

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ**

Четвертый (зональный) этап

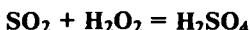
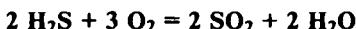
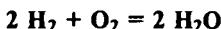
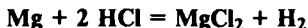
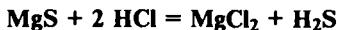
РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Вологда, Воронеж, Ижевск, Омск

22-27 марта 1996 г.

9.1. Автор — Сибиркин А.А.

- a) Уравнения реакций:



- b) Рассчитаем состав смеси. В состав газообразного продукта могут входить водород и сероводород. Средняя относительная молекулярная масса смеси $M = 0,90 \cdot 29 = 26,1$ (т.е. в смеси есть оба газа). Пусть в 1 моль смеси x моль H_2 и $(1-x)$ моль H_2S . Тогда $2x + (1-x)34 = 26,1$. Решая уравнение, находим $x = 0,25$ моль, значит, сероводорода 0,75 моль (соотношение 1:3, такое же молярное соотношение Mg:MgS). Следовательно, в исходной смеси на 4 моль магния было 3 моль серы, т.е. на 96 г магния — 96 г серы.

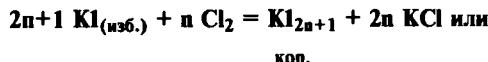
$$w(\text{Mg}) = 50\%, w(\text{S}) = 50\%.$$

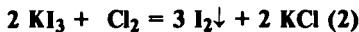
- c) При сгорании 3,0 л газовой смеси (0,75 л или 0,033 моль водорода и 2,25 л или 0,1 моль сероводорода) образовалось 0,133 моль воды и 0,1 моль SO_2 . Пероксида водорода в растворе содержится 5 г или 0,147 моль, т.е. пероксид водорода в избытке. Поэтому серной кислоты образуется 0,1 моль или 9,8 г. Масса полученного раствора равна $100 + 0,133 \cdot 18 + 0,1 \cdot 64 = 109$ г. Массовая доля серной кислоты в растворе $9,8 / 109 = 0,090$ или 9,0%.

- d) Отсутствие побочных реакций сгорания магния и серы на воздухе, отсутствие испарения серы и т.п.

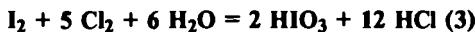
9.2. Автор — Жиров А.И.

- 1) Цветовым переходам 1-4 соответствуют уравнения реакций:

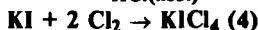




сер.-фиолет.



бесцв.

 HCl (изб.)

желт.

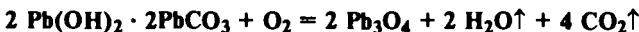
- б) Уравнения реакций, соответствующие образованию коричневой окраски при повторном добавлении иодида калия:
- $$\text{HIO}_3 + 8 \text{ KI} + 5 \text{ HCl} = 3 \text{ KI}_3 + 5 \text{ KCl} + 3 \text{ H}_2\text{O} \quad (5)$$
- $$\text{KICl}_4 + 5 \text{ KI} = 2 \text{ KI}_3 + 4 \text{ KCl} \quad (6)$$
- в) В соответствии с уравнениями 5-6, т.к. коэффициенты при KI в уравнениях 5 и 6 больше, чем в уравнении 1.

9.3. Автор — Медведев Ю.Н.

- а) Свинцовые белила — основный карбонат свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$.
Сурик — смешанный оксид свинца (II,IV): Pb_3O_4 или $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$.
- б) Брожение дрожжей сопровождается выделением углекислого газа. В присутствии кислорода происходит окисление свинца и образование основного карбоната. Уравнение реакции:



При кальцинации (прокаливании):



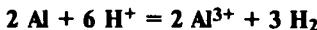
- в) Например, железный сурик Fe_2O_3 .

9.4. Автор — Жилин Д.М.

Неизвестное вещество — медь. Алюминий восстанавливает медь (красно-коричневое вещество) из раствора:



При этом оксидная пленка на поверхности алюминия разрушается и за счет реакции алюминия с водой (в кислой среде) выделяется водород:



Было введено $5.4/27 = 0.2$ (моль) алюминия. Из них $2.7/22.4 \cdot (2/3) = 0.08$ (моль) пошло на выделение водорода. Остаток (0.12) моль пошел на восстановление Cu^{2+} . При этом выделилось $0.12 \cdot 3/2 = 0.18$ (моль) или 11.5 г меди.

