

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ СССР

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ
ВСЕСОЮЗНОЙ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ

ХХII

ВСЕСОЮЗНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

г. Вильнюс

РЕШЕНИЯ
ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

МОСКВА

1988

Решения задач.

8 КЛАСС

Решение задачи 1. См. в решении 9 класса задачи № 7.

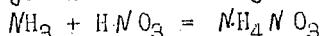
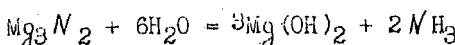
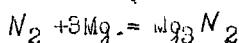
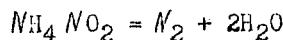
Решение задачи 2.

1. Г - явно нитрат, причем не дающий твердого остатка при разложении. Таким соединением может быть только нитрат аммония NH_4NO_3 .

2. Тогда В - NH_3 , а Б, по условию, N_2 .

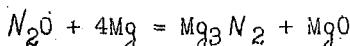
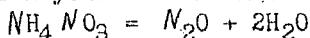
3. Т.О. А - NH_4NO_2 .

4. Реакции:



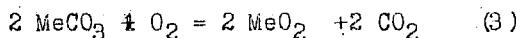
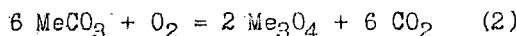
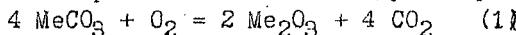
5. При замене А на Г требуется указать: "...при осторожном термическом разложении..." и "... при растворении в азотной кислоте получается исходное вещество".

При новом условии изменятся реакции:



Решение задачи 3.

Т.к. давление в сосудах изменилось по-разному, то в кислороде идет окисление оксида металла наряду с разложением карбоната. При этом возможны следующие реакции:

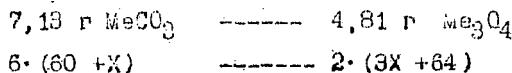


В сосуде с азотом происходит только термическое разложение карбоната:



При разложении 1 моль карбоната в кислороде и азоте (уравнения 1-4) объем газа меняется соответственно на 0,75; 0,833; 0,5 и 1 моль. Таким образом, условиям задачи отвечают уравнения 2 и 4.

Обозначим относительную атомную массу металла X. Тогда по уравнению реакции 2 имеем:

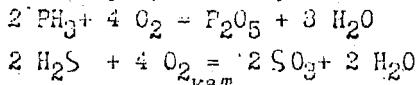


Решая эту пропорцию, получаем $X=58,80$, что соответствует кобальту.

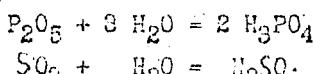
Решение задачи 4.

1. Кеприятно пахнущие газы, продукты сгорания которых растворяются в воде с образованием кислоты — H_2S и PH_3 .

Реакции горения в килороде:



Реакции при пропускании в воду продуктов горения с кислородом:



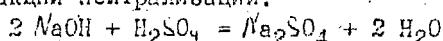
т.о., А — сероводород или фосфин.

2. Число молей газа: $0,056/22,4 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ (моль)

Число молей щелочи: $0,1 \cdot 0,05 = 5 \cdot 10^{-3}$ (моль)

Соотношение количества кислоты и щелочи 1:2

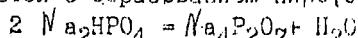
Реакции нейтрализации:



HPO_4^{2-} — очень слабая кислота, поэтому раствор гидрофосфата натрия имеет почти нейтральную (слабощелочную) реакцию.

Массовая доля натрия в сульфите $46/142=0,324$, в гидрофосфате $46/142=0,324$, т.о. Б — сульфат или гидрофосфат натрия.

3. При нагревании до 600 К Na_2SO_4 устойчив, а Na_2HPO_4 разлагается с образованием пирофосфата натрия:



Массовая доля натрия в пирофосфате: $92/266 \approx 0,346$.

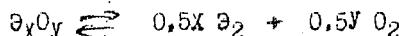
т.о., при условии б) решение единственное: А — PH_3 ; Б — Na_2HPO_4 ; В — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Решение задачи № 5.

1) При постоянном давлении объемы газа прямо пропорциональны его абсолютной температуре, тогда объем газовой смеси при 273 К составит: $13,486 \text{ л} \cdot 273 \text{ К} / 373 \text{ К} = 9,853 \text{ л}$.

Объем исходного газа при н.у. составит: $9,853 \text{ л} : 4,4 = 2,24 \text{ л}$. Это соответствует $2,24 / 22,4 = 0,1$ (моль).

