

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ СССР

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

ВСЕСОЮЗНОЙ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ

XX

ВСЕСОЮЗНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
г. Донецк

РЕШЕНИЯ
ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

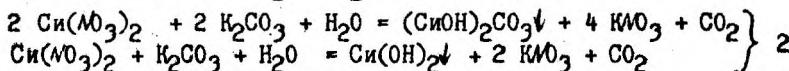
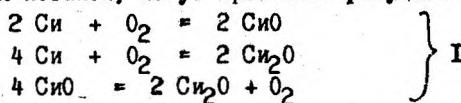
Москва

1986

8 КЛАСС

Решение задачи 1

В зависимости от условий проведения реакции, — количества кислорода, температуры, дисперсности меди и времени прокаливания, температуры и концентрации растворов, используемых для осаждения поташом, могут протекать реакции:



Из 20 массовых частей меди должно образоваться соответственно 25 массовых частей СиO или 22,5 массовых частей Си₂O. (1)

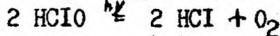
Из 20 и 40 массовых частей меди должно образоваться соответственно 30,625 массовых частей Си(OH)₂ или 69,326 массовых частей (СиОН)₂CO₃ и 61,25 массовых частей Си(OH)₂ или 138,65 массовых частей (СиОН)₂CO₃. (2)

Результат, полученный при окислении меди, может свидетельствовать о неполном её окислении до СиO. (1)

Результаты, полученные при добавлении поташа к раствору нитрата меди, свидетельствуют о предпочтительном образовании Си(OH)₂, содержащей незначительное количество (СиОН)₂CO₃. (2)

Решение задачи 2

1. Анализ возможных случаев разложения под действием солнечного света продукта взаимодействия газа В с водой приводит к выводу о содержании в растворе хлорноватистой кислоты:

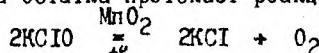


2. Осадок, образовавшийся при добавлении гидроксида лития — труднорастворимая соль лития. Из нерастворимых солей лития (фторид, карбонат, фосфат) условию задачи удовлетворяет фторид лития. Его количество 0,3 моль (7,8г : 26г/моль). Образование фторида лития свидетельствует о присутствии в растворе фтороводородной кислоты (согласно уравнению реакции HF + LiOH = LiF + H₂O), количество которой в растворе также равно 0,3 моль и содержит 0,3 моль атомов фтора.

3. Во второй порции раствора после добавления гидроксида калия протекают следующие реакции:



4. При прокаливании в присутствии MnO_2 полученного после упаривания раствора остатка протекает реакция:



Количество выделившегося кислорода равно 0,15 моль ($4,8\text{г} : 32\text{ г/моль}$). Т.е., в остатке находилось 0,3 моль KClO , содержащего 0,3 моль атомов хлора.

5. Таким образом, вещество В – соединение, содержащее хлор и фтор в атомном отношении I : I ($\text{Cl} : \text{F} = 0,3 : 0,3$) – фторид хлора $\text{Cl}-\text{F}$. При его растворении в воде происходит реакция:



6. Ответ: исходные газы А и Б – хлор и фтор, газ В – фторид хлора.

Решение задачи 3

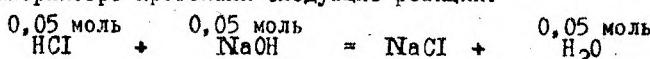
I. Определяем числа молей реагентов:

$$\downarrow(\text{HCl}) = 1,82\text{ г} : 36,5\text{ г/моль} = 0,05\text{ моль}$$

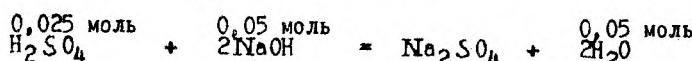
$$\downarrow(\text{NaOH}) = 4\text{ г} : 40\text{ г/моль} = 0,10\text{ моль}$$

$$\downarrow(\text{H}_2\text{SO}_4) = 140\text{ г} : 98\text{ г/моль} = 0,05\text{ моль}$$

2. В калориметре протекали следующие реакции:



$$\downarrow \text{избыт.} (\text{NaOH}) = 0,05\text{ моль}$$



$$\downarrow \text{избыт.} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025\text{ моль}$$

3. При образовании 0,05 моль H_2O в реакции нейтрализации хлороводорода щелочью температура 200 г раствора повысилась на $3,4^{\circ}\text{C}$.

При одинаковом количестве теплоты повышение температуры раствора обратно пропорционально его массе:

$$m_1 : m_2 = \Delta T_2 : \Delta T_1$$

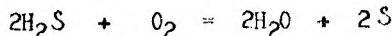
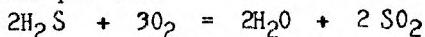
$$\text{Отсюда } \Delta T_2 = 3,4^{\circ} \cdot 200\text{ г} / 340\text{ г} = 2^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{конечн.}} = 23,4^{\circ}\text{C} + 2^{\circ}\text{C} = 25,4^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Ответ: } 25,4^{\circ}\text{C}$$

Решение задачи 4

В зависимости от объемного отношения реагирующих газов могут протекать реакции:



Если объемное отношение сероводорода к кислороду в исходной смеси равно 2 : 3, то протекает первая реакция и начальное давление уменьшается на 20%. При объемном отношении сероводорода к кислороду 2 : 1 протекает только вторая реакция и начальное давление уменьшилось на 33,3%. В нашем случае до введения 80 г кислорода давление уменьшилось на 28,6%, что соответствует одновременному протеканию обеих реакций.

