне оправдана. В продуктах гидролиза число протонов соответствует числу атомов одного из компонентов, а второй компонент во всех случаях дает два протона. Исходя из полученных данных можно определить молярные массы I - III.

$$M_r(I) = 1000 \cdot 5 / 18,47 = 270,7 \text{ (г/моль)}$$

$$M_r(II) = 1000 \cdot 7 / 16,26 = 430,5 \text{ (г/моль)}$$

$$M_r(III) = 1000 \cdot 9 / 15,25 = 590,2 \text{ (г/моль)}$$

Из полученных данных можно рассчитать атомную массу второго компонента:

$$A_r(B) = (430,5 - 270,7) / (7 - 5) = 79,9 \text{ (о.а.е.) или}$$

$$A_r(B) = (590,2 - 430,5) / (9 - 7) = 79,8 \text{ (о.а.е.)}$$

Полученное значение соответствует Br, таким образом, в синтезе было использовано простое вещество Br_2 . Можно рассчитать атомную массу второго компонента:

$M_r(A) = 270,7 - 239,7 = 31$ (о.а.м.), что соответствует фосфору.
Второе вещество, используемое в синтезе, — красный фосфор.

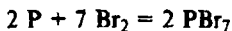
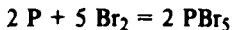
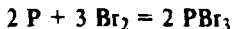
2.-3. Состав полученных соединений:

PBr_3 — имеет молекулярное строение. Молекула — тригональная пирамида.

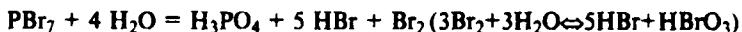
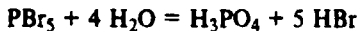
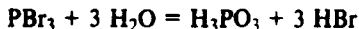
PBr_5 — имеет ионное строение: $[PBr_4^+][Br^-]$. Катион — тетраэдр.

PBr_7 — также состоит из ионов: $[PBr_4^+][Br_3^-]$. Анион — линейный

Реакции синтеза:

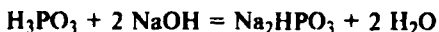


4. Реакции гидролиза:

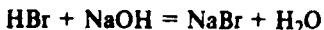
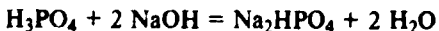


Реакции нейтрализации:

H_3PO_3 — двухосновная кислота (средней силы по первой стадии и слабая по второй):



H_3PO_4 — трехосновная кислота (средней силы по первой стадии, слабая по второй и очень слабая по третьей стадии), замещение может быть осуществлено только по двум стадиям:



Задача 2. Сибиркин А.А.

1. Молярная концентрация серной кислоты в исходном растворе составляет:

$$C(H_2SO_4) = \frac{0,3 \cdot 1,22}{98} = 3,73 \cdot 10^{-3} \text{ моль/мл} = 3,73 \text{ моль/л.}$$

Тогда в нем будет находиться (считая диссоциацию серной кислоты полной по обоим ступеням):

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 3,73 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 3,73 = 7,46 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-8} / 3,73 = 4,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

По условию максимальные молярные концентрации ионов в сточной воде должны составить:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 35 / 96 = 0,36 \text{ ммоль/л} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,03 / 207 = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль/л} = 1,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

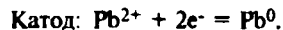
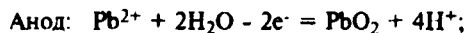
Необходимая кратность разбавления для ионов :

$$z(\text{SO}_4^{2-}) = 3,73 / 3,6 \cdot 10^{-4} = 1,04 \cdot 10^4,$$

$$z(\text{H}^+) = 7,46 / 1 \cdot 10^{-5} = 7,46 \cdot 10^5.$$

Концентрация ионов свинца в растворе до разбавления не превышает предельно допустимой, поэтому разбавление раствора с целью снижения концентрации ионов Pb^{2+} не требуется. Разбавление раствора в $7,46 \cdot 10^5$ раз достаточно для снижения концентрации всех ионов ниже ПДК. Следовательно, объем разбавленного раствора должен составлять $5,7,46 \cdot 10^5 = 3,73 \cdot 10^6$ л.

2. Процессы при зарядке:



3. На каждом цикле необходимый объем воды постоянен. В ходе заряда образуется:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \cdot 10^3 (1,29 \cdot 0,38 - 1,22 \cdot 0,30) / 98 = 6,3 \text{ моль кислоты.}$$

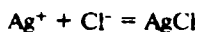
При этом расходуется 6,3 моль воды на основном процессе и $\frac{1}{2} \cdot \frac{6,3 \cdot 0,7}{0,3}$ на побочном. В сумме $6,3 + \frac{1}{2} \cdot \frac{6,3 \cdot 0,7}{0,3} = 13,7$ моль или $\frac{13,7 \cdot 18}{1000} = 0,25$ литра.

$$4. \text{Емкость аккумулятора } \frac{96500 \cdot 6,3}{2} = 304 \cdot 10^3 \text{ А} \cdot \text{сек} = 84 \text{ А} \cdot \text{ч.}$$

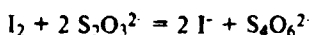
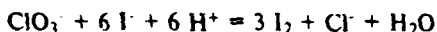
Задача 3. Медведев Ю.Н.

1. Газ А — либо Cl_2 , либо какое-то соединение хлора, способное взаимодействовать со щелочью. В любом случае конечными продуктами взаимодействия А со щелочью и возможным последующим диспропорционированием при упаривании будут хлорид калия и хлорат калия (перхлорат не выделяет иод из раствора иодидов).

Результаты анализа:



$$\nu(\text{Cl}) = \nu(\text{AgCl}) = 0,0956 / 143,5 = 6,66 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}$$



$$\nu(\text{ClO}_3) = 1/6 \nu(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1/6 \cdot 0,20 \cdot 0,0999 = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}$$

$$\nu(\text{KCl}) : \nu(\text{KClO}_3) = 1 : 5$$

А — либо Cl_2 , либо соединение хлора в промежуточной степени окисления (между 0 и +5).

Возможны варианты:

Реакция	$\text{Cl}^{+5}/\text{Cl}^-$
$3 \text{Cl}_2 \rightarrow 5 \text{Cl}^- + \text{Cl}^{+5}$	1 : 5
$3 \text{Cl}^{+1} \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{Cl}^{+5}$	1 : 2
$2 \text{Cl}^{+2} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}^{+5}$	1 : 1
$3 \text{Cl}^{+3} \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{Cl}^{+5}$	2 : 1
$6 \text{Cl}^{+4} \rightarrow \text{Cl}^- + 5 \text{Cl}^{+5}$	5 : 1

Таким образом А — скорее всего ClO_2 — оксид хлора (IV)

Проверка по плотности:

$$V_m(11^\circ\text{C}) = 284,22,4 / 273 = 23,3 \text{ (л/моль)}$$

$$M = \rho \cdot V_m = 3,09 \cdot 23,3 = 72,0 \text{ (г/моль)}$$

$$M(\text{ClO}_2) = 35,5 + 32 = 67,5 \text{ (г/моль)}$$

Уравнения:

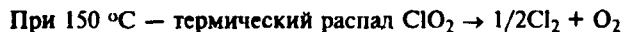


Т.к. молекула ClO_2 имеет на один электрон больше, чем SO_2 ($16+2\cdot8$), то этот электрон будет находится на π^* (пи-разрыхляющей) орбитали (у SO_2 заполнены 2 σ -связывающие, 1 π -связывающая, 1 σ -несвязывающая орбитали). Геометрическое строение ClO_2 будет подобно SO_2 : угловая молекула, $\angle \text{ОЭО} < 120^\circ$.