2) Разложение оксида в общем виде:



исходное 0,1 моль 0 0

равновесие со степенью разложения α $(0,1 - 0,1\alpha) 0,05 \leq 0,05 \alpha$

Из условия получаем: $\frac{0,1 - 0,1\alpha + 0,05\alpha + 0,05\alpha}{0,1} = 4,4$

Решая относительность, получим: $\alpha = \frac{6,8}{X + Y - 2}$

при $\alpha < 1 \quad (X + Y) > 8,8$

Поскольку валентность кислорода не превышает 2, а другого элемента 7, единственный вариант, имеющий химический смысл: $X = 2$; $Y = 7$

$$\alpha = \frac{6,8}{2 + 7 - 2} = 0,9714$$

Подставляя значения X и Y, получим по уравнению разложения числа молей газов:

$$\Theta_2 O_7 \sim 0,00286 \quad \Theta_2 \sim 0,09714 \quad 3,5 O_2 \sim 0,33999$$

Равновесные объемные доли: $\varphi(\Theta_2 O_7) = 0,00286 / 0,43999 = 0,0065$

$$\varphi(\Theta_2) = 0,09714 / 0,43999 = 0,2208$$

$$\varphi(O_2) = 0,33999 / 0,43999 = 0,7727$$

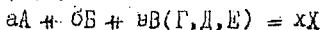
Средняя молярная масса смеси:

$$M_{ср} = 0,0065(2\Theta + 112) + 0,2208 \cdot 2\Theta + 0,7727 \cdot 32 = 2 \cdot 20,80 \\ \Theta_2 O_7 \quad \Theta_2 \quad O_2 \quad 2D(H_2)$$

отсюда $\Theta = 35,37$, тогда $\Theta = C1$, оксид $\sim C1_2 O_7$

Решение задачи № 6

1) По условию задачи вещество Б — сера. Из таблицы видно, что во всех случаях сумма масс реагентов равна массе полученного X, следовательно, уравнение реакции выглядит так:

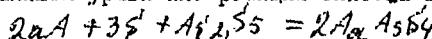


Масса A постоянна, а масса серы убывает в ряду В-Е, при этом на столько же возрастает масса третьего компонента. Значит, сера входит в состав третьего компонента. Исключение составляет простое вещество В.

Тогда Г,Д,Е - это сульфиды. Определим количество серы в их составе: $w(S) = 10,7 \cdot 7,5 = 3,2$ (г), $\chi(S) = 3,2 : 32 = 0,1$ (моль) в веществе Г, аналогично для вещества Д получаем 4,8 г или 0,15 моль серы, для Е 8,0 г или 0,25 моль серы. По соотношению числа молей серы ясно, что это сульфиды вида $B_{X^2}S$, $B_{X^3}S$, $B_{X^5}S$. Для определения атомной массы В находим массовые доли элементов в сульфиде Е: $w(B) = (7,5 \cdot 100\%) : 15,5 = 48,39\%$, $w(S) = 100 - 48,39 = 51,61\%$

$$x^*B = 48,39 / 51,61 \quad x^*S = (48,39 \cdot 160) / 51,61 = 150$$

При X равных 1,2,3,4,5 значения относительных атомных масс В составляют 150, 75, 50, 37,5, 30 соответственно. Условию задачи удовлетворяет только мышьяк (75). Тогда вещество Г-As₂S, Д-As₂S₃, Е-As₂S₅ (следует отметить, что реальная формула Г-As₂S₄). Определим число молей серы, реагирующей с веществами А и В при синтезе X. $\chi(S) = 4,8 : 32 = 0,15$ (моль), при этом $\chi(E) = 15,5 : 310 = 0,05$ (моль). Учитывая эти соотношения, а также аналогию свойств мышьяка и фосфора, запишем уравнение реакции синтеза вещества X:



Продукт реакции - аналог фосфата металла А. Рассчитаем относительную атомную массу А, для чего определим массовые доли компонентов в веществе X:

$$w(A) = (61,2 \cdot 100\%) / 81,5 = 75,1\% \quad w(As_2P_3) = 100 - 75,1 = 24,9\%$$

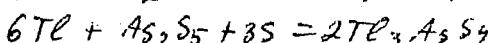
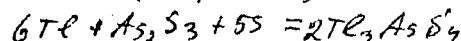
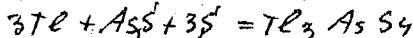
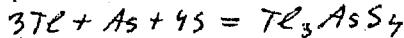
$$w(A) / (75,1 \cdot 32) = 75,1 / 24,9$$

$$w(A) = 75,1 / (75,1 + 128) / 24,9 = 612,3$$

По аналогии с формулой фосфата одновалентного металла относительная атомная масса А будет равна 204,1, что соответствует элементу таллию. Если валентность А больше 1, то получаются нереальные атомные массы.

Искомые вещества: X-Л А-TlB-P₃ В-As Г-As₂S₄
Д-As₂S₃ Е-As₂S₅ ~~Tl₂As₂S₄~~

Уравнения реакций:



XXII Всесоюзная олимпиада по химии 1988 года.
г. Вильнюс

Решения задач.

9 класс

Задача 1.