Обозначим через X – количество молей взятого H_2S и образовавшийся H_2O , Y – количество молей взятого O_2 . Тогда количество молей образовавшегося SO_2 (после сжигания) равно ($Y - 0,5X$) моль. При постоянных температуре и объеме давление пропорционально количеству молей газообразных веществ:

$$\frac{P}{0,714 \cdot P} = \frac{X + Y}{X + (Y - 0,5X)} \quad (1)$$

После введения 2,5 моль (80 : 32) O_2 вся сера сгорела (в конечной смеси был кислород). В этом случае произошло X молей H_2S и 1,5 X молей O_2 , образовалось X молей H_2O и X молей SO_2 . После реакции в сосуде содержится $2X + Y + 2,5 - 1,5X = (Y + 0,5X + 2,5)$ моль газов, на основании чего можно составить уравнение:

$$\frac{P}{1,43 \cdot P} = \frac{X + Y}{Y + 0,5X + 2,5} \quad (2)$$

После решения системы двух уравнений (1) и (2) получим $X = 2$ моль, $Y = 1,5$ моль

Ответ: Объемные доли: $2 : 3,5 = 0,57 \text{ H}_2\text{S}$;

$1,5 : 3,5 = 0,43 \text{ O}_2$.

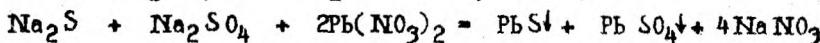
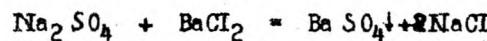
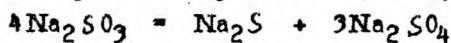
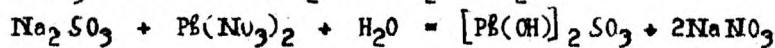
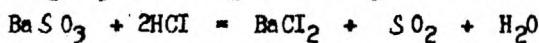
Решение задачи 5

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

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

Исходная соль – сульфит натрия.

Уравнения реакций, описанных в условии задачи:



8 класс

Решение

Задача 6

I. (2)

2. (1)

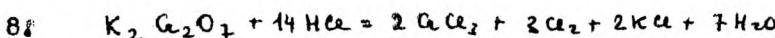
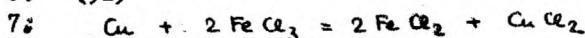
3. (2)

4. $N = k [A]^2$

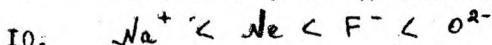
5. 0,31 атм

0,62 атм

6. (2)



9. + (выделилось) 75 кДж теплоты



9 КЛАСС

Задача I.

Если объем образующегося оксида больше (или равен) объему приводившего металла, то может образоваться сплошная пленка оксида.

$$\checkmark_{\text{Me}_n^0 m} : \checkmark_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{MeO}}}{\rho_{\text{Me}} n_m} = \frac{n A_{\text{Me}}}{\rho_{\text{Me}}}$$

Результат вычислений

Металл	Be	Mg	Cr	Zn	Mo	Ta
$\checkmark_{\text{Me}_n^0 m} : \checkmark_{\text{Me}}$	1,71	0,81	2,01	1,59	3,26	2,32

Из таблицы видно, что на магнии сплошная пленка оксида не образуется. Разбухание и отслаивание пленки оксида говорит о том, что она превосходит по объему окислившийся металл. Очевидно, это молибден, т.к. у него отношение объемов наибольшее. Следует сделать вывод, что если отношение объемов оксида и металла находится в интервале 1 – 2,32 (как у tantalа) или, во всяком случае, не превосходит 3, то оксидная пленка может защитить металл от окисления. Правда, имеет значение и то, насколько прочно пленка сцеплена с поверхностью металла.

Задача 2.

М.В. Ломоносов описывает алюмокалиевые квасцы $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Кислый вкус обясняется гидролизом сульфата алюминия (1). При нагревании образуется жидкийплав, испаряющаяся кристаллизационная вода получает кристаллическую массу, которая в верхней части сосуда застывает "пузырем", еще не достигнув полной потери кристаллизации.

онной воды (2). Последующее прокаливание сильно обезвоженных квасцов приводит к полному удалению воды и разложению сульфата алюминия. Таким образом, получается серная кислота (квасцовый спирт). Поскольку температура разложения сульфата алюминия высока, то часть триоксида серы также разлагается (3). Карбонат калия (поташ) под действием серной кислоты превращается в сульфат калия, который кристаллизуется при выпаривании (4). Затем кристаллы накаливают с древесным углем. Образуются сульфат калия ("соединенная материя") и монооксид углерода (5). В подкисленном уксусом растворе выделяется сероводород, который окисляясь кислородом воздуха, постепенно образует тонкую дисперсию серы в воде беловатого цвета ("Серное молоко") (6). В реторте остается сульфат калия, оксид алюминия, возможно, неразложившаяся часть сульфата алюминия или следы неотогнанной серной кислоты (7). После промывки смеси горячей водой остается нерастворимый оксид алюминия (8).