2. $\rho(11^\circ\text{C}) = 3,09 \text{ г/л}$ $t_{\text{кип.}}$ лежит между 0°C и 11°C

$\rho(0^\circ\text{C}) = 1,64 \text{ г/мл}$ (по справочнику $9,7^\circ\text{C}$)

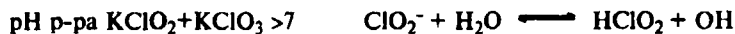
При 11°C — частичная димеризация $2 \text{ClO}_2 \rightleftharpoons (\text{ClO}_2)_2$, что приводит к увеличению плотности.



3. $\nu(\text{KOH}) = \nu(\text{ClO}_2) = 2\nu(\text{KClO}_2) = 6\nu(\text{KCl}) = 5\cdot6\cdot6,66\cdot10^{-4} = 0,02 \text{ моль}$

$\text{C}(\text{OH}^-) = \nu/V = 0,02:0,2 = 0,1 \text{ М}$

$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$

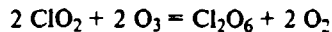
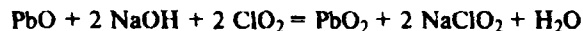


pH р-ра $\text{KCl} + \text{KClO}_3 = 7$

4. Получение:



Химические свойства:



Задача 4. Скрипкин М.Ю.

1. Сера.

2.

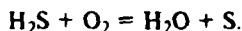
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
S	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	SO_2	KHSO_3	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	K_2SO_4	K_2S	SF_6	K_2SO_3	H_2S

3. Превращению

Ж в А соответствует O_2

Ф в Г уголь, нагревание

Е в Д разбавление $S_2O_5^{2-} + H_2O \longrightarrow 2HSO_3^-$

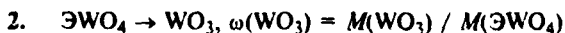
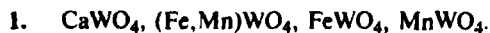


5.

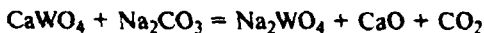
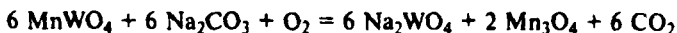
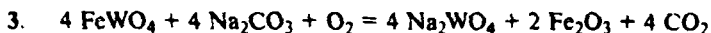


6. Применение: А — медицина, В — фотография, Н — электротехника.

Задача 5. Медведев Ю.Н.



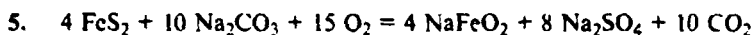
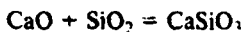
От 76,3% в чистом ферберите до 76,6% в чистом гюбнерите.

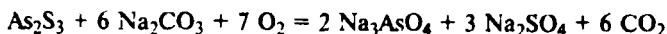


4. CaO при выщелачивании приводит к образованию вторичного шеелита, что снижаст степень извлечения вольфрама из руд:

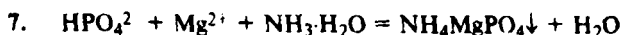
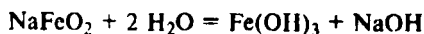
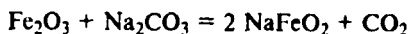


Добавление в шихту кварцевого песка предотвращает образование свободного CaO:





6. При выщелачивании образовавшиеся ферриты полностью гидролизуются с образованием нерастворимого гидроксида железа (III):



ионы аммония уменьшают концентрацию OH^- , что предотвращает выпадение осадка гидроксида магния.

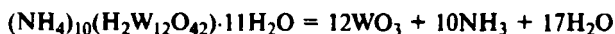
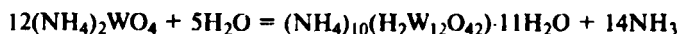
8. Аморфная вольфрамовая кислота, осаждаемая из растворов вольфрамата натрия, не может быть полностью отмыта от ионов натрия и других, что не позволяет получить кондиционный продукт. При осаждении кристаллического шеелита большая часть ионов натрия отделяется.

9. $\text{N}:\text{H}:\text{W}:\text{O} = 4,29/14 : 1,96/1 : 63,73/184 : 26,01/16 =$

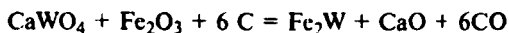
$$= 0,306:1,96:0,368 : 1,626 = 1:6,4:1,2:5,3 = 10:64:12:53$$

$\text{N}_{10}\text{H}_{64}\text{W}_{12}\text{O}_{53}$ — учитывая указания на ионы аммония и 11 молекул воды — $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ — соль одной из типичных изополикислот.

Уравнения:



10. $\text{CaWO}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 64,3/288 : 35,7/160 = 0,22:0,22$ или $\text{W}:\text{Fe}=1:2$



11. Сначала оценим массу вольфрама. Массы компонентов в концентрате составляют: $m(\text{FeWO}_4) = m_1$, $m(\text{MnWO}_4) = m_2$, $m(\text{CaWO}_4) = m_3$, $m(\text{примесей}) = 254,3$ (кг)

$$m_1 + m_2 + m_3 = 745,7 \text{ (кг)}$$

$$\text{Масса марганца равна } m_2/303 \cdot 55 = 55 \text{ (кг)}$$

Масса вольфрама составляет:

$$(m_1/304) \cdot 184 + (m_2/303) \cdot 184 + (m_3/288) \cdot 184 = 0,61m_1 + 184 + 0,64m_3 = x \text{ кг}$$

$$m_1 + m_3 = 442,7; m_1 = 442,7 - m_3;$$

$$0,61 \cdot (442,7 - m_3) + 184 + 0,64m_3 = x$$

$x = 454 + 0,03m_3$, поскольку $0 < m_3 < 745,7$, то $454 < x < 476$ — при 100%-ном выходе.

Учтем выход на отдельных стадиях:

спекание — 90-95%,

осаждение шеелита 100% — $0,07 \cdot 100 / (100 + 0,7) = 99,9\%$

кристаллизация аммонийной соли 75-80%.