В растворе присутствовало $200 \cdot 25/100 = 50$ (г) CuCl_2 , что соответствует 0,37 моль меди, т.е. медь в избытке.

Происхождение названия меди Cu — от сиргум, латинского названия острова Кипр.

9.5. Автор — Медведев Ю.Н.

- а) $\text{Na}_x\text{Mg}_y\text{O}_z\text{H}_n\text{X}_m$ $w(\text{X}) = 19.16\%$, степень окисления X обозначим a, тогда условие электронейтральности:

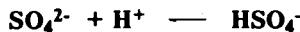
$13.77/23 + 7.18 \cdot 2/24 - 57.48 \cdot 2/16 + 2.39/1 + 19.16 \cdot a/A = 0$ (где A — относительная атомная масса неизвестного элемента), откуда $a/A = 0.19$. Т.к. $A > 0$, то $a > 0$ (положительная степень окисления).

a	1	2	3	4	5	6	7
A	5.3	10.6	15.9	21.2	26.5	32.0	37.1
X	—	B?	O?	—	Al?	S!!!	—

- б) Брутто-формула $x:y:z:n:m = 0.599:0.299:3.59:2.39:0.599 = 2:1:12:8:2$, т.е. $\text{Na}_2\text{MgO}_{12}\text{H}_8\text{S}_2$. Естественно предположить, что это $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — типичная двойная соль.

- в) В воде растворяется, т.к. растворимы оба компонента соли.

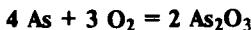
- г) Например, реакции (приведены в ионном виде):



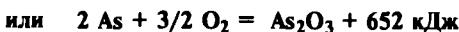
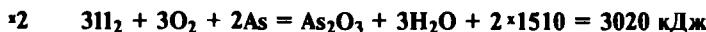
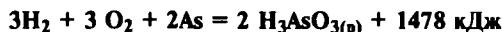
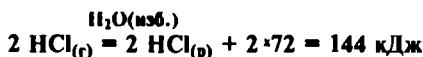
—4—

9.6. Автор — Сибиркин А.А.

Необходимо рассчитать тепловой эффект реакции:



С этой целью проведем линейную комбинацию уравнений реакций 1-6 умножая уравнения на указанные слева коэффициенты и складывая их попарно (при этом тепловой эффект можно рассчитывать как в общем виде, так и на каждой стадии комбинации уравнений)



ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

10.1. Автор — И.А.Леенсон.

- В пробирке идет следующая химическая реакция:



Как видно, реакция не сопровождается увеличением объема газа, поэтому вылет пробки из пробирки можно объяснить только разогревом газовой смеси, обусловленным экзотермичностью этой реакции.

- Пусть в исходной смеси было в сумме α молей водорода и хлора и реакция прошла на глубину α , т.е. прореагировало $\alpha/2$ молей водорода и столько же молей хлора; одновременно образовалось α молей хлороводорода. При этом выделилось αQ кДж теплоты, которая пошла на нагрев газовой смеси на температуру ΔT .

Учитывая, что общее число молей в смеси в ходе реакции не меняется, составляем уравнение теплового баланса: $\alpha Q = c \alpha \Delta T$, откуда $\Delta T = \alpha Q / c$. (Потери тепла на нагрев пробирки и на теплообмен = 0)

Для идеального газа повышение давления связано с повышением температуры соотношением $P_2/P_1 = T_2/T_1$, в нашем случае $1,1P/P = (T + \Delta T)/T$, откуда $\Delta T = 0,1T$.

Подставляя в полученную выше формулу, получаем $\alpha Q / c = 0,1T$, откуда $\alpha = 0,1cT/Q = 0,1 \cdot 30 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}) \cdot 293\text{K}/92000\text{Дж}/\text{моль} = 9,55 \cdot 10^{-3}$ или около 1%.

10.2. Автор — Д.М.Жилин.

- Кислотно-основные буферные растворы зачастую содержат: смесь слабой кислоты и ее соли (такие растворы имеют, как правило, кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$); смесь слабого основания и его соли (в этом случае реакция среды — щелочная ($\text{pH} > 7$)).