Более простой путь получения серы: после отгонки из квасцов серной кислоты выделить из остатка сульфат калия, восстановить его углем и обработать сульфид калия полученной

Задача 3.

Из объема газовой смеси следует, что через трубку пропустили 0,025 моля неизвестного газа, который имеет массу 3,02г. т.е. молярная масса равна 121г.

Растворимая в воде часть содержимого трубки представляет собой хлорид магния, масса хлора определяется из массы хлорида серебра (осадок, нерастворимый в разбавленных кислотах и растворимый в водном аммиаке) и составляет 1,78г или 0,05 моля атомов хлора, т.е. в состав молекулы газа входят 2 атома хлора или 71 а.е.м.

Оставшиеся 50,0 а.е.м. приходятся на элементы, которые, с одной стороны, с магнием образуют соль, нерастворимую в воде (и в HCl), а с другой стороны, при накаливании на воздухе образует газообразный оксид, при этом оксид серы (IV) отпадает (MgS – растворим). Остается CO_2 . В нерастворимом остатке содержится углерод в количестве

$I_1,858 - I_1,558 = 0,3$ г или $0,025\text{млн}$, т.е. в состав молекулы неизвестного газа входит 1 атом углерода. На долю оставшегося неизвестного элемента в сумме остается $50 - 12 = 38$ а.е.м. Это может быть один атом двухвалентного элемента (такого нет) или два атома одновалентного. Таким элементом может быть фторид магния. Действительно он не растворим в воде и в избытке HCl. Таким образом, неизвестный газ — CF_2Cl_2 — фреон.

Задача 4.

Так как раствор для обработки минерала был кислым, то осадок Б, вероятно, сульфат бария. Этому соответствует содержание кислорода:

$$\omega_{\text{O}} = \frac{\frac{4}{M_0}}{\frac{M_{\text{BaSO}_4}}{233,4}} = \frac{64,0}{233,4} = 0,274$$

Количество серы в образце минерала соответствует количеству сульфата бария:

$$n_s = n_{\text{BaSO}_4} = \frac{7,002}{233,4} = 0,030 \text{ моль}$$

Осадок, полученный из азотно-кислого раствора иодидом калия, очевидно, является иодидом какого-то металла. Эквивалентная масса этого металла:

$$\mathfrak{z}_{m,\text{Me}} = \frac{7,043(1,00 - 0,54)M_2}{7,043 \cdot 0,54} = \frac{0,46 \cdot 126,9}{0,54} = 108,1 \text{г/моль}$$

Это соответствует серебру (двузаарядного иона с молярной массой 216г/моль нет). Количество серебра соответствует количеству иодида серебра:

$$n_{\text{Ag}} = n_{\text{AgI}} = \frac{7,043}{234,8} = 0,030 \text{ моль}$$

Осадок, полученный из кислого раствора под действием сероводорода, может быть сульфидом $\mathfrak{z}_x \text{S}_y$

Эквивалентная масса этого элемента:

$$M_{\text{экв}, \text{Me}} = \frac{-2,019(1,00 - 0,397)M_s}{2,019 \times 0,397 \times 2} = \frac{(1,00 - 0,397) \times 32 \times 06}{0,397 \times 2} =$$

24,35 г/моль

Если сульфид Me_2S , то эквивалентная масса 24,35

Me S	-	$2 \times 24,5 = 48,70$
Me_2S_3	-	$3 \times 24,5 = 73,05$
Me S_2	-	$4 \times 24,35 = 97,40$
Me_2S_5	-	$5 \times 24,35 = 121,75$
Me S_3	-	$6 \times 24,35 = 146,10$

Из полученных результатов величина 121,75 г/моль соответствует сурьме, которая образует сульфид Sb_2S_5 . Количество сурьмы:

$$n_{\text{Sb}} = 2n_{\text{Sb}_2\text{S}_5} = 2 \times \frac{2,019}{403,8} = 0,010 \text{ моль}$$

Стехиометрическое соотношение элементов в минерале

$$n_{\text{Ag}} : n_{\text{Sb}} : n_{\text{S}} = 0,030 : 0,010 : 0,030 = 3:1:3$$

Формула минерала Ag_3SbS_3

Задача 5.

Катионообменная смола – сильная кислота, образующая пространственную сетку, нерастворима в воде. При диссоциации она заряжается отрицательным зарядом, который удерживает ионы гидроксония близко от макромолекул катионообменника. В суспензии индикатор (например электрод pH – метра) контактирует с некоторыми макромолекулами и "чувствует" наличие ионов гидроксония в их ближайшем окружении. Это и определяет низкое эффективное значение pH = 3. В фильтрате остается чистая вода (pH=7). Предположение о том, что фильтрат останется кислым, означает, что в системе произошло разделение зарядов и

весь объем фильтрата заряжен положительно, так как избыточный заряд ионов гидроксония не скомпенсирован зарядом анионов (они остались в фильтре). Это, естественно, невозможно.

В растворе NaCl произойдет ионный обмен, вместо ионов Na^+ в растворе появятся свободные ионы гидроксония и фильтрат будет кислым.