минимум — $0,9 \cdot 0,999 \cdot 0,75 = 0,67$

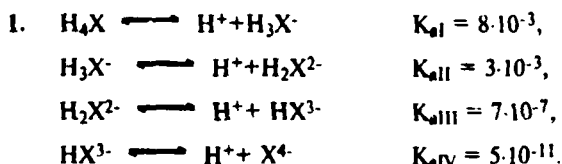
максимум — $0,95 \cdot 0,999 \cdot 0,80 = 0,76$

Следовательно, можно получить вольфрама от $454 \cdot 0,67 = 304,2$ кг до $476 \cdot 0,76 = 362,1$ кг.

Теперь вычислим массу исходной руды. Содержание WO_3 в породе 2%, в концентрате от $454 \cdot 232 \cdot 100 / 184 \cdot 1000 = 57,2\%$ до 60,1%, в отвалах 0,015%. При переработке y кг породы, содержащей 0,02у кг WO_3 , получится 1000 кг концентрата (572 кг WO_3) и $(y - 1000)$ кг отвала ($0,015 \cdot (y - 1000)$ кг WO_3).

Тогда: $0,02y = 572 + 0,015(y - 1000)$, откуда $y = 111,4$ т. Второе значение $y = 117,2$ т.

Задача 6. Медведев Ю.Н.



Диссоциация по 3 и 4 стадиям можно смело пренебречь, а вот из-за близости K_{aI} и K_{aII} необходим учет второй стадии диссоциации.

Приближение А (только I стадия):

$[H^+] = [HX^{3-}]$, $[H_4X] = c_0 - [H^+]$, где c_0 — аналитическая концентрация ЭДТА в растворе. Выражение для K_{aI} :

$$K_{aI} = \frac{[H^+] \cdot [H_3X^-]}{[H_4X]} = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]}$$

После преобразования получаем квадратное уравнение

$$[H^+]^2 + K_{aI}[H^+] - K_{aI} \cdot c_0 = 0, \text{ решая которое, находим } [H^+]:$$

$$[H^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4K \cdot c_0}}{2}, [H^+] = 5,8 \cdot 10^{-3}, \text{ pH} = 2,24.$$

Приближение Б (I и II стадии):

Для раствора ЭДТА справедливы следующие уравнения:

$$\text{Материальный баланс: } c_0 = [H_4X] + [H_3X^-] + [H_2X^{2-}]$$

$$\text{Баланс по зарядам: } [H^+] = [H_3X^-] + 2[H_2X^{2-}]$$

Выразим из выражений для K_{aI} и K_{aII} концентрации $[H_3X^-]$ и $[H_4X]$

и подставим их в выражение материального баланса:

$$[H_3X^-] = \frac{[H^+] \cdot [H_2X^{2-}]}{K_{aII}}$$

$$[H_4X] = \frac{[H^+] \cdot [H_3X^-]}{K_{aI}} = \frac{[H^+]^2 \cdot [H_2X^{2-}]}{K_{aI} \cdot K_{aII}}$$

Тогда уравнение материального баланса запишется так:

$$\begin{aligned} c_0 &= \frac{[H^+]^2 \cdot [H_2X^{2-}]}{K_{aI} \cdot K_{aII}} + \frac{[H^+] \cdot [H_2X^{2-}]}{K_{aII}} + [H_2X^{2-}] = \\ &= \\ &= \frac{[H^+]^2 \cdot [H_2X^{2-}] + K_{aI} \cdot [H^+] \cdot [H_2X^{2-}] + K_{aI} \cdot K_{aII} \cdot [H_2X^{2-}]}{K_{aI} \cdot K_{aII}} \end{aligned}$$

Уравнение баланса по зарядам:

$$[H^+] = \frac{[H^+] \cdot [H_2X^{2-}]}{K_{aII}} + 2[H_2X^{2-}] = \frac{[H^+] \cdot [H_2X^{2-}] + 2K_{aII}[H_2X^{2-}]}{K_{aII}},$$

$$\text{откуда } [H_2X^{2-}] = \frac{[H^+] \cdot K_{aII}}{[H^+] + 2K_{aII}}$$

Подставим полученное выражение для $[H_2X^{2-}]$ в уравнение материального баланса:

$$c_0 = \frac{\frac{[H^+]^2 \cdot K_{aII} \cdot [H^+]}{[H^+] + 2K_{aII}} + \frac{K_{aI} \cdot [H^+] \cdot K_{aII} \cdot [H^+]}{[H^+] + 2K_{aII}} + \frac{K_{aII} \cdot K_{aI} \cdot K_{aII} \cdot [H^+]}{[H^+] + 2K_{aII}}}{K_{aI} \cdot K_{aII}}$$

После преобразования получаем:

$$c_0 = \frac{[H^+]^3 \cdot K_{aII} + [H^+]^2 \cdot K_{aII} \cdot K_{aI} + [H^+] \cdot K_{aII}^2 \cdot K_{aI}}{[H^+] + 2K_{aII}}$$

или:

$$\begin{aligned} [H^+]^3 + K_{aI}[H^+]^2 + K_{aI}(K_{aII} - c_0)[H^+] - 2c_0(K_{aII})^2 K_{aI} &= 0 \\ [H^+]^3 + 8 \cdot 10^{-3}[H^+]^2 + 5,6 \cdot 10^{-5}[H^+] - 4,8 \cdot 10^{-7} &= 0 \end{aligned}$$

Для решения представим его в виде:

$$[H^+] = \sqrt[3]{4,8 \cdot 10^{-7} + 5,6 \cdot 10^{-5}[H^+] - 8 \cdot 10^{-3}[H^+]^2}$$

Подставим в правую часть найденную ранее величину $[H^+]_0 = 5,8 \cdot 10^{-3}$ и получим новое приближение $[H^+]_1 = 8,13 \cdot 10^{-3}$. Повторим это несколько раз до сходимости результатов:

$$[H^+]_2 = 7,41 \cdot 10^{-3}$$

$$[H^+]_3 = 7,69 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH}_3 = 2,114$$

$$[H^+]_4 = 7,59 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH}_3 = 2,119$$

$$[H^+]_5 = 7,62 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH}_3 = 2,118$$

$$\text{Итак, } [H^+] = 7,60 \cdot 10^{-3} \text{ и pH} = 2,12$$

2. При величине pH раствора 6 следует во внимание принимать только равновесие диссоциации ЭДТА по третьей ступени ($\text{pK}_3 = 6,1$) и считать доминирующими частицами в растворе H_2X^{2-} и HX^{3-} .