Действие буферных растворов основано на том, что отдельные компоненты буферных смесей связывают ионы водорода или

гидроксила вводимых в них кислот или оснований с образованием слабых электролитов. Например, если к буферному раствору, содержащему слабую кислоту HAp и соль этой кислоты KtAp , прибавить сильное основание, то произойдет образование слабого электролита — воды:

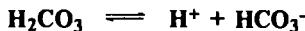


Вместо израсходованных ионов водорода, вследствие последующей диссоциации кислоты HAp , появляются новые ионы водорода. В результате pH среды не изменится.

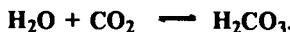
Если к указанной буферной смеси прибавить сильную кислоту, то произойдет реакция $\text{H}^+ + \text{Ap}^- = \text{HAp}$. Таким образом, Ap^- -ионы, образующиеся при электролитической диссоциации соли KtAp , соединяясь с ионами водорода прибавленной кислоты, образуют молекулы слабой кислоты. В результате концентрация ионов водорода в растворе также практически не изменится.

(См. А.П.Крешков. Основы аналитической химии. Т 1. М.: Химия, 1970 г. с. 47)

2. Самые распространенные в природе вещества, способные создать в природной воде буферный раствор, — смесь угольной кислоты и гидрокарбонатов:



Угольная кислота образуется при растворении углекислого газа в воде:



Гидрокарбонаты обычно образуются при растворении известняков:

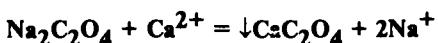


Обнаружить гидрокарбонат можно добавив к воде сначала раствор BaCl_2 , а потом — NH_4OH :



Если перед добавлением раствора аммиака осадка не будет, а после — будет, значит в растворе содержится гидрокарбонат. Если гидрокарбонат маскируется сульфатом, осадок сульфата бария перед добавлением аммиака можно отфильтровать.

Кальций же обнаруживается по выпадению осадка с оксалатом натрия:



Можно также прокипятить воду. Если pH в ней уменьшится, значит, скорее всего, он создавался гидрокарбонатом кальция:



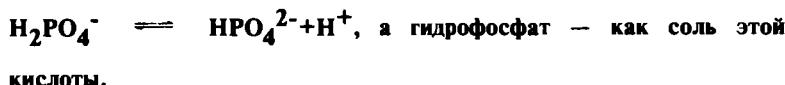
Если же pH увеличится, значит в растворе присутствовал гидрокарбонат натрия:



Кальций также можно оттитровать раствором этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) при pH13 в присутствии мурексида и сульфида натрия.

3. Буферный раствор может образоваться также в результате присутствия гидро- и дигидрофосфатов, попадающих в водоемы в половодье с сельскохозяйственных полей, куда они вносятся в качестве удобрений.

Дигидрофосфат-ионы можно рассматривать как слабую кислоту



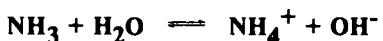
Фосфаты можно обнаружить, добавив к воде раствор молибдата аммония в серной кислоте и подходящий восстановитель. В присутствии фосфатов образуются фосфорномолибденовые(V) комплексы, окрашенные в синий цвет.

4. Буферная система может также создаваться кальциевыми или натриевыми солями гумусовых кислот — природных полифункциональных органических соединений коричневого цвета (продуктов разложения органики). Эти кислоты имеют константу диссоциации примерно как у уксусной кислоты, поэтому их соли легко гидролизуются:

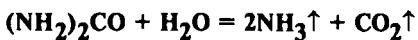


Если вода имеет коричневатый цвет и в ней обнаруживается кальций, но не обнаруживаются гидрокарбонаты и фосфаты, то, видимо, дело в гумусовых кислотах.

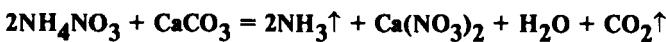
5. Образование буферных растворов возможно благодаря присутствию в водоеме аммиака и солей аммония:



Аммиак может образовываться при разложении мочевины:



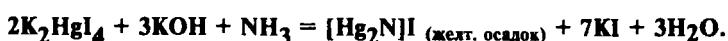
или при внесении аммиачных удобрений на известковую почву:



По первому пути аммиак образуется только в сильноагрязненных водоемах.