1. Зная давление и массу выделившегося газа рассчитаем его молярную массу:

$$M_T = \frac{mRT}{PV} = \frac{2,65 \cdot 8,31 \cdot 293}{99,0 \cdot 1,49} = 43,7 \approx 44 \text{ г/моль}$$

Следовательно, выделившийся газ - диоксид углерода CO_2 и одна из солей - карбонат. Количество вещества газа $n_{\text{CO}_2} = 2,65/44 = 0,06 \text{ моль}$

Так как при подкислении фильтрата выделяется еще 0,010 моль CO_2 , то общее количество вещества 0,070 моль. Растворимых карбонатов не много; это, вероятно, карбонат калия. Его масса должна быть равна:

$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 0,070 \cdot 138,2 = 9,67 \text{ г. Массы исходных солей:}$$

$$m_A = 32,5 \cdot 0,20 = 6,5 \text{ г. } m_B = 48,4 \cdot 0,20 = 9,68 \text{ г.}$$

Следовательно, соль Б - карбонат калия. Количество вещества выделившегося CO_2 указывает на то, что в продуктах реакции карбонат-ионов нет.

Осадок, осаждаемый нитратом серебра, указывает на то, что вторая соль хлорид. Остается определить катион. 0,60 моль карбоната содержит 0,12 моль эквивалентов. Значит столько же молей эквивалентов соли А прореагировало. Можно принять, что в результате гидролиза в осадок выпал гидроксид металла В и красный порошок Г является оксидом металла. Если из массы вещества Г вычесть массу кислорода, получим массу металла: $m_{\text{Me}} = 3,19 - 0,12 \cdot 8 = 2,23 \text{ г.}$

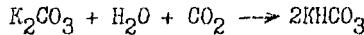
Молярная масса эквивалентов металла: $M \text{ экв.} = \frac{2,23}{0,12} = 18,6 \text{ г/моль.}$

При Me^+	$M_{\text{Me}} = 18,6 \text{ г/моль}$
Me^{2+}	37,2 - " -
Me^{3+}	55,8 - " -
Me^{4+}	74,4 - " -
Me^{5+}	93 - " -

Учитывая условия задачи, из найденных молярных масс следует выбрать значение 55,8 г/моль, что соответствует железу.

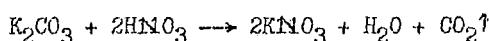
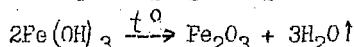
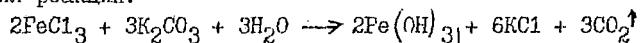
Таким образом, соединение А - FeCl_3 и Б - K_2CO_3 .

2. При достаточном избытке K_2CO_3 и интенсивном перемешивании CO_2 не выделяется, т.к. образуется гидрокарбонат калия $KHCO_3$:



3. В первом варианте также имеется избыток K_2CO_3 , но он добавляется после окончания реакции, когда CO_2 уже выделился из раствора. Если раствор K_2CO_3 добавить быстро и без перемешивания, часть CO_2 превратится в $KHCO_3$ и объем выделившегося газа будет меньше.

4. Уравнения реакций:



Задача 2.

1. Рассчитаем значения молярной массы.

$$PV = \frac{m}{M}RT; PM = \rho RT; M = \frac{\rho RT}{P}$$

Опыт 1

P, атм.	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
M, г/моль	47,52	48,19	48,88	49,61	50,30

Опыт 2

P, атм.	1	5	10	25	50	100
M, г/моль	49,61	75,90	79,10	83,70	86,00	87,90

Строим графики зависимости.

2. Экстраполацией прямой графика опыта 1 к нулевому давлению находим значение молярной массы $M = 46,1$. При повышении давления газ димеризуется и M стремится к $M = 92$ /график опыта 2/.

3. Вещество один – диоксид азота, вещество два – муравьиная кислота.

4. Димеризация диоксида азота происходит за счет образования ковалентной связи $N - N$, благодаря наличию в молекуле мономера неспаренного электрона. Димеризация муравьиной кислоты происходит за счет водородной связи.

Задача 3.

1. Максимальная степень превращения азото-водородной смеси соответствует равновесному состоянию. Однако приближение к равновесию сопряжено с замедлением прямой реакции из-за уменьшения концентрации исходных веществ. Следовательно, уменьшается производительность колонны синтеза, что отрицательно отражается на экономических показателях производства.

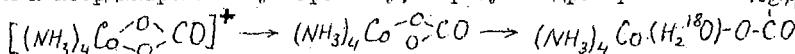
2. В зависимости от способов получения и очистки исходных газов азото-водородная смесь содержит большую или меньшую долю примеси инертных газов и метана. Примесь постепенно накапливается в реакционной среде, что приводит к снижению концентрации /парциального давления/ реагирующих газов и, следовательно, равновесного выхода аммиака. Чтобы сохранить производительность колонн синтеза, нужно все время восстанавливать исходную концентрацию /парциальное давление/ азота и водорода. Это достигается либо увеличением общего давления в колонне синтеза, либо поддерживанием постоянного состава азото-водородной смеси. С точки зрения техники и экономики второй путь эффективнее.

3. Увеличение времени контактирования приводит к тому, что часть аммиачно-воздушной смеси не успевает пройти катализатор, воспламеняется и аммиак сгорает до азота. Избыточное ускорение газового потока приводит к проскоку через катализатор части аммиака и взаимодействию его с монооксидом азота. При этом также образуется азот. Однако, на малые потери идут сознательно, поскольку они экономический перекрываются увеличением производительности контактного аппарата.