Равновесие с участием уротропина:



Баланс по зарядам: $[\text{H}^+] + [\text{UrH}^+] = 2[\text{H}_2\text{X}^{2-}] + 3[\text{HX}^{3-}] + [\text{OH}^-]$

Материальный баланс для ЭДТА: $0,01 = [\text{H}_2\text{X}^{2-}] + [\text{HX}^{3-}]$ (остальными частицами пренебрегаем)

Материальный баланс для уротропина: $[\text{Ur}] + [\text{UrH}^+] = c$, где c — искомая концентрация уротропина

Так как $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ при $\text{pH} = 6$ заведомо много меньше, чем концентрации других ионов в растворе, то условие электронейтральности можно переписать:

$$[\text{UrH}^+] = 2[\text{H}_2\text{X}^{2-}] + 3[\text{HX}^{3-}]$$

$$\text{При } \text{pH} = 6 \quad \frac{[\text{HX}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{X}^{2-}]} = 7 \cdot 10^{-7} / 10^{-6} = 0,7 \text{ или } [\text{HX}^{3-}] = 0,7[\text{H}_2\text{X}^{2-}]$$

$$\frac{[\text{UrH}^+]}{[\text{Ur}]} = 1,4 \cdot 10^{-9} / 10^{-8} = 0,14, \text{ или } [\text{Ur}] = 0,14[\text{UrH}^+]$$

Перепишем уравнение материального баланса для ЭДТА с учетом этого:

$$0,01 = [\text{H}_2\text{X}^{2-}] + 0,7[\text{H}_2\text{X}^{2-}] = 1,7[\text{H}_2\text{X}^{2-}], \text{ откуда } [\text{H}_2\text{X}^{2-}] = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ и } [\text{HX}^{3-}] = 4,1 \cdot 10^{-3}$$

Из уравнения баланса по зарядам найдем:

$$[\text{UrH}^+] = 2 \cdot 5,9 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 4,1 \cdot 10^{-3} = 0,024 \text{ и } [\text{Ur}] = 0,024 / 0,14 = 0,171$$

Тогда $c = [\text{Ur}] + [\text{UrH}^+] = 0,195$ моль/литр или $\approx 0,2$ М

Следовательно, на каждые 100 мл следует взять $0,2 \cdot 0,1 \cdot 140 = 2,8$ г уротропина.



$$n(\text{ЭДТА}) = n(\text{La}^{3+}) + n(\text{Zn}^{2+})$$

Исходный $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:

$$n(\text{кристаллогидрата}) = n(\text{La}^{3+}) = 0,1 - 0,1 - 0,03 - 0,020 = 0,0004 \text{ моль.}$$

$$M(\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 371,5 \text{ г/моль}$$

$$x = \frac{371,5 - (139 + 3 \cdot 35,5)}{18} = 7 \quad \text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

Продукт при 80 °С: Аналогичный расчет $x = 2$ — $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Продукт при 200 °С: Аналогично получаем $x = 0$, т.е. безводный хлорид лантана LaCl_3 .

Продукт при 400 °С: $n(\text{La}) = 0,001 - 0,03 - 0,01667 = 0,0005$ моль

$\omega(\text{La}) = 73,0\%$. Вряд ли только хлор, скорее — еще кислород. Простейший оксохлорид лантана LaOCl действительно содержит 73,0% La.

Продукт при 300 °С: $n(\text{La}) = 0,001 - 0,03 - 0,01333 = 0,0006$ моль

$\omega(\text{La}) = 66,57\%$. Вероятно $\text{La}_x\text{Cl}_y\text{O}_k$

$$\text{Правило электронейтральности: } \frac{66,57}{139} \cdot 3 - \frac{a}{16} - \frac{100 - 66,57 - a}{35,5} = 0$$

$$0,097 a = 0,495, \text{ откуда } a = 5,10\% \text{ — } \omega(\text{O}) \text{ и } \omega(\text{Cl}) = 28,93\%$$

$$x:y:k = 66,57/139 : 28,33/35,5 : 5,10/16 = 0,48:0,80:0,32 = 1,65:2,5:1 = 3:5:2$$



4. ЭДТА-анион образует комплексы с ионами металлов за счет шести донорных атомов (четыре атома кислорода и два атома азота) с искаженной октаэдрической структурой.

Задача 7. Жилин Д.М.

1. Скорость реакции гидролиза определяется скоростью лимитирующей стадии.

Запишем кинетическое уравнение для лимитирующей стадии:

$$v = k [\text{HCN}] \cdot [\text{H}^+]$$

$$\text{Получаем, что } \frac{v_2}{v_1} = \frac{[\text{HCN}]_2 \cdot [\text{H}^+]_2}{[\text{HCN}]_1 \cdot [\text{H}^+]_1} \quad (1)$$



Поскольку HCN — кислота слабая, то в данных условиях $[\text{HCN}] = c$ и мы можем переписать выражение (1) как

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{c_2 \cdot [\text{H}^+]_2}{c_1 \cdot [\text{H}^+]_1} = \frac{0,3 [\text{H}^+]_2}{0,1 [\text{H}^+]_1} = 3 \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} \quad (2)$$

Из выражения $K = \frac{[\text{CN}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HCN}]} = 5 \cdot 10^{-10}$ учитывая, что

$[\text{CN}^-] = [\text{H}^+]$ выразим $[\text{H}^+]$ в первом и втором случаях:

$$[\text{H}^+]_1 = \sqrt{K \cdot [\text{HCN}]_1} = \sqrt{K \cdot c_1} \quad (3)$$

$$[\text{H}^+]_2 = \sqrt{K \cdot [\text{HCN}]_2} = \sqrt{K \cdot c_2} \quad (4)$$

Подставим (3) и (4) в (2):

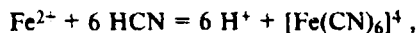
$$\frac{v_2}{v_1} = 3 \cdot \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = 3 \cdot \frac{\sqrt{K \cdot c_2}}{\sqrt{K \cdot c_1}} = 3 \cdot \sqrt{\frac{c_2}{c_1}} = 3 \cdot \sqrt{3} = 5,2$$

Таким образом скорость гидролиза увеличится в 5,2 раза.

2. В качестве катализатора можно использовать любую сильную кислоту.

3. Первый продукт гидролиза — формамид HCONH_2 . Возможны также другие продукты.

4. Ускорит за счет реакции

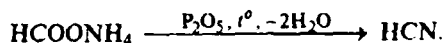


сопровождаемой выделением H^+ — катализаторов гидролиза HCN.

5. Аммонолиз — разложение вещества под действием жидкого аммиака.

Теоретически аммонолиз должен приводить к продуктам типа $\text{H}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH}$ и $\text{HC}(\text{NH}_2)_3$, но такие продукты будут очень легко отдавать аммиак, поэтому равновесие реакций аммонолиза будет практически нацело смещено в сторону исходных продуктов.

6. Например $\text{KCN} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{HCN}$,



Задача 8. Жилин Д.М.

1. Из структуры аминокислот видно, что при $\text{pH} < \text{pK}_a$ функциональные группы остатков аргинина и лизина, а также NH_2 -группа приобретают положительный заряд. При $\text{pH} > \text{pK}_a$ функциональные группы остатков аспарагиновой кислоты, гистидина, тирозина и цистеина, а также COOH -группа приобретают отрицательный заряд. На этом основании можно определить заряды, которые будут нести молекулы пептидов при различных pH .