Задача 6.

Отношение концентрации продиссоциировавшей кислоты к концентрации непродиссоциировавшей кислоты равно:

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\text{K}}{[\text{H}^+]}. \text{ При } C \rightarrow 0 \quad \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{1 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 10^{-7}}$$

$$\alpha_0 = \frac{1 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 10^{-8} + 1 \cdot 10^{-7}} = 0,0909 = 9,09\%$$

Часто концентрацию ионов водорода в растворе принимают равной $[\text{H}^+] = C\alpha$, т.е. учитывают лишь ионы водорода за счет диссоциации кислоты и пренебрегают долей ионов водорода за счет диссоциации воды. При обычных концентрациях кислоты такое приближение оправдано, но при $C \rightarrow 0$ оно недопустимо, поскольку в этом случае доля ионов водорода за счет диссоциации воды становится преобладающей.

Задача 7.

Так как при взаимодействии образуются труднорасторвимые соединения, в смесях со стехиометрическим соотношением компонентов концентрации Er^{3+} и VO_4^{2-} близки к нулю

$$C_{\text{Er}}^3 + \quad = - 0,133 V, + 0,02 = 0; V = \frac{0,02}{0,133} = 0,15 \text{ л}$$

$$C_{WO_4^{2-}} = 0,2V_2 - 0,03 = 0; V_2 = \frac{0,03}{0,2} = 0,15\text{л}$$

$$C'_{WO_4^{2-}} = 0,2V_3 - 0,04 = 0; V_3 = \frac{0,04}{0,2} = 0,20\text{л}$$

(через месяц)

Расчитаем в точке эквивалентности соотношение между Er^{3+} и WO_4^{2-} в осадке для двух указанных в условии случаев отделения осадков от растворов

I. $Er^{3+} 0,1 \times 0,1000 = 0,010$ моль; $WO_4^{2-} 0,15 \times 0,1000 = 0,015$ моль

$$Er^{3+}:WO_4^{2-} = 0,010 : 0,015 = 2 : 3$$

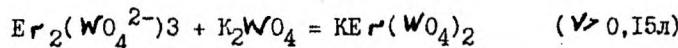
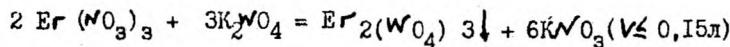
Так как $V_1 = V_2$, считаем, что образуется одно соединение по реакции:



II. $Er^{3+} 0,1 \times 0,1000 = 0,010$ моль; $WO_4^{2-} 0,2 \times 0,1000 = 0,020$ моль

$$Er^{3+}:WO_4^{2-} = 0,010 : 0,020 = 1 : 2$$

Так как $V_3 \neq V_1$, можно считать, что образуются два соединения по реакциям:



Расчитаем состав осадков при $V = 0,1; 0,175; 0,3\text{л}$

a) $V = 0,1$; исходные количества $Er^{3+} 0,1 \times 0,1000 = 0,01$ моль
 $WO_4^{2-} 0,1 \times 0,1000 = 0,01$ моль

В растворе $Er^{3+} 0,0033$ моль, WO_4^{2-} - моль

(расчет по уравнениям в осадке) $0,01 - 0,0033 =$
 моль Er^{3+} : $0,01$ моль WO_4^{2-}
 состав осадка $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$

б) $V = 0,3$ исходные Er^{3+} $0,01$; WO_4^{2-} $0,03$ моль
 в растворе 0 $0,01$ моль
 в осадке $\text{K}_2\text{Er}(\text{WO}_4)_2$

в) $= 0,175$ исходные Er^{3+} $0,01$; WO_4^{2-} $0,0175$ моль
 в растворе 0 0
 в осадке $0,01$ $0,02$ моль
 Состав осадка $\text{K}_2\text{Er}(\text{WO}_4)_2$

Осадок является смесью $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{K}_2\text{Er}(\text{WO}_4)_2$
 X моль Y моль

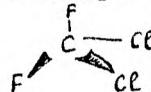
$$2X + 2Y = 0,01; X = 0,0025$$

$$3X + 2Y = 0,0175; Y = 0,0050$$

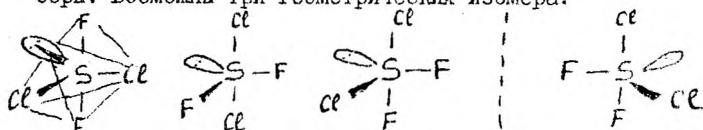
Состав осадка: $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3 + 2 \text{K}_2\text{Er}(\text{WO}_4)_2$

Задача 8.

Оба соединения имеют отличные от нуля дипольные моменты, в силу своей ассиметрии, но дипольный момент SF_2Cl_2 много больше. Структура SF_2Cl_2 – искаженный тетраэдр, тип гибридизации $s p^3$. Изомеров нет.



Структура SF_2Cl_2 – тригональная бипирамида, одна из вершин которой занята неподеленной парой электронов серы. Возможны три геометрических изомера:



из которых последний не имеет элементов симметрии и потому, в принципе, может находиться в виде двух оптических изомеров. Однако, быстрый обмен лигандов местами,

так называемый эффект "исевдоворачивания", усредняет эти две структуры, делая разделение оптических изомеров невозможным.