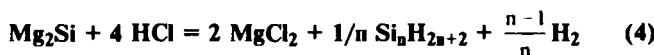
Соли аммония могут либо смываться с полей, либо образовываться из аммиака в кислых почвах.

Аммиак можно обнаружить с помощью индикаторной бумаги (если в воду с растворенным в ней аммиаком и солями аммония прилить раствор щелочи, то влажная универсальная индикаторная бумага, удержанная над полученным раствором, изменит свой цвет). Наличие в растворе аммиака и солей аммония можно обнаружить с помощью реактива Несслера:



10.3. Авторы — Э.Г.Злотников и М.Ю.Скрипкин.

Возможно протекание следующих химических реакций:



2. Газ вообще выделяться не будет, если в смеси отсутствует магний. Это и есть минимальный объем газообразных продуктов ($V_r \rightarrow 0$).
3. Максимальный объем выделившегося газа (с минимальной плотностью) будет в другом предельном случае, когда смесь состоит только из магния (см. уравнение 3).

$$V_r = \frac{20 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л / моль}}{24,3 \text{ г / моль}} = 18,4 \text{ л.}$$

В этом случае плотность по азоту равна $2/28 = 0,08$.

4. Максимальная плотность газов будет достигнута при образовании силанов SiH_4 ; Si_2H_6 и др. Средняя молярная масса газовой смеси при этом не зависит от состава смеси силанов и составляет

$$M = \frac{l}{n} (28n + 2n + 2) + \frac{2(n-l)}{n} = 32 \text{ г/моль}$$

При этом плотность по азоту равна $32/28 = 1,14$

Таким образом, объем газа может быть в пределах 0 - 18,4 л; относительная плотность газа — 0,08 - 1,14.

10.4. Автор — А.Горбатенко.

1. По результатам элементного анализа раствора соли F можно сделать следующие расчеты. Раствор имеет формулу $\text{Cu}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{Э}_k$.

$$\text{X:Y:Z:K=1,22/64 = 10,77/1 = 87,4/16 = 0,61/A_r(\text{Э}) =}$$

$$1:566:287:32/A_r(\text{Э})$$

—10—



Обозначим степень окисления Э буквой п. Из вышеприведенной формулы следует, что $2-8+k_p = 0$; $k_p = 6$; $k = 6/p$. При значениях $p = 1, 2, 3, 6$ соответственно $k = 6, 3, 2, 1$. Тогда F можно приписать следующие химические формулы: $\text{Cu}\mathcal{E}_6\text{O}_4$; $\text{Cu}\mathcal{E}_3\text{O}_4$; $\text{Cu}\mathcal{E}_2\text{O}_4$; $\text{Cu}\mathcal{E}\text{O}_4$. Из формулы $32/A_r(\mathcal{E}) = k$ следует, что $k = 1$; $A_r(\mathcal{E}) = 32$; Э — сера (другие значения не подходят). Из этого следует: F — CuSO_4 ; E — H_2SO_4 ; D — Al_2S_3 ; C — S; B — SO_2 ; A — H_2S .

В соответствии с приведенной в условии задачи схемой можно написать следующие уравнения реакций:

1. $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (горение)
2. $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ (в присутствии паров воды)
3. $3\text{S} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{S}_3$ (спекание)
4. $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ (горение)
5. $2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (катализатор, T^0 , p)
6. $\text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{S}$
7. $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
(нагревание,
концентрированная кислота)

3. Кристаллический осадок представляет собой медный купорос — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (выпал из раствора). Рассчитаем массовую долю сульфата меди в растворе.
- A. По данным элементного анализа на 1 моль сульфата меди приходится 283 моль воды (см. п.1 решения).

$$\omega = \frac{160 \cdot 100\%}{18 \cdot 283 + 160} = 3,04\%$$

- B. Массовую долю сульфата меди в растворе можно рассчитать по-другому. Масса раствора равна $m_{(p-p)} = 100 \text{ г} + 5,0 \text{ г} = 105 \text{ г}$.