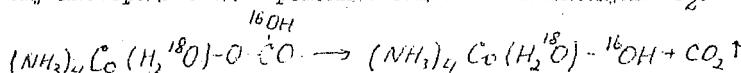
Задача 4.

1. Такое распределение означает, что одна молекула воды попадает в комплексный катион из растворителя, а другая включает кислород, находившийся в составе комплекса.

2. Первая стадия: одна из координационных связей бидентатного лиганда CO_3^{2-} с кобальтом рвется и это координационное место замещается молекулой воды. При этом в кислой среде протон присоединяется к координированному карбонату, образуя гидрокарбонат: ${}^{16}\text{OH}$

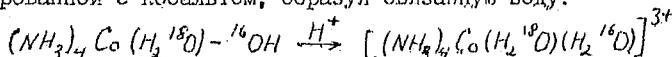


Вторая стадия: протон из гидрокарбоната переходит к другому атому кислорода с одновременным отщеплением молекулы CO_2 :



- 4 -

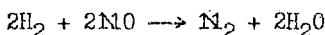
Третья стадия: еще один протон присоединяется к OH-группе, координированной с кобальтом, образуя связывающую воду:



3. Быстрый обмен лигандов в системе отсутствует, т.к. в противном случае в избытке $H_2^{18}O$ практически вся связанный водой имела бы изотопный состав $H_2^{18}O$.

Задача 5.

1. Суммируя уравнения схем получаем стехиометрическое уравнение:



2. Для вывода кинетического уравнения можно предложить несколько путей, например: $\frac{d[N_2]}{dt} = V = k_p \cdot P_{NO}^n \cdot P_{H_2}^m$

a/ $V \sim P_{NO}^n$ при $P_{H_2} = \text{const}$; $V_1/V_2 \sim (P_1/P_2)^n_{NO}$

b/ $V \sim P_{H_2}^m$ при $P_{NO} = \text{const}$; $V_1/V_2 \sim (P_1/P_2)^m_{H_2}$

c/ $\lg V = \lg k_p + n \lg P_{NO} + m \lg P_{H_2}$; решаем систему уравнений.

b/ $\lg V = n \lg P_{NO} + \text{const}$ при $P_{H_2} = \text{const}$ } графически по тан-

$\lg V = m \lg P_{H_2} + \text{const}$ при $P_{NO} = \text{const}$ } генсу угла наклона

Отсюда находим: $n = 2$; $m = 1$; $V = k_p \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{H_2}$.

3. $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NOH_2]}{[NO][H_2]} ; [NOH_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [NO][H_2]$

$$\frac{d[NOH_2]}{dt} = k_2 [NOH_2][H_2] - k_3 [NH_2][NO] = 0 ;$$

$$[NH_2] = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_3 \cdot k_{-1}} [H_2]^2$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_3 [NH_2][NO] = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1}} [NO][H_2]^2 ;$$

$$V = k_p [NO][H_2]^2 ; \text{ схема 1 не согласуется.}$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_4 [NO_2][NO] = \frac{k_1 \cdot k_4}{k_{-1}} [NO]^2 [H_2]; V = k_p [NO]^2 [H_2];$$

схема два согласуется.

4. Подставив в кинетическое уравнение данные таблицы и усреднив, получим: $k_p = 1,91 \cdot 10^{-5}$ кПа $^{-2} \cdot$ с $^{-2}$.

5. Максимальная начальная скорость будет при $P_{NO} = 66$ кПа и $P_{H_2} = 33$ кПа; $V = 1,91 \cdot 10^{-5} \cdot 66^2 \cdot 33 = 2,75$ кПа·с $^{-1}$.

Задача 6.

1. При окислении никеля количество атомов кислорода в решетке увеличивается, а количество атомов никеля остается неизменным. При этом возникают катионные вакансы и появляется электрическая проводимость дырочного /p/-типа.

2. Электрическая проводимость пропорциональна количеству вакансий, т.е. количеству ионов Mi^{3+} в решетке. Для записанной в условии реакции можно написать выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{[Ni^{3+}]^4 [O_2^-]^2}{[Ni^{2+}]^4 [O_2]}, \text{ где } [O_2^-] = \frac{1}{2} [Ni^{3+}].$$

В этом выражении все концентрации, кроме концентраций Ni^{3+} и O_2^- можно считать постоянными. Если меняется давление O_2 /или его концентрация/, то для концентрации Ni^{3+} имеем:

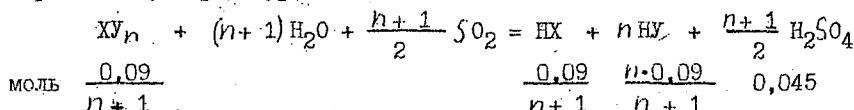
$$[Ni^{3+}] = \sqrt[6]{K \cdot \text{const} \cdot O_2} \sim \sqrt[6]{P_{O_2}},$$

т.е. концентрация вакансий и, следовательно, электрическая проводимость пропорциональна корню шестой степени от давления кислорода.