Тип гибридизации $d\text{S P}^3$.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

10 класс

ЗАДАЧА № 1.

1. Синтез изобутана и трет.бутилового спирта подтвердили положение о связи строения и свойств веществ.
2. Получение сахаристого вещества $\text{CH}_2=\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ имело историческое значение, в частности, для опровержения утверждений сторонников участия "жизненной силы" в образовании органических соединений.
3. Уротропин (гексаметиленететраамин) используется в медицине, быту, технике.
4. Впервые осуществленная А.М.Бутлеровым реакция полимеризации (на примере ступенчатой полимеризации изобутилена) сейчас используется в широких масштабах.

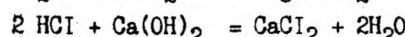
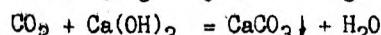
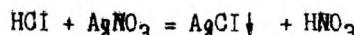
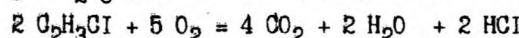
ЗАДАЧА № 2.

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

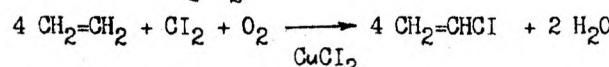
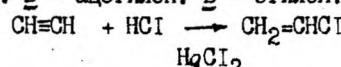
Выпадение осадков с склянках I и 2 говорит о том, что при сгорании A образовались оксид углерода (IV) и галогеноводород $A - \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_p$. Из галогенов подходит только хлор, причем $p = 1$. Значит, $M_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_p} = 62,6 - 35,5 = 27,1$.

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

$A - \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, хлорвинил (хлорэтен):

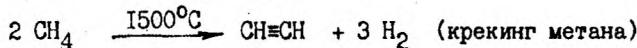
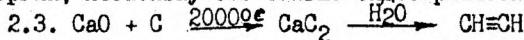


2.2. B - ацетилен. B - этилен.



Преимущества: исключается использование соединений ртути; эти

лен дешевле ацетилена (для получения ацетилена требуется много энергии, поскольку это сильно эндотермическая реакция).

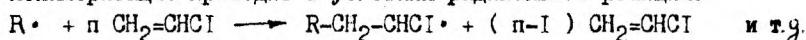


Метан или пропускают с высокой скоростью через вольтову дугу (электрокрекинг) или часть метана сжигают; в обоих случаях продукты реакции быстро охлаждаются водой.

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

2.4. Полихлорвинил: ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)_n

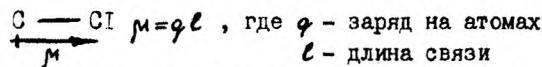
Полимеризацию проводят в условиях радикальной реакции:



Обрыв цепи происходит либо за счет димеризации радикалов, либо за счет переноса атома водорода. Образующийся полимер не является структурно-регулярным, поскольку полимеризация происходит не только по типу "голова к хвосту": таким образом, его строение нельзя выразить формулой $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$.

Полихлорвинил – один из самых распространенных сегодня полимеров. Без пластификаторов – это твердый пластик, применяемый для изготовления труб и т.п. С добавлением пластификаторов из полихлорвинила готовят пленки, искусственную кожу.

2.5. Это хлороводород. Присоединение к ацетилену происходит в присутствии катализатора. Причина: электронное облако двух π -связей в молекуле ацетилена имеет высокую – цилиндрическую – симметрию, нарушение которой требует дополнительных затрат. Дипольный момент обеих молекул почти полностью обусловлен полярностью связи $\text{C} - \text{Cl}$:



В хлорэтене р-орбиталь атома хлора находится в сопряжении с соседней π -связью, в результате которого хлор проявляет $+M$ эффект (а не только $-I$, как в хлорэтане): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$

По абсолютной величине $-I$ эффект хлора больше, чем $+M$ эффект поэтому в целом атом хлора в хлорэтене несет некоторый отрицательный заряд, но меньший, чем в хлорэтане. Длина связи

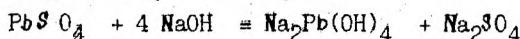
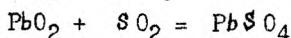
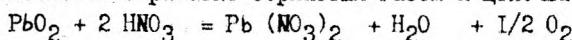
C-Cl в хлорэтене за счет дополнительного взаимодействия p -орбиталей несколько уменьшается. В итоге дипольный момент хлорэтена оказывается меньше, чем дипольный момент хлорэтана.

ЗАДАЧА № 3. Газ B , полностью поглощаемый серной кислотой, — скорее всего — аммиак. В исходной порции раствора его содержится $105,6 \cdot 0,455/1000 = 0,048$ моль.

A не может быть сульфидом аммония хотя $4,55$ г осадка B соответствует приближенно $0,02$ моль PbS . Тот факт, что при действии HCl на A газы не выделяются, противоречит этому варианту. Неполная растворимость B после обработки сернистым газом и щелочью означает, что, кроме свинца (амфотерное поведение), в его составе есть еще хотя бы один элемент.