Пептид №1.

	pK_a	8,4	10,7	6,0	12,4	12,4	6,0	1,8	Итого
pH		$\text{H}_2\text{N}-$	$\text{Cys}-$	$\text{His}-$	$\text{Arg}-$	$\text{Arg}-$	$\text{His}-$	$-\text{COOH}$	
<1,8		+	0	0	+	+	0	0	+3
1,8-6,0		+	0	0	+	+	0	-	+2
6,0-8,4		+	0	-	+	+	-	-	0
8,4-10,7		0	0	-	+	+	-	-	-1
10,7-12,4		0	-	-	+	+	-	-	-2
>12,4		0	-	-	0	0	-	-	-4

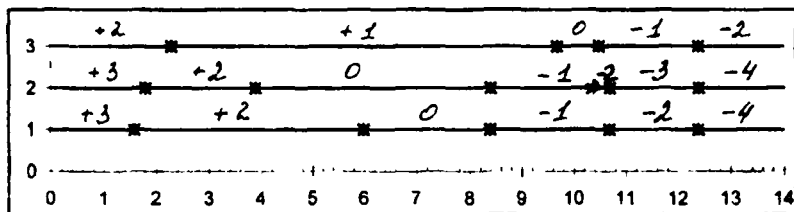
Пептид №2

	pK_a	8,4	10,7	3,9	3,9	10,5	12,4	1,8	Итого
pH		$\text{H}_2\text{N}-$	$\text{Cys}-$	$\text{Asp}-$	$\text{Asp}-$	$\text{Lys}-$	$\text{Arg}-$	$-\text{COOH}$	
<1,8		+	0	0	0	+	+	0	+3
1,8-3,9		+	0	0	0	+	+	-	+2
3,9-8,4		+	0	-	-	+	+	-	0
8,4-10,5		0	0	-	-	+	+	-	-1
10,5-10,7		0	0	-	-	0	+	-	-2
10,7-12,4		0	-	-	-	0	+		-3
>12,4		0	-	-	-	0	0	-	-4

Пептид №3

рКа	9,7	10,5	12,4	2,3	Итого
рН	H ₂ N- Leu Leu- Tyr- Arg- Leu- -COOH				
<2,3	+	0	+	0	+2
2,3-9,7	+	0	+	-	+1
9,7-10,5	0	0	+	-	0
10,5-12,4	0	-	+	-	-1
>12,4	0	-	0	-	-2

Все данные можно свести в график (по оси абсцисс отложен рН, по оси ординат — № пептида):



Из графика видно, что в интервале рН около 4-⁶10,5 и 10,7-12,4 все три пептида имеют разные заряды, поэтому при этих рН их легче всего разделить электрофоретически.

2. В интервале рН 4-6 пептиды расположатся в порядке (от + к -) 2-3-1, в интервале рН 6-12,4 — 2-1-3. В порядке 1-2-3 они не расположатся ни при каких рН.

3. Чтобы при рН 9 пептид-4 расположился между пептидами №2 и №3, он должен быть заряжен нейтрально. При таком рН карбоксильная группа несет отрицательный заряд, а заряд NH₂-группы зависит от связанного с ней остатка аминокислоты. Если кислота — лейцин (рКа = 9,7), она заряжена положительно.

Поэтому простейший пептид, удовлетворяющий требуемым условиям — H₂N-Leu-Leu-Leu-Leu-Leu-OH.

4. Чтобы разделить пептиды 2 и 5, одним варьированием pH нельзя обойтись, т.к. они различаются только одним аминокислотным остатком, причем pK_a их боковых функций практически не различаются. Нужно модифицировать один из пептидов, не изменив при этом другой. Легче всего модифицируется SH-группа цистеина. В качестве модификатора может выступать дисульфид RSSR, который, будучи в избытке образует дисульфид с цистеином:



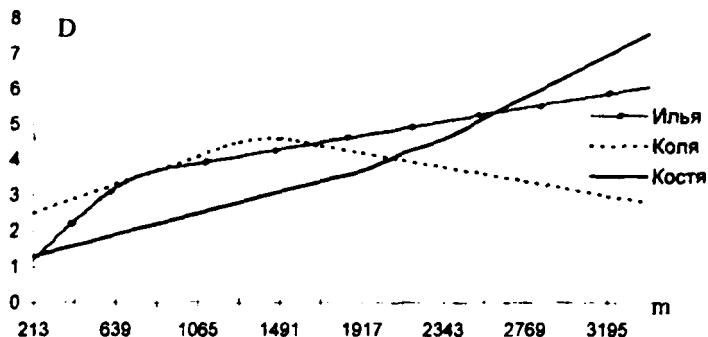
Такой модификатор легко снять, обработав модифицированный пептид сероводородом:



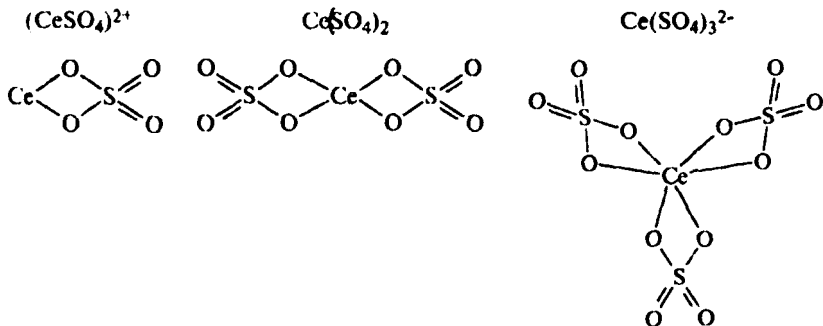
Если R содержит группы, pK которых лежит вне интервала 9-12, то пептиды 2 и 5 можно разделить при pH от 9 до 12. В качестве модификатора может выступать 5-5'-дитиобис(2-нитробензойная кислота) (реактив Элмана).

Задача 9. Скрипкин М.Ю.

1. Если рассмотреть зависимости D от m, то окажется, что во всех случаях можно выделить два прямолинейных участка с точками пересечения при массе Na_2SO_4 710 мг, 1420 мг и 2130 мг соответственно.



Эти точки соответствуют молярным соотношениям $\text{Ce}^{4+}:\text{SO}_4^{2-}$ 1:1, 1:2 и 1:3. Следовательно, в растворе образуются комплексы:

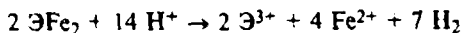


2. Различие результатов обусловлено разницей в поглощении образующихся комплексных частиц. По-видимому, при 290 нм все комплексные частицы будут поглощать одинаково, при 330 нм одинаково будут поглощать Ce^{4+} и $(\text{CeSO}_4)^{2+}$, с одной стороны, и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ — с другой, при 390 нм отличаться будет только поглощение $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$.

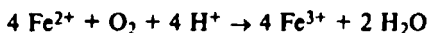
3. Многозарядный ион Ce^{4+} должен сильно гидролизаться в водном растворе, вплоть до образования нерастворимого гидроксида или основных солей. Чтобы предотвратить гидролиз, раствор подкисляют. Фоновый электролит нужен еще и для поддержания постоянной ионной силы. Использовать для подкисления соляную кислоту нельзя, так как ион Ce^{4+} является сильным окислителем.