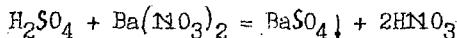
Задача 7.

1. Состав исходного соединения можно представить в виде XU_n , где X и U - галогены, n - число атомов галогена U, которое зависит от степени окисления X. Оно может быть равно +1, +3, +5, +7.

2. При растворении XU_n в воде происходит его гидролиз, а при последующем пропускании S_0_2 - окисление S_0_2 одним из продуктов гидролиза. Суммарное уравнение:



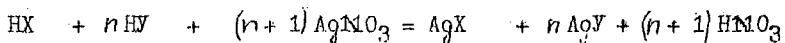
3. При добавлении нитрата бария выпадает осадок сульфата бария /сульфит бария в кислой среде не выпадает/:



Число молей $BaSO_4$ и, соответственно, H_2SO_4 равно
 $10,5 : 233 = 0,045$ (моль)

Это позволяет найти число молей всех веществ, участвующих в реакции /см. таблицу выше/.

4. При добавлении $AgNO_3$ протекает реакция:



$$\text{моль } \frac{0,09}{n+1} \quad \frac{n}{n+1} 0,09 \quad 0,09$$

5. По разности масс галогенидов серебра и исходного соединения найдем расход серебра: $15,0\text{г} - 5,2\text{г} = 9,8\text{г} \sim 0,09$ моль.

Если бы галоген Y был фтор, то серебра расходовалось меньше, чем 0,09 моль, т.к. AgF растворим. Следовательно фтор в соединении отсутствует.

6. По навеске и числу молей XU_n найдем его молярную массу:

$$M = \frac{5,2/n+1}{0,09} = 58/n + 1/$$

7. Перебором значений n и молярных масс межгалогенных соединений найдем возможный состав XU_n :

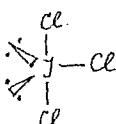
а/ $n = 1$, $M(XU_1) = 116$ г/моль. Это значение в пределах точности эксперимента соответствует $M(BrCl) = 115,5$ г/моль.

б/ $n = 3$, $M(XU_3) = 232$ г/моль. В пределах точности эксперимента соответствует $M(Cl_3) = 233,5$ г/моль

в/ $n = 5$, $n = 7$ – межгалоидных соединений с соответствующими молярными массами не существует.

8. Строение молекулы $BrCl$ очевидно – это линейная молекула.

Строение молекулы Cl_3 :



Задача 8.

1. Число атомов кислорода в ионе можно определить расчетом:

$$6 \cdot 6 - \frac{6 \cdot 4}{2} = 5 = 9 \text{ или используя рисунок, например:}$$



● — атом кислорода.

Общая формула иона $[Mg_6O_{19}]^{k-}$ или $[V_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$

Общая формула соли $[H(OH)_y]_{2+x}[V_xW_{6-x}O_{19}]_{3-y}(n+\ell)H_2O$

При температуре 460°C может выделиться $\frac{2y+xy}{2}$ моль H_2O из катиона. Тогда:

$$(y+0,5xy) : n : \ell = (16, 22-15, 20) : (15, 20-11, 15) : 11, 15 = 1:4:11.$$

Отсюда состав соли:

$[H(OH)_y]_{2+x}[V_xW_{6-x}O_{19}]_{3-y} \cdot (4y+2xy)H_2O \cdot (11y+5,5xy)H_2O$.

$M_{\text{соли}} = 4668-234x-1142y+285xy$. При 460°C теряется масса воды:

$$m = (y+0,5xy) \cdot 18 = 18y+9xy, \text{ что составляет } (16, 22-15, 20) = 1,02\%.$$

$$\text{Отсюда } \frac{18y+9xy}{4668-234x-1142y+285xy} = \frac{1,02}{100}; x+12,42y+2,55xy = 19,95$$

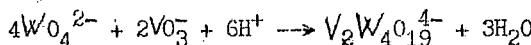
$$y = \frac{19,95 - x}{2,55x+12,42}. \text{ Составляем таблицу значений } x \text{ и } y:$$

x	1	2	3	4	5
y	1.27	1.02	0.84	0.72	0.59

Отсюда следует, что $x=2$ и $y=1$.

Состав иона: $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$; состав соли: $(HOOH)_2V_2W_4O_{19} \cdot 15H_2O$.