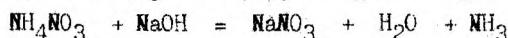
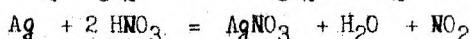
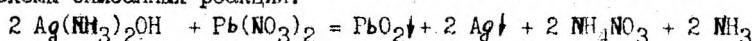
Если бы разность масс $4,55 - 2,26 = 2,39$ г соответствовала чистому свинцу, то и в этом случае масса G была бы не больше $3,20$ г. Значит в составе G два нерастворимых в азотной кислоте хлорида. Кроме PbCl_2 это может быть только AgCl . Тогда, если $2,16$ г соответствуют металлическому серебру, в составе $\text{G} 0,02$ моль хлорида серебра и $0,01$ моль хлорида свинца: $0,02 \cdot 143,5 + 0,01 \cdot 278 = 5,66$ г.

Следовательно, второй компонент, входящий в состав B и переходящий в раствор ^{под} действием сернистого газа и едкого натра, имеет массу $2,39$ г, а его молярная масса равна $2,39/0,01 = 239$ г/моль (при условии что в 1 моль содержится 1 моль свинца). Это соответствует, с учетом химических свойств, оксиду свинца (IV). Действительно, он растворим при нагревании в азотной кислоте, а также при последовательной обработке сернистым газом и щелочью:



Значит, A — сильное основание, обладающее свойствами окислителя и содержащее аммиак. При его восстановлении образуется серебро. Этим условиям удовлетворяет аммиачный раствор оксида серебра $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$.

Схемы описанных реакций:

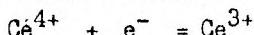


20%-ный избыток аммиака необходим для полного растворения оксида серебра.

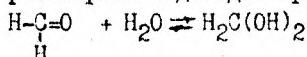
ЗАДАЧА № 4.

Комплексное соединение, получаемое из гидроксонитрата церия (IV), — $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Очевидно, при реакции со спиртами идет замещение нитрат-иона на алcoxси-группу, и появление окраски связано с образованием комплексного аниона: $\text{Ce}(\text{OR})_x(\text{NO}_3)_{6-x}^{2-}$. (Аналогия с $\text{CeOH}(\text{NO}_3)_3$).

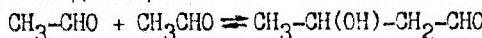
Отличие третичных спиртов от первичных и вторичных связано с повышенной стойкостью первых к окислению. Значит, исчезновение красной окраски связано с окислительно-восстановительной реакцией:



В водных растворах альдегидов присутствует гидратная форма:



В водном растворе ацетальдегида, кроме того, имеет место реакция альдольной конденсации:



Образующиеся спирты могут давать окраску с гексанитроцереатом аммония

ЗАДАЧА № 5.

Так как раствор после обработки минерала кислый, осадок Б, вероятнее всего, — сульфат бария. Это подтверждается расчетом:

$$\omega_{(0)} = \frac{M(\text{O})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{64,0}{233,4} = 0,274.$$

Количество серы в образце минерала соответствует количеству сульфата бария :

$$\pi(\text{s}) = \pi(\text{BaSO}_4) = \frac{7,002}{233,4} = 0,030 \text{ (моль)}$$

Осадок, полученный при действии раствора иодида калия, очевидно, является иодидом какого-то металла.

Эквивалентная масса этого металла :

$$\varrho_{\text{M(Me)}} = \frac{7,043 \cdot (1,00 - 0,54)}{7,043 \cdot 0,54} = \frac{0,46 \cdot 126,9}{0,54} = 108,1 \text{ г/моль}$$

Это соответствует серебру (двухзарядного иона с молярной массой 216 г/моль нет). Количество серебра соответствует количеству иодида серебра.

$$\pi(\text{Ag}) = \pi(\text{Ag}^+) = \frac{7,043}{234,8} = 0,030 \text{ (моль)}$$

Осадок, полученный из кислого раствора под действием сероводорода может быть сульфидом M_xS_y .

Эквивалентная масса этого элемента:

$$\varrho_{M(Me)} = \frac{2,019(1,00-0,397)}{2,019+0,397} \cdot \frac{M}{2} = \frac{(1,00-0,397) \cdot 32,06}{0,397 \cdot 2} = \\ = 24,35 \text{ г/моль}$$

Валентность металла	Молярная масса металла
1	24,35
2	48,70
3	73,05
4	97,40
5	121,75
6	146,10

Из полученных данных величина 121,75 г/моль соответствует сурьме, которая образует сульфид Sb_2S_3 . Количество сурьмы:

$$\pi(Sb) = 2\pi(Sb_2S_3) = 2 \cdot \frac{2,019}{403,8} = 0,010 \text{ (моль)}$$

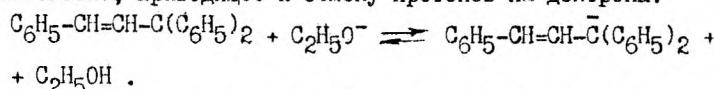
Соотношение количества элементов в минерале:

$$\pi(Ag) : \pi(Sb) : \pi(S) = 0,030 : 0,010 : 0,030 = 3 : 1 : 3.$$

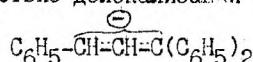
Следовательно, простейшая формула минерала Ag_3SbS_3 (пиаргирит).