4. Предварительно следовало бы снять спектры поглощения в этой системе при разных соотношениях $\text{Ce}^{4+}:\text{SO}_4^{2-}$. Комплексообразование в этой системе можно исследовать, используя самый широкий набор физико-химических методов: потенциометрию, колебательную спектроскопию ЯМР, дилатометрию (изучение эффектов смешения и разбавления) и т.п.

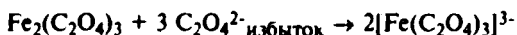
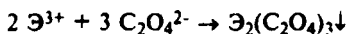
5. Растворение “кремня” в кислоте:



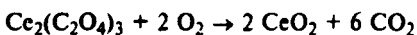
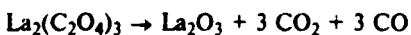
Окисление железа:



Осаждение оксалатов и отделение железа:



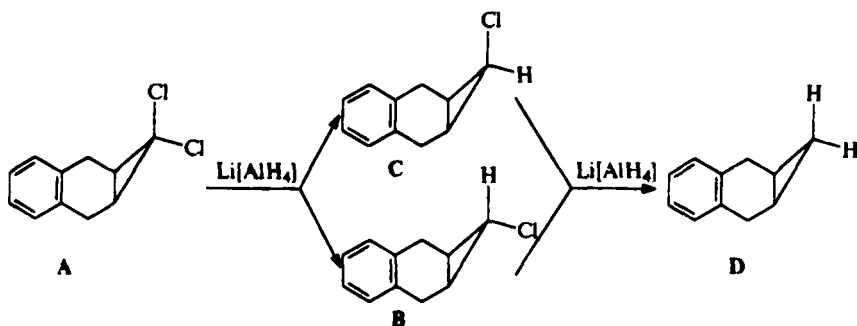
Прокаливание оксалатов РЗЭ



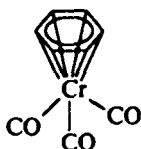
Отделение CeO_2 (нерастворимого в разбавленных кислотах)

Задача 10. Решетова М.Д.

1. При действии LiAlH_4 на А происходит его дехлорирование, при этом образуются два изомерных продукта монодехлорирования В и С и продукт их дальнейшего полного дехлорирования углеводород D:

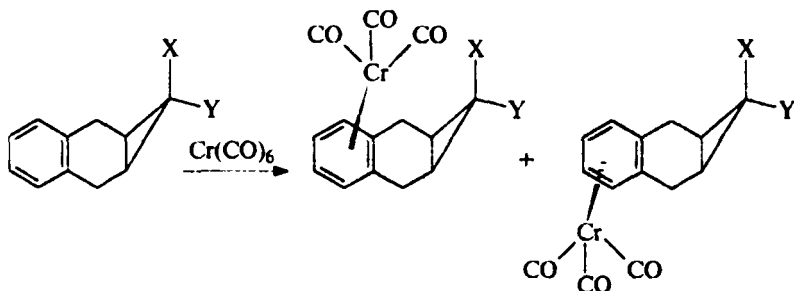


2. При реакции простейшего арена бензола с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ образуется π -комплекс бензолхромтрикарбонил (бенхротрен), построенный как полусэндвич ("фортепьянная табуретка").



При его образовании группа $\text{Cr}(\text{CO})_3$ может завязать связь с бензольным кольцом, подойдя к арену как сверху, так и снизу цикла, но в любом случае при этом образуется одно и то же вещество.

Во время реакции гексакарбонила хрома с соединениями В, С и D группа $\text{Cr}(\text{CO})_3$ также подходит к ароматическому кольцу и сверху, и снизу. Однако, поскольку в этих случаях молекулы аренов имеют неплоское строение, возникает явление плоскостной хиральности (асимметрии, от греческого слова хирос — рука), а образующиеся комплексы являются стереоизомерами:



В: $\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{H}$

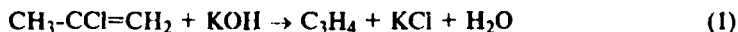
С: $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{Cl}$

Д: $\text{X}=\text{Y}=\text{H}$

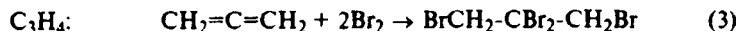
3. 7,7-Дихлорбензобиметилцикло[4.1.0]гепт-3-ен

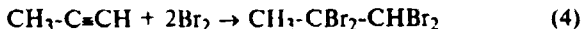
Задача 11. Чуранов С.С.

1. При действии спиртовых растворов щелочей на галогенопроизводные обычно происходит отщепление галогеноводорода:



В результате отщепления могло образоваться два изомерных углеводорода C_3H_4 , каждый из которых, как и исходное вещество, реагирует с бромом.



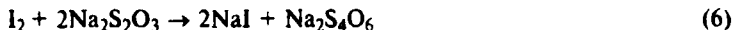


Для проведения реакции взято $\nu = 1,15/76,5 = 0,015$ моль C_3H_4 ($M = 76,5$).

Окраска жидкости указывает, что бром взят в избытке, исходное количество Br_2 ($M = 160$)

$$\nu(\text{Br}_2) = 160 \cdot 0,03/160 = 0,03 \text{ моль,}$$

избыток брома оттитрован иодометрически:



По уравнениям (5)-(6) избыток брома

$$\nu(\text{Br}_2 \text{ изб}) = 0,5\nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5 \cdot 1 \cdot 0,01 = 0,005 \text{ моль,}$$

в реакции (2)-(4) вступило $0,03 - 0,005 = 0,025$ моль брома.

Общее количество непрореагировавшего хлоралкена (x моль), образовавшихся аллена (y моль) и метилацетилена (z моль) равно количеству взятого хлоралкена

$$x + y + z = 0,015 \quad (a).$$

Количество брома, прореагировавшего по уравнениям (2)-(4) равно

$$x + 2y + 2z = 0,025 \quad (a).$$

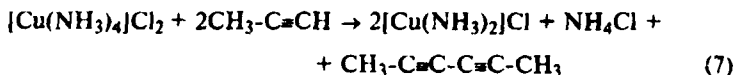
Из системы алгебраических уравнений (a) и (a) следует

$$y + z = 0,01 \text{ моль, } x = 0,005 \text{ моль.}$$

Содержание непрореагировавшего хлорпропена в смеси с продуктами превращения составляет $0,005/0,015 = 0,333$ или 33,3% по объему. Во втором опыте смесь, полученная в тех же условиях и из такого же количества галогенопроизводного, имеет тот же состав. Раствор 0,81 г CuCl_2 ($M = 135$) в избытке водного раствора аммиака содержит $0,81/135 = 0,006$ моль комплексной соли



которая реагирует только с метилацетиленом. Реакция протекает в два этапа — восстановление соли меди (II) до соли меди (I) с окислением метилацетилена в диацетиленовый углеводород гексадин-2,4



и взаимодействие метилацетилена с образующейся солью меди(І) с выпадением осадка метилацетиленида меди ($M=103$)