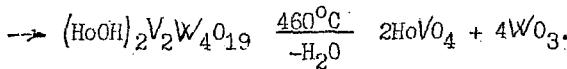
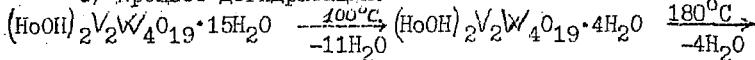
2. а) Образование иона:



Образование соли:



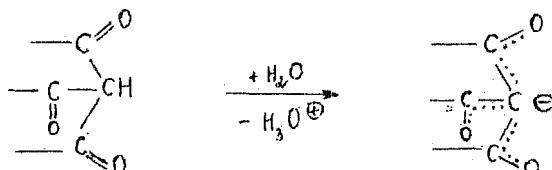
б) Процесс дегидратации:



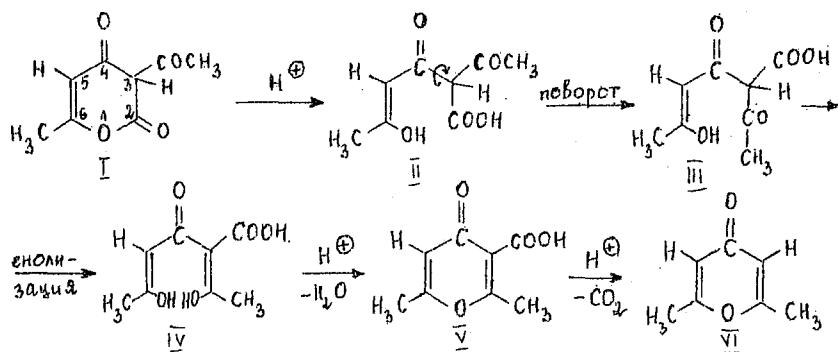
10 класс

Задача I.

Раствор дегидроацетовой кислоты в воде имеет кислую реакцию. Это происходит потому, что водород при атоме углерода в положении 3 соседствует с тремя карбонильными группами, за счет их электроноакцепторных свойств становится кислым и диссоциирует:

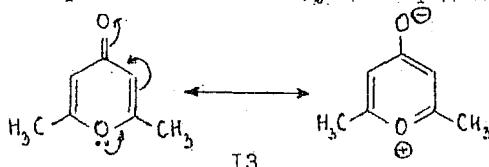


Учитывая то, что при превращении этой кислоты в диметилпирон отщепляется только CO_2 , механизм протекающих процессов следует представить следующим образом:

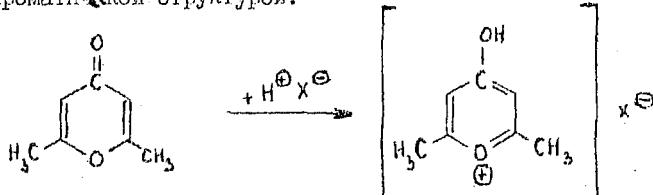


В кислой среде разрывается связь O(I) – C(2) в соединении (I) с образованием продукта (II). Затем в результате вращения вокруг связи C(4) – C(3) образуется интермедиат (III), который превращается в енол (IV). Дегидратация (IV) приводит к образованию гетероциклического соединения (V), которое способно декарбоксилироваться в кислой среде с образованием соединения (VI).

Диметилпирон описывается следующими предельными структурами:



имеет частично ароматический характер, причем карбонильная группа, участвуя в ароматическом сопряжении, теряет способность вступать в реакции с нуклеофилами (гидразины). При реакции диметилпириона с кислотами образуются соли диметилпирилия, они устойчивы с фиксированной ароматической структурой.



Задача 2.

1. Формула III: C_xO_y $50/12,01 : 50/16,00 = x:y$

Простейшая формула $(C_4O_3)_n$, молекулярная масса – $96 \cdot n$.

2. Молекулярная масса II равна:

$$M_{II} = (96 + 96 \cdot 0,1875) \cdot n = (96 + 18) \cdot n = 114 \cdot n$$

3. III получается из II путем присоединения воды.

4. III + $H_2O = II$

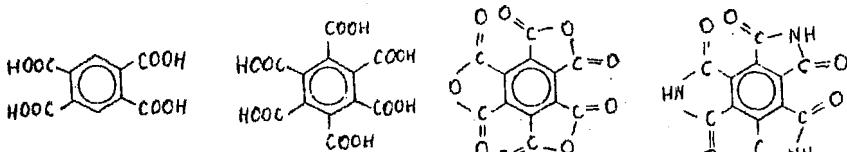
III + $NH_3 = IV$

Поскольку III – антидифид, то IV – имид. Разница в молекулярных массах 3 у.е., это возможно при замене 3 атомов кислорода на 3 имино-группы. Отсюда следует, что в реакцию с III вступает 3 моль NH_3 или 3 моль H_2O . Значит $n = 3$. Тогда $M_{III} = 288$, формула $C_{12}O_9$.

5. Для I :

$$C:H:O = 47,26/12,01 : 2,38/1,01 : 50,36/16,00$$

Простейшая формула $(C_{10}H_6O_8)_m$. Поскольку III – $C_{12}O_9$, то $m = 1$.

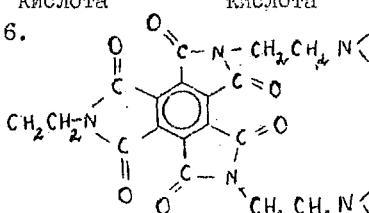


I
пиromеллитовая
кислота

II
мelli-tic acid
кислота

III
антидифид мelli-tic acid
кислоты

IV
имид мelli-tic acid
кислоты



Получается трехмерный полимер, который должен обладать высокой термостойкостью и механической прочностью.