ЗАДАЧА № 6.

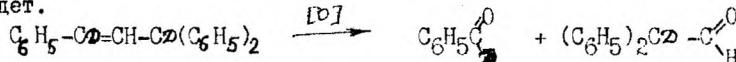
Трифенилпропен является слабой кислотой, в растворе устанавливается равновесие, приводящее к обмену протонов на дейтроны:

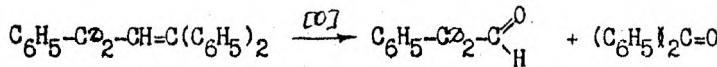


Вследствие делокализации отрицательного заряда в анионе:

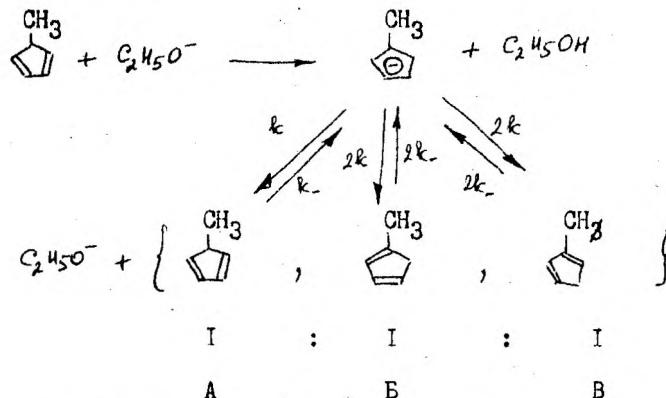


При его протонировании возможно образование двух веществ: исходного 1,3,3- и изомерного ему 1,3,3-трифенилпропенов, дейтерированных в положение 1 и 3. Этим и объясняется образование четырех карбонильных соединений. В составе одного из них, бензофенона, дейтерия не будет.





Считая вероятным протонирование всех пяти углеродных атомов, участвующих в делокализации заряда в анионе 5-метилцикlopентадиена, можно предсказать образование трех продуктов: 5-метил-, 1-метил- и 2-метилцикlopентадиенов-1,3:



На их соотношение влияют два фактора: 1) равновероятность протонирования пяти атомов в анионе, т.е. одинаковая кислотность С-H - связей трех изомеров метилцикlopентадиена-1,3; 2) статический фактор.

Принимая, что (I) выполняется, получим соотношение A:B:B: = I:I:I. Действительно, хотя вероятность образования B или B из аниона вдвое больше, чем A (число эквивалентных атомов углерода, протонирование которых ведет к B и B вдвое выше, чем для A) , но и вероятность диссоциации B и B также вдвое выше, чем для A, поскольку они содержат по два эквивалентных кислых протона против 1 в A.

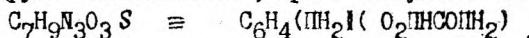
В реальной ситуации из-за несколько различающейся кислотности трех изомеров это соотношение будет несколько изменено.

ЗАДАЧА № 7.

Интенсивное окрашивание, возникающее при обработке хлороформом в присутствии хлорида алюминия, свидетельствует о том, что A - ароматическое соединение (качественная реакция).

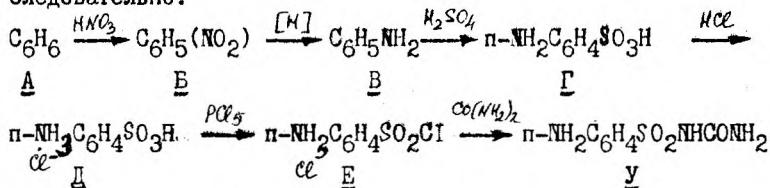
Тогда B должно содержать нитрогруппу, B - соответственно, аминогруппу, G - амино- и сульфогруппу, D - соль аминосульфокислоты, E - аминосульфохлорид, Y содержит группы -NH₂, SO₂NHCONH₂.

На основании брутто-формулы легко показать, что в ароматическом кольце Y нет других заместителей, кроме вышеуказанных:

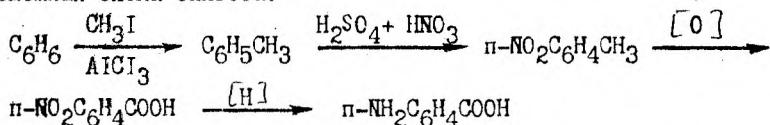


При указанной температуре сульфирование возможно только в пара-положение, поэтому G является пара-аминобензосульфокислотой.

Следовательно:



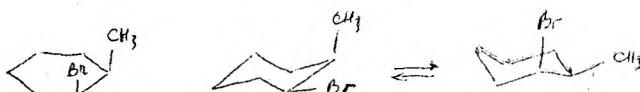
Вещество X, очевидно, является пара-аминобензойной кислотой, возможная схема синтеза:



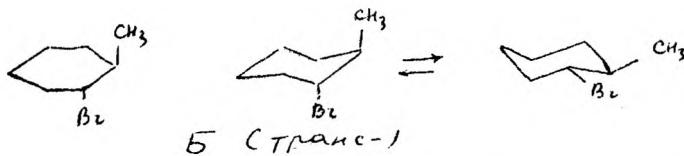
Пара-аминобензойная кислота используется бактериями для синтеза фолиевой кислоты – фактора роста бактерий. Сульфамидные препараты типа Y разлагаются в организме человека с образованием сульфанил-акмida, который, попадая в клетку, вытесняет п-аминобензойную кислоту, в результате чего синтезируется соединение, не являющееся фактором роста бактерий, размножение бактерий прекращается.