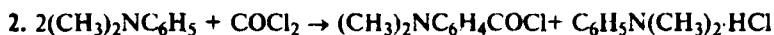


2. Выпало 0,206 г осадка или $0,206/103 = 0,002$ моль, что соответствует наличию в продуктах реакции 0,002 моль метилацетилена, прореагировавшего по уравнению (8). Однако неизвестно соотношение скоростей реакций (7) и (8), и возможны два крайних случая: реакция (8) протекает значительно быстрее, чем реакция (7), тогда по мере образования соли одновалентной меди она тут же реагирует с поступающим в раствор метилацетиленом. В этом случае минимальное количество метилацетилена в продуктах реакции равно 0,004 моль (0,002 моль по уравнению (7) и 0,002 моль по уравнению (8)), и его минимальное содержание в реакционной смеси составляет $0,004/0,015 = 0,267$ или 26,7%. Во втором случае, если реакция (7) происходит значительно быстрее реакции (8), выпадение осадка не начнется, пока все 0,006 моль соли меди (ІІ) не подвергнутся восстановлению. Это отвечает максимальному содержанию метилацетилена в продуктах реакции: 0,008 моль (0,006 моль по уравнению (7) и 0,002 моль по уравнению (8)), что соответствует объемной доле метилацетилена $0,008/0,015 = 0,533$ или 53,3%. Таким образом, реакционная смесь содержит 33,3% 2-хлорпропена, от 26,7% до 53,3% метилацетилена и соответственно от $100-33,3-26,7 = 40\%$ до $100-33,3-53,3 = 13,4\%$ аллена.

Задача 12. А.Н.Гречкин

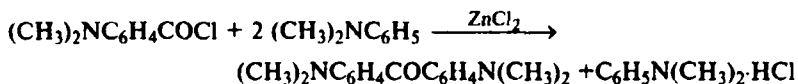
1. Если обозначить формулу А как RZ , то можно утверждать, что оно является производным углеводорода C_8H_{12} (гомологические ряды $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$) при одновалентном Z или производным углеводорода C_8H_{10} (ряды соединений $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$) при трехвалентном Z. Ко второй типу углеводородов принадлежат ароматические углеводороды. Если Z галоген, а А —

ненасыщенное галогенопроизводное, то найти разумное объяснение цепочкам превращений и изменению окраски не удастся. Если символом *Z* обозначен азот (остальные трехвалентные элементы дают твердые продукты сгорания), то формула $C_8H_{11}N$ может быть расшифрована как формула одного из ароматических аминов ряда $C_nH_{2n-5}N$ ($C_6H_5NH_2$ и его гомологи). Из всех изомеров *A* только *N,N*-диметиланилин $C_6H_5N(CH_3)_2$ удовлетворяет схемам реакций, приведенным в условиях.

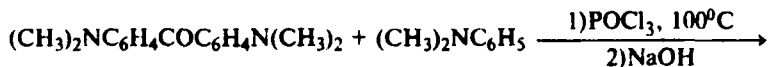


A

Б



В

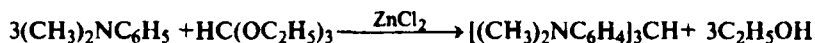


В



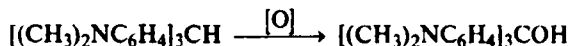
X

Это же соединение *X* получается и по схеме 2:



A

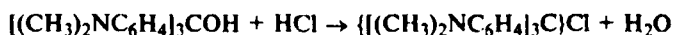
Г

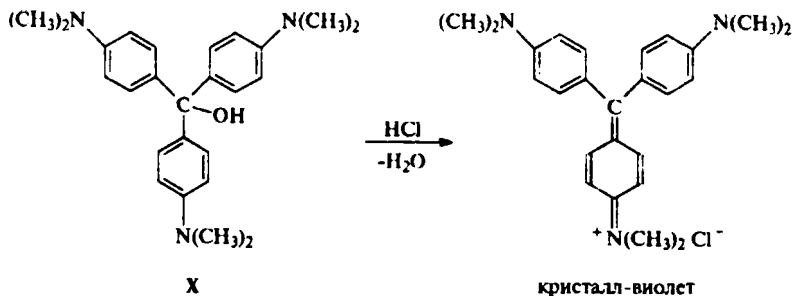


Г

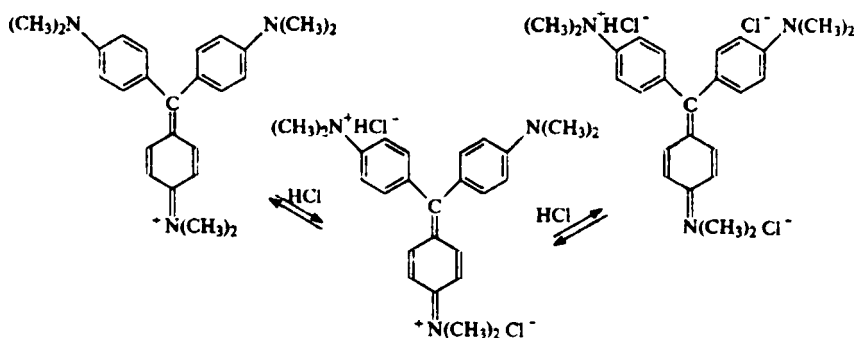
X

3. При растворении третичного аминспирта *X* в 1 моле соляной кислоты вместо обычной аммонийной соли или третичного галогенида образуется краситель кристаллический фиолетовый (кристалл-виолет):





При дальнейшем добавлении кислоты происходит протонирование атомов азота диметиламиногрупп и "выключение" ароматических ядер из сопряжения



При уменьшении числа ароматических ядер, принимающих участие в сопряжении, светопоглощение смещается в красную область спектра. Протонирование положительно заряженных частиц затрудняется по мере возрастания зарядов ионов, поэтому для смещения равновесия используются большие, чем по уравнениям, количества кислоты.

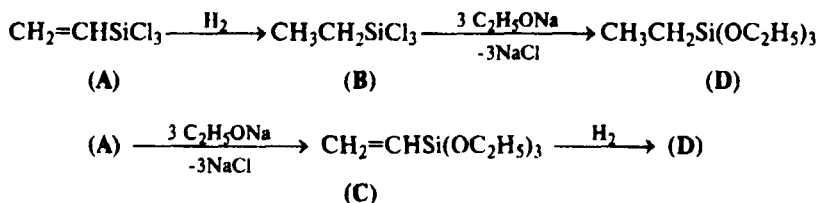
4. По приведенным уравнениям реакций в схеме 1 из 2 молей А получается 1 моль Б, из 1 моля Б и 2 молей А получается 1 моль В, а из него и 1 моля А образуется 1 моль Х, т.е. в сумме из 5 молей А ($M = 121$) получается 1 моль Х ($M = 381$). Следовательно, из 1 т А можно получить не больше $1000 \cdot 381 / (5 \cdot 121) \approx 630$ кг вещества Х.