Масса сульфата меди в растворе будет равна:

—11—

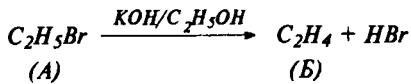
$$m(CuSO_4) = \frac{m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) \cdot M(CuSO_4)}{M(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} - \frac{5,0g \cdot 160g/\text{моль}}{250g/\text{моль}} = 3,2$$

$$\omega(CuSO_4) = 3,2 \text{ г} \cdot 100\% : 105 \text{ г} = 3,04\%.$$

В. Не корректно проводить расчеты, не учитывая содержания кристаллизационной воды в 5 г медного купороса.

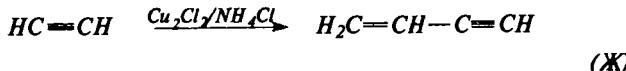
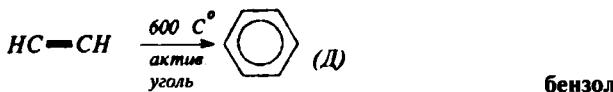
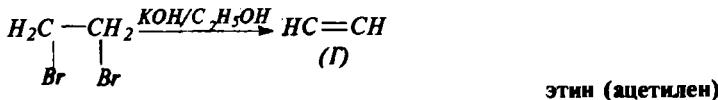
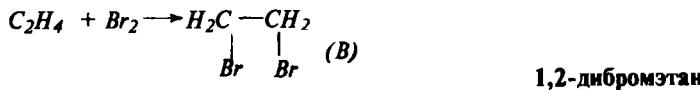
10.5. Автор — З.Д.Белых.

В условии задачи описаны следующие превращения.



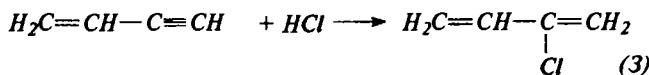
А — бромэтан;

Б — этен

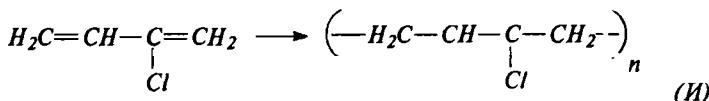


1-бутил-3-ин
(винилацетилен)

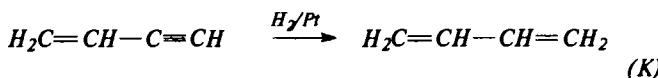
—12—



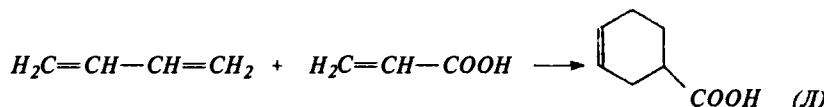
2-хлорбутадиен-1,3
(хлоропрен)



хлоропреновый каучук



бутадиен-1,3.

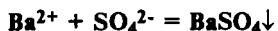


3-циклогексен-1-карбоновая кислота

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

11.1. Автор — С.С.Чуринов

Образование белого осадка при действии соли бария в кислой среде указывает на наличие сульфат-ионов



$M(\text{BaSO}_4) = 233$, и было получено $n_1 = 1,24/233 = 0,00532$ моль

BaSO_4 , т.е в растворе содержалось 0,00532 моль ионов сульфата.

На нейтрализацию раствора израсходовано

$n_2 = 0,0123 \cdot 0,867 = 0,01066$ моль KOH ,



что соответствует наличию в растворе 0,01066 моль H^+ . Сотношение между количеством ионов H^+ и ионов SO_4^{2-} $n_2/n_1 = 0,01066/0,00532 = 2:1$ показывает, что в растворе содержится 0,00532 моль H_2SO_4 ($M=98$) или $98 \cdot 0,00532 = 0,521$ г H_2SO_4 . Поскольку серная кислота в растворе оказалась при внесении твердого белого вещества в воду, этим веществом мог быть олеум с концентрацией, соответствующей его кристаллическому состоянию (только в этом случае масса белого вещества 0,500 г может оказаться меньше массы образовавшейся кислоты 0,521 г)



При реакции 1 моль SO_3 ($M=80$) образуется 1 моль H_2SO_4 ($M=98$).

Если исходный образец олеума содержал x г SO_3 и y г H_2SO_4 , то из x г SO_3 будет получено $98x/80$ г H_2SO_4 . Из алгебраической системы уравнений

$$x + y = 0,500$$

$$98x/80 + y = 0,521$$

находим $x = 0,0933$.