7. Самый простой способ получения меллитовой кислоты — получение ее из глии электрохимическим окислением.

Задача 3.

A — метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 .

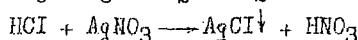
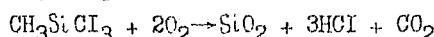
Б - карбид кремния Si_3C (молекулярная масса Б = 149,5-3•36,5=405). Это не кальций, т.к. металлы не могут образоваться с выделением хлороводорода, следовательно, Б не является простым веществом.

В – хлороводород (образуется 3 моль на 1 моль соединения А).

Γ - хлорид серебра.

Д - оксид кремния. Молекулярная масса Д: $I_29 \cdot 5 \cdot 4 / 10 = 60$. Разность молекулярных масс Д и Б равна 20. Это свидетельствует, что Д не является двойным оксидом ($20 / 16 = 1,25$), таким образом, Д - оксид, не обладающий основными свойствами: $\exists O_x$. Единственное решение: $\exists = Si$, $x = 2$.

Реакции: $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \longrightarrow \text{SiC} + \text{3HCl}$



Изомеры: CH_3SiCl_3 ; $\text{COCl}_2\text{SiH}_3$; $\text{CHCl}_2\text{SiH}_2\text{Cl}$; $\text{CH}_2\text{ClSiHCl}_2$.

Задача 4.

Условию задачи удовлетворяет следующая схема электролиза:



I II III
катод анод

где HX – растворитель.

3.12 г углерода в C_3H_8 - 19,2%

8-A g X в С₃X₈ - 80,85%

Отсюда: $\Lambda = 19$. Значит, X - фтор.

Образование гексана невозможно, т.к. объемное отношение CO_2 и газа II составляет 1:1.

Получение 8 моль водорода возможно при удалении всех атомов водорода из масляной кислоты (4 моль) и образовании 4 моль водорода в результате электролиза растворителя.

X не может быть сложной группой, т.к. C_3X_3 – газ.

Возможные побочные продукты: гептадиформасляная кислота, ее фторантигид и другие фторопроизводные масляной кислоты.

Задача 5.

1. Формула оксида X: X_1O_m . Тогда и $M_x = m \cdot 16 / 0,6895 - m \cdot 16$
При $n=2$, $m=3$, $M_x=10,81$. При других наборах решений нет.
X – бор.
2. Образовалось $3,481 / 69,62 = 0,05$ моль оксида X (B_2O_3).
3. Выделилось $1,12 / 22,4 = 0,05$ моль газа A.
4. Выделилось $2,702 / 18,01 = 0,15$ моль воды.
5. Газ A – B_2H_6 ; $B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O$
6. Вещество A содержит Na, B, H; а соль B – Na, B, H, O;
B – Na, B, O.
7. Формула B: $34,94 / 22,99 : 16,43 / 10,81 : 48,63 / 16,00 =$
 $= 1,52 : 1,52 : 3,04$. B – $NaBH_4$.
8. Масса A, содержащего 1 моль бора: $3,783 / 0,1 = 37,83$ г
Тогда $37,83 - 10,81 - 22,99 = 4,03$; $4,03 / 4 = 1,008$, это водород.
Вещество A – $NaBH_4$, вещество B – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
9. Уравнения:
- $$4NaBH_4 + 7H_2O + 2HCl = Na_2B_4O_7 + 10H_2^+ + 2NaCl$$
- $$2NaBH_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + B_2H_6 + H_2^+$$

Задача 6.

Исходя из относительных количеств A и H_2 ,ступающих в реакцию, определим эквивалент A: 37,6 г. Это близко к эквиваленту хлора (валентность 1) или никеля (валентность 2) в его соединении с кислородом. Возможный вариант также – оксид олова (IV). Очевидно, B – углекислый газ, дающий с баритовой водой белый осадок карбоната бария.

Следовательно, летучая жидкость – углеродсодержащее соединение хлора, никеля или олова, обладающее высокой летучестью. Судя по методу его получения, оно может также включать в свой состав и кислород.

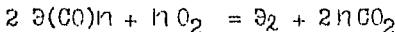
Возможная ошибка при решении задачи – неучет массы воздуха, т.е. архимедовой силы, действующей на тело объемом 1,00 мл в воздухе с плотностью $= 29,273 / (298 \cdot 22400) = 1,186$ кг/м³ при 25°C и равна $1,63 + 1,186 = 2,816$ гт.

О необходимости учета этой силы свидетельствует и отличное от 2-х отношение плавесок жидкости, при сжигании которых образуются один и те же продукты в соотношении 1:2.

Будем искать формулу жидкости в виде $\theta(CO)_n$, где n – некоторое

целое число. Если Э - хлор, выделяющийся после сжигания навески в виде газа, то n может быть равно и 0,5.