По уравнениям реакций в схеме 2 для получения 1 моль X требуется 3 моль A, и из 1 т A будет получено $1000 \cdot 381 / (3 \cdot 121) = 1096$ кг X. Основной целью промышленного синтеза является получение красителя трифенилметанового ряда — кристалл-виолета по уравнению (6) и, хотя его выход выше по схеме 2, в технике чаще реализуется схема 1, в которой используется значительно более дешевый фосген, а кетон В (так называемый кетон Михлера) применяется и для синтеза других красителей трифенилметанового ряда.

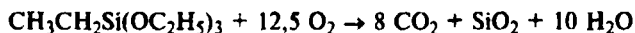
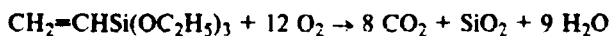
Задача 13. С.А.Круподер

1. Судя по песку, получающемуся при сжигании, вещества С и D (и, очевидно, А и В) — органические производные кремния. А и В дымят на воздухе — это характерно для тетра- и тригалогенсиланов. Намек на пищевой продукт — очевидно, NaCl, получающийся при взаимодействии хлорсиланов с этилатом натрия. Итак, вещество А содержит четыре элемента — С, Н, Si и Cl.

$n(C):n(H) = 14,9/12 : 1,9/1 = 1:1,5 = 2:3$. Имеем радикал C_2H_3 — винил, легко присоединяющий водород. Тогда общая формула А — $(C_2H_3)_nSiCl_{4-n}$. По содержанию С и Н и легкому протеканию гидролиза влагой А — винилтрихлорсилан:



Уравнения горения:



Вещество С — $C_8H_{18}SiO_3$. Углерод — 50,5%, водород — 9,5% — соответствует условию.

Определим вещество Е. Очевидно, что 4 элемента после гидролиза (А) — это С, Н, Si и О. Тогда элемент Х — кислород, элемент Y — кремний.

$$n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{Si}):n(\text{O}) = (30,4/12):(3,8/1):(35,4/28):(30,4/16) = 4:6:2:3.$$

Имеем $(\text{C}_4\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_3)_n$. При молекулярной массе, близкой к $M = 630$, имеем $n = 4$ ($M_{\text{истинная}} = 632$). Следовательно, (Е) — $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Si}_8\text{O}_{12}$ или $(\text{C}_2\text{H}_3)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$.

Аналогично по методу образования (получения гидролизом В и D) формула F $(\text{C}_2\text{H}_5)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$.

Их названия: Е — октавинилоктасиласексвиоксан

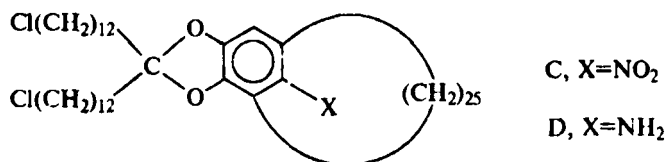
F — октаэтилоктасиласексвиоксан

2. Молекула Е представляет собой куб с атомами кремния в вершинах и атомами кислорода на серединах граней. Каждый атом кремния связан также с винильной группой. Молекула F построена аналогично, каждый атом кремния связан с этильной группой.

3. Применение вещества Е в микроэлектронике основано на крайне легком протекании его полимеризации под действием излучения с образованием инертного стабильного полимера. Вещество Е возгоняется и образует тонкую пленку на поверхность кремния, используемого в качестве подложки микросхем. Затем вещество полимеризуют действием электронного луча, или, через специальный шаблон, УФ-облучением, после чего неполимеризовавшиеся участки удаляются повторной сублимацией в вакууме. На поверхности остается защитная пленка полимера, имеющая необходимую форму (рисунок). Такие вещества называются резистами, а процесс — сухой вакуумной литографией. (Для ответа вполне достаточно указать на полимеризацию и свойства полимера — С.К.).

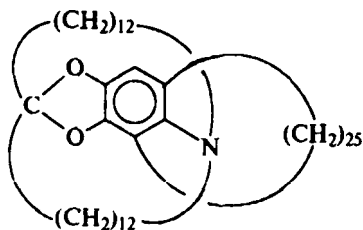
Задача 14. Сибиркин А.А.

1. Соединение **С** по своему составу отличается от суммы **А**+**В** на молекулу H_2O . Превращение $\text{А} + \text{В} \rightarrow \text{С}$ может соответствовать образованию в кислой среде циклического кетала из кетогруппы молекулы **А** и двух орто-гидроксильных групп **В** (диоксолановая защита кето-группы).

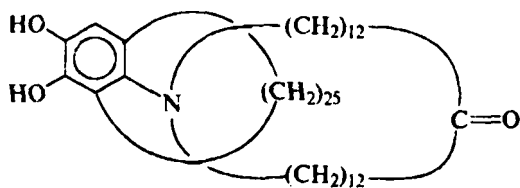


При восстановлении **С** в **Д** изменения в составе молекул (2 атома кислорода заменяются на 2 атома водорода) соответствуют восстановлению нитрогруппы в аминогруппу.

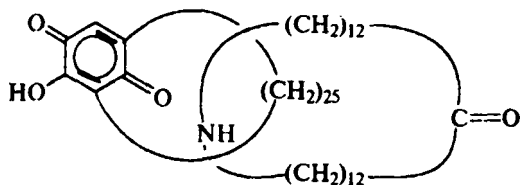
Изменение состава при переходе **Д** → **Е** на 2 HCl соответствует внутримолекулярному алкилированию аминогруппы хлорсодержащими радикалами. Реакция протекает в две стадии (последовательное замещение двух атомов водорода у азота), и, благодаря тетраэдрической структуре кетального углерода, две связанные с ним цепочки перпендикулярны плоскости бензольного кольца, что стерически облегчает так называемое интрааннулярное (сквозь кольцо) замыкание цикла в **Е** (т.е. с разных сторон бензольного кольца). Вновь образующийся при этом цикл проходит сквозь цикл, содержащий фрагмент $(\text{CH}_2)_{25}$.



Е



F



G

При кислотном гидролизе E происходит раскрытие диоксоланового цикла (образование кеталей — реакция обратимая) до диола F, в котором вновь образованный макроцикл связан с бензольным кольцом только по атому азота. В дальнейшем окисление F и последующее кислотное гидролитическое расщепление связи C—N приводят к конечному продукту G.

2. Такие структуры, в которых один макроцикл проходит сквозь другой макроцикл, связываясь подобно звеньям цепи, получили название катенанов (от латинского слова *catena* — цепь). Катенаны — частный случай нового строительного принципа живой и неживой природы — соединения макроциклических молекул чисто механически, без образования между ними обычных химических связей (так называемая механическая связь).

3. Помимо катенанов (звенья цепи) известны и другие соединения с подобным типом связей — клатраты (малая молекула — “гость” в кристаллической структуре другой молекулы — “хозяина”) и ротаксаны (длинные цепи молекулы, продетые сквозь кольцо, и “колесо на оси”, гантели которой препятствуют разобшению системы). К такому же типу соединений с необычной структурой относят молекулы — узлы, основанные на применении принципа Мебиуса к химическим системам.