Следовательно, в 0,500 г олеума содержалось 0,0933 г SO₃ и 0,407 г H₂SO₄ (18,7% или ~19%-ный олеум при обычных условиях представляет собой твердое вещество).

Общая масса раствора после реакции олеума с водой равна 0,500 + 15,0 = 15,5 г и массовая доля серной кислоты в этом растворе составляет

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,521/15,5 = 0,0336 \text{ или } 3,4\%$$

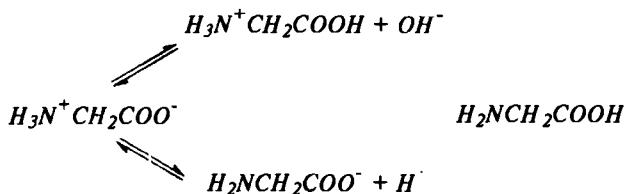
Ответ:

- a) Олеум
- б) ~19%-ный олеум
- в) ~3,4% H₂SO₄

11.2. Автор — С.С.Чуранов

Строение аминоуксусной кислоты не соответствует формуле H₂NCH₂COOH, так как в ней одновременно имеется кислотная ($-\text{COOH}$, K^a $\approx 10^{-5}$) и основная ($-\text{NH}_2$, K^b $\approx 10^{-4}$) группировки, что приведет к процессу солеобразования. Аминоуксусная кислота в твердом состоянии существует в форме внутренней соли H₃N⁺CH₂COO⁻. Эти заряженные группировки, имеющиеся в каждом из узлов кристаллической решетки, вызывают сильное электростатическое взаимодействие между частицами, и физические свойства кислоты напоминают свойства ионных соединений. В частности, она имеет высокую температуру плавления, которая превышает температуру разложения, характерную для обычных органических соединений. Процесс гидратации ионных частиц способствует увеличению растворимости, а вклад неполярной группировки $-\text{CH}_2-$ во взаимодействие с молекулами воды меньше, чем вклад взаимодействия ионных группировок. Это ведет к повышению растворимости кислоты.

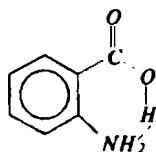
В водном растворе могут происходить процессы гидролиза



Однако, поскольку кислотные и основные свойства группировок ($K \approx 10^{-4}$ и 10^{-5}) близки между собой, гидролиз по каждому из ионных центров будет происходить почти в равной мере, преобладания процесса с образованием H^+ или OH^- не будет, среда раствора будет практически нейтральной и метиловый оранжевый будет иметь оранжевую окраску.

В ароматических аминокислотах основность групп NH_2 сильно ослаблена ($K_a \approx 10^{-10}$). Поэтому процесс образования внутренних солей практически не будет происходить — их строение точно отражает формула $H_2NC_6H_4COOH$. Наличие неполярной группы C_6H_4 понижает их растворимость в воде.

Различие в температурах плавления у 2- и 4-аминобензойных кислот связано с наличием внутримолекулярных водородных связей в орто-изомере



В пара-изомере возможно образование межмолекулярных водородных связей. Поэтому температура плавления пара-изомера выше, чем в случае орто-изомера.

В водном растворе свойства аминобензойных кислот будут преимущественно определяться группой $-COOH$ ($K_a \approx 10^{-5}$), то есть,

—16—

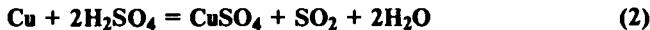
как и в растворе бензойной кислоты, метиловый оранжевый приобретает красную окраску (анилин изменения окраски индикаторов не вызывает).

11.3. Автор — С.С.Чуранов

Оксид углерода (II) при нагревании восстанавливает оксид меди (II)



Для опыта взято $n_1 = 20/80 = 0,25$ моль оксида меди (II) и $n_2 = 5,6/22,4 = 0,25$ моль смеси (CO и CO₂). Содержимое трубки после реакции должно быть смесью меди с невосстановленным оксидом меди (II), и при действии горячей достаточно концентрированной (более 50-60%) H₂SO₄ могут происходить реакции



Для проведения реакции было взято

$$n_3 = 60 \cdot 1,8 \cdot 0,85/98 = 0,934 \text{ моль H}_2\text{SO}_4.$$

По условию 42,7% или 0,4 моль H₂SO₄ вступило в реакции (2) и (3).