ЗАДАЧА № 8.

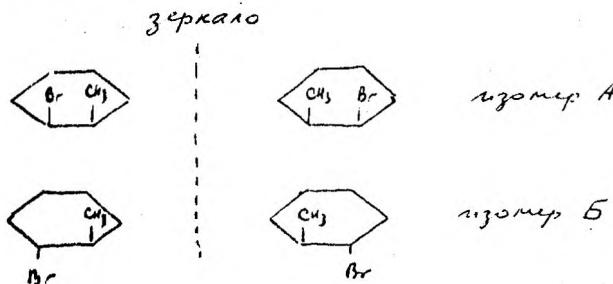
8. I. Различие между A и B заключается в цис- и транс- расположении заместителей. Известно, что цис-изомеры имеют, как правило, меньший удельный вес, нежели транс-изомеры. В данном случае более низкая плотность цис-изомера объясняется тем, что один из заместителей занимает экваториальное, другой – аксиальное положения. В транс-изомере обе группы экваториальны (диаксиальная форма значительно менее устойчива), поэтому молекула транс-изомера более "компактна":



A (цис-)



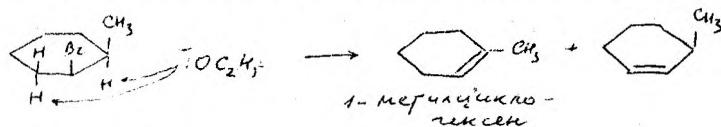
8.2. Оба изомера не имеют плоскости симметрии, поэтому являются смесями оптических антипидов:



Разделение оптических антипидов может быть осуществлено хроматографией на оптически активных сорбентах, фракционной кристаллизацией.

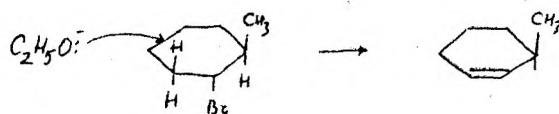
8.3. Процесс отщепления HBr может осуществляться ступенчато – сначала Br^- , затем H^+ или сначала H^+ , затем: Br^- , либо одновременно – H^+ и Br^- цис– или транс.

Если процесс протекает ступенчато с первоначальным отрывом Br^- , то на второй стадии отщепление H^+ , приводящее к образованию алкена, возможно от любого из соседних атомов углерода. Аналогично возможно отщепление H^+ на первой стадии от любого из двух атомов углерода. Это означает, что для каждого из изомеров – А и Б – в реакционной смеси возможно присутствие обоих метилциклогексенов, что противоречит данным условиям. Следовательно, одновременное отщепление H^+ и Br^- происходит в указанных условиях, причем исходным данным соответствует только вариант транс-отщепления.



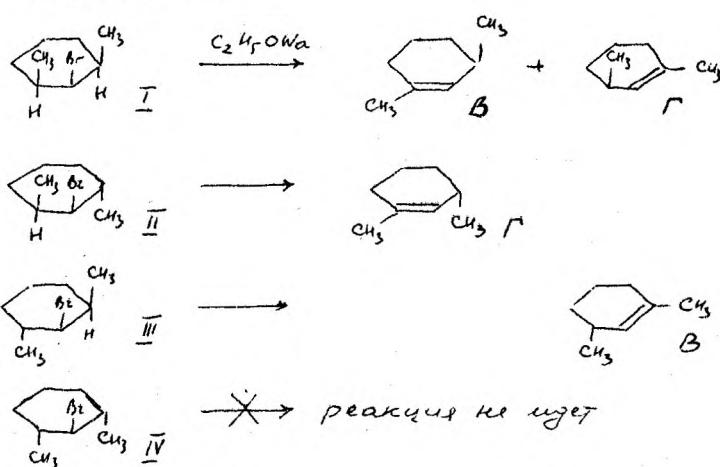
Согласно правилу Зайцева основным продуктом должен быть 1-метилциклогексен, что соответствует условию задачи..

Согласно правилу Зайцева основным продуктом должен быть I-метилициклогексен, что соответствует условию задачи.



- 8.4. При отщеплении НВг от изомера Б реакция идет против правила Зайцева. Для устранения этого противоречия, правило Зайцева следует дополнить: ... "если водород у наименее гидрогенизированного атома углерода занимает или может занять) транс-положение по отношению к уходящему атому галогена.
- 8.5. I-бром-2,6-диметилциклогексан имеет четыре пространственных изомера, два из которых (II и IV) являются оптическими антиподами.

Реакции отщепления:



Таким образом, при отщеплении НВг от изомеров I-III должны образоваться только два продукта В и Г, являющиеся оптическими антиподами. Изомер IV не должен участвовать в реакции отщепления в обычных условиях, т.к. не может иметь атомов водорода в положении транс- по отношению к брому.