Уравнение реакции сжигания жидкости:



для этого случая приводит к следующим соотношениям:

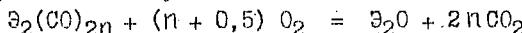
$$x(\text{Э} + 28n) = 2,816 \quad \text{и} \quad (n + 1)x/2 = 0,604 \cdot 273/(298 \cdot 22,4),$$

где x - число миллиграмм-эквивалентов Э.

Однако варианту, когда при окислении жидкости получается Э_2 - газ, соответствует из трех возможных Э только хлор. Подстановка $\text{Э} = 35,5$ в эти уравнения приводит к отрицательным n , что абсурдно.

Другой вариант соответствует твердому веществу А - оксиду.

Тогда уравнения следует записать в виде:



$$x(\text{Э} + 28n) = 2,816 \quad \text{и} \quad (n + 0,5) \cdot 0,5x = 0,604 \cdot 273/(298 \cdot 22,4)$$

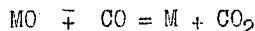
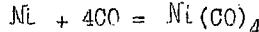
Отсюда получаем: $\text{Э} + 28,5 = 29n$.

Подстановка возможных значений Э, равных 29,5 (никель, А - оксид никеля NiO) и (олово, А - оксид олова SnO_2) приводят к $n = 2$ и формулам для летучей жидкости: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Sn}(\text{CO})_8$.

Октакарбонила олова не существует, поэтому единственный вариант, подходящий под условия задачи - тетракарбонил никеля. Смесь, из которой получается летучий тетракарбонил, должна содержать либо металлический никель в смеси с веществом - источником второго, не-конденсируемого летучего продукта, например, CO_2 , либо один из оксидов никеля в смеси с инертным веществом. В этом случае газовая смесь также содержала бы смесь паров тетракарбонила никеля и CO_2 .

Ответ: смесь никеля и некоторого оксида (металла) либо смесь оксида никеля с инертной примесью.

Уравнения реакций:

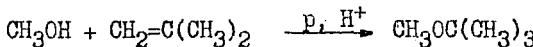


Задача 7.

$$\text{C:H:O} = 68,18/12 : 13,64/1 : 18,18/16 = 5 : 12 : 1. \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}.$$

Молекулярная масса добавки - $2 \cdot 44 = 88$.

Тот факт, что образуется только два хлорпроизводных при монохлорировании, указывает на наличие в молекуле только двух типов групп со связью C-H. Это может быть метильный и трет.-бутильный радикалы. Добавка - метил-трет.-бутиловый эфир.



При детонации образуются свободные радикалы ($R\cdot$), поскольку это цепной радикальный процесс. Антидетонационные добавки в жестких условиях работы двигателя также образуют свободные радикалы, которые прерывают цепь: $R\cdot + R'\cdot \longrightarrow R:R'$

Задача 8.

Судя по отношению Δ и B к бромной воде и раствору $KMnO_4$, они являются производными ароматического углеводорода.

Способность к реакции с I экв. щелочи означает скорее всего наличие кислотной функции SO_3H , производных от этой функции или функции.

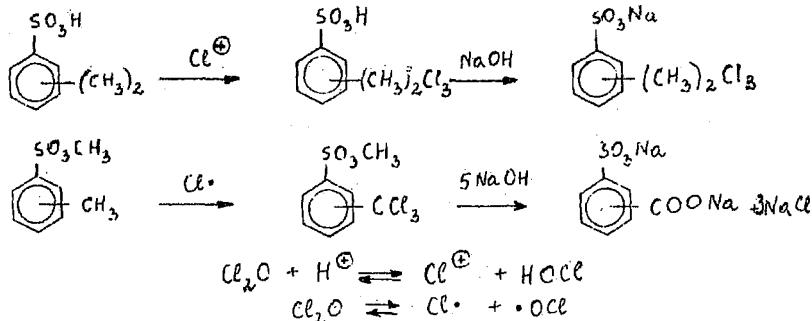
Продукты В и Г, очевидно, хлорпроизводные от А и Б.

Чувствительность скорости реакции к свету и иоду - свидетельства радикального характера реакции замещения. Радикальное замещение возможно для алкилпроизводных ароматических углеводородов. Тот факт, что замещаются лишь 3 атома водорода свидетельствует о том, что с ароматическим кольцом связана лишь одна метильная группа. Вторая может входить в состав SO_3CH_3 .

Другая возможность замещения атомов водорода - электрофильное замещение. Этот процесс должен идти при отсутствии радикалов, но присутствии сильных электрофилов. Такие частицы могут получаться при протонировании Cl_2O сильной кислотой, например, группой SO_3H . С этим согласуется и число атомов хлора, входящих в ядро - это возможно, когда группа SO_3H свободна, а в ядре присутствуют еще два заместителя CH_3 .

Действительно, если Г - трихлорметильное производное, оно способно реагировать с 5 моль щелочи (гидролиз до карбоксильной группы).

Относительное расположение заместителей в кольце может быть различным:



Заказ 75

бесплатно

тираж 352 экз.

Ротапринтный участок Ученого методического совета при МИ СССР
г.Москва, 119034, Смоленский б., 4.