При этом по уравнениям (2) и (3) x моль меди прореагирует с 2x моль H₂SO₄, а y моль оксида меди (II) вступит в реакцию с y моль H₂SO₄.

Получаем систему алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 0,25 & \text{количество Cu + CuO} \\ 2x + y = 0,4 & \text{количество прореагировавшей H}_2\text{SO}_4 \end{cases}$$

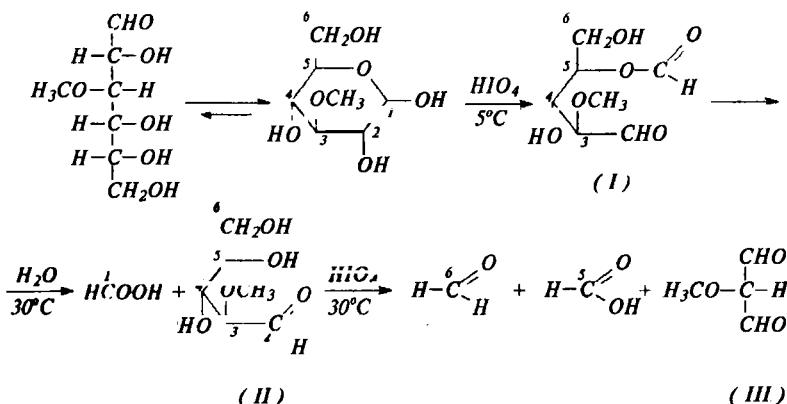
Решение системы уравнений дает x = 0,15.

Поскольку по уравнению (1) количество полученной меди равно количеству прореагировавшего оксида углерода (II), то в смеси из 0,25 моль газов было 0,15 моль CO (60%) и 0,10 моль CO₂ (40%).

Ответ: 60% CO и 40% CO₂.

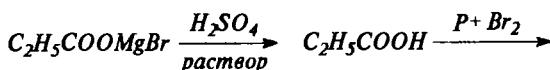
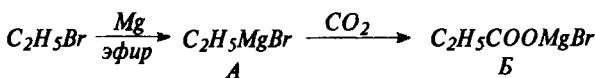
11.4. Автор — М.Д.Решетова

Исходный углевод в растворе находится в равновесии с циклической формой, причем равновесие сдвинуто в сторону последней. При действии 1 моля иодной кислоты на холода разрывается связь C₁—C₂ с образованием эфира муравьиной кислоты (I), который стабилен на холода. При повышении температуры до 30°C эфир (I) гидролизуется до муравьиной кислоты и альдегидоспирта (II). Последний окисляется двумя молями иодной кислоты с разрывом связей C₄—C₅ и C₅—C₆

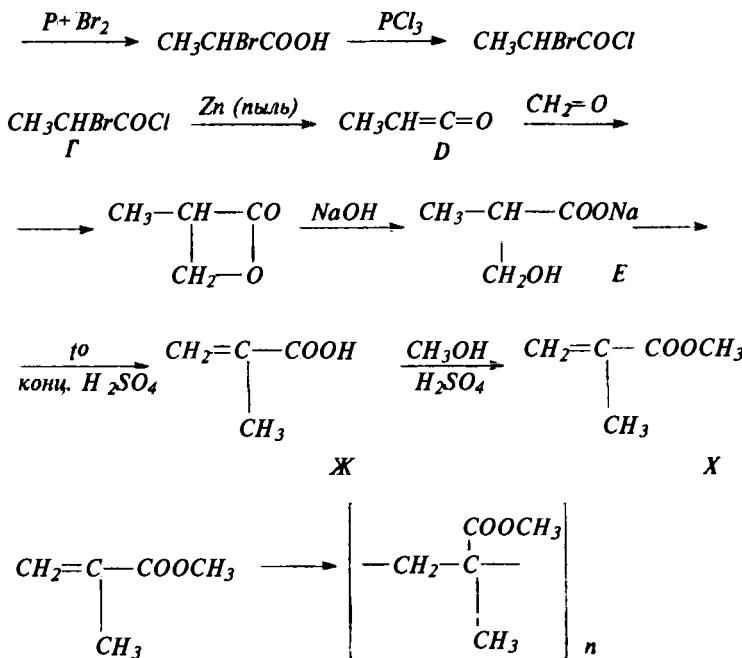


Ответ: муравьиная кислота, формальдегид, 2-метоксипропан-диаль (III), 2:1:1.

11.5. Автор — М.Ю.Сибиркин

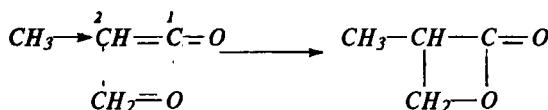


— 18 —



- 6) В хлорангидриде α -бромпропионовой кислоты (Γ) на атомах углерода C_1 и C_2 имеется заметный положительный заряд, и электроны с активного металла (Zn) переходят на эти атомы, способствуя поляризации связей $C-Hal$ и отщеплению галогенид-ионов.

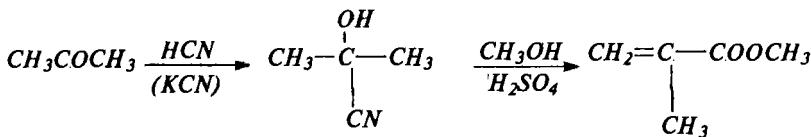
В метилкетене (D) высокий положительный заряд на атоме углерода C_1 атакует атом кислорода формальдегида, несущий заметный отрицательный заряд, и одновременно атом углерода формальдегида образует связь с атомом C_2 кетена, электронная плотность на котором повышенна.



—19—

Соединение (E) — внутренний сложный эфир (лактон) оксикислоты.
Гидроксид-ионы нуклеофильно разрывают сложно-эфирную связь с образованием соли оксикислоты.

в) Одна из возможных схем:



11.6. Автор — С.С.Чуранов

1) Жидкость Y представляет собой солянную кислоту, в состав которой входят:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{CO}_2) = n(\text{AgCl}) = 0,224/22,4 = 1,435/143,5 = 0,01 \text{ моль}$$

$$m(\text{HCl}) = 36,5 \cdot 0,01 = 0,365 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1,085 - 0,365 = 0,72 \text{ г}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,72/18 = 0,04 \text{ моль}$$

2) Компоненты газовой смеси X содержат:

$$\text{углерод} \quad n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 3,52/44 = 0,08 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}) = 12 \cdot 0,08 = 0,96 \text{ г}$$

$$\text{водород} \quad n(\text{H}) = n(\text{HCl}) + 2n(\text{H}_2\text{O}) = 0,01 + 2 \cdot 0,04 = 0,09 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}) = 1 \cdot 0,09 = 0,09 \text{ г}$$

$$\text{хлор} \quad n(\text{Cl}) = n(\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cl}) = 35,5 \cdot 0,01 = 0,355 \text{ г.}$$

$$\text{Масса исходной навески смеси } m(x) = 1,568 \cdot 0,896 = 1,405 \text{ г}$$

совпадает с суммой масс

$$m(\text{C} + \text{H} + \text{Cl}) = 0,96 + 0,09 + 0,355 = 1,405 \text{ г.}$$

Следовательно, других элементов в составе компонентов смеси X нет, и соотношение C:H:Cl = 0,08:0,09:0,01 = 8:9:1. Смесь X не содержит свободного HCl, один или оба компонента смеси являются галогенпроизводными углеводорода $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$.

Поскольку средняя молекулярная масса смеси

$$M = 1,57 \cdot 22,4 = 35,2,$$

в состав смеси входит углеводород с $M < 35$. Таких углеводородов четыре: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , и C_2H_2 . Если галогенпроизводное образовалось при действии HCl на углеводород C_xH_{y-1} , то соотношение $\text{C:H} = 8:(9-1) = 1:1$, что соответствует составу ацетилена.

Соотношение $\text{C:H:Cl} = 8:9:1$ может быть преобразовано в соотношение $\text{C:H:HCl} = 8:8:1$, то есть исходными веществами были ацетилен (A) и HCl (B) в мольном и объемном отношении 4:1, которые при взаимодействии образовали винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$.

Тогда в смеси X соотношение

