Задания отборочного тура олимпиады «Ломоносов» по химии с решениями
10 – 11 классы

Задание 1 (8 баллов)

1.1. В четырех пробирках находятся водные растворы гидроксида натрия, бромида натрия, хлоруксусной и соляной кислот. Как с помощью одного реактива различить эти вещества? Напишите уравнения протекающих реакций, кратко опишите наблюдаемые явления.

Решение. Реактив – раствор нитрата серебра.

1) $2NaOH + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3$

Выпадает коричнево-бурый осадок оксида серебра.

2) $NaBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + NaNO_3$

Выпадает светло-желтый творожистый осадок бромида серебра.

3) $CH_2Cl–COOH + AgNO_3 \rightarrow$ реакция не происходит

Видимых изменений нет.

4) $HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$

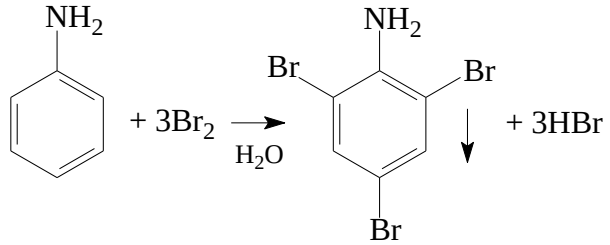
Выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра.

Ответ: $AgNO_3$.

1.2. В четырех пробирках находятся водные растворы фторида натрия, анилина, муравьиной и иодоводородной кислот. Как с помощью одного реактива различить эти вещества? Напишите уравнения протекающих реакций, кратко опишите наблюдаемые явления.

Решение. Реактив – бромная вода.

1) $NaF + Br_2(р\text{-}р) \rightarrow$ реакция не происходит, видимых изменений нет.

2) 

Выпадает белый хлопьевидный осадок 2,4,6-триброманилина.

3) $HCOOH + Br_2(р\text{-}р) \rightarrow CO_2\uparrow + 2HBr$

Бромная вода обесцвечивается, выделяются пузырьки газа.

4) $2HI + Br_2(р\text{-}р) \rightarrow I_2\downarrow + 2HBr$

Раствор темнеет из-за выделения иода.

Ответ: бромная вода.

1.3. В четырех пробирках находятся водные растворы хлорида калия, бромида натрия, гидроксида калия и уксусной кислоты. Как с помощью одного реактива различить эти вещества? Напишите уравнения протекающих реакций, кратко опишите наблюдаемые явления.

Решение. Реактив – раствор нитрата серебра.

1) $KCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + KNO_3$

Выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра.

2) $NaBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + NaNO_3$

Выпадает светло-желтый творожистый осадок бромида серебра.

3) $2KOH + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2KNO_3$

Выпадает коричнево-бурый осадок оксида серебра

4) $CH_3COOH + AgNO_3 \rightarrow$ реакция не происходит, видимых изменений нет.

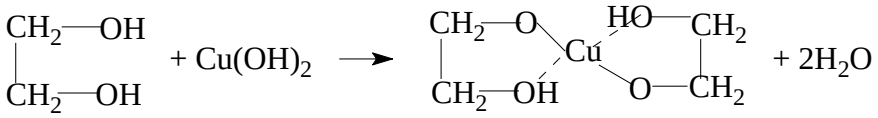
Ответ: $AgNO_3$.

1.4. В четырех пробирках находятся водные растворы уксусной кислоты, этиленгликоля, уксусного альдегида и бромида натрия. Как с помощью одного реактива различить эти вещества? Напишите уравнения протекающих реакций, кратко опишите наблюдаемые явления.

Решение. Реактив – свежеосажденный гидроксид меди(II).

1) $2CH_3COOH + Cu(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Cu + 2H_2O$

Осадок растворяется и образуется голубой раствор.

2) 

Осадок растворяется и образуется ярко-синий раствор.

3) $CH_3CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CH_3COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$

Образуется коричнево-красный осадок.

4) $NaBr + Cu(OH)_2 \rightarrow$ реакция не происходит, видимых изменений нет.

Ответ: свежеосажденный $Cu(OH)_2$.

Задача 2 (8 баллов)

2.1. Напишите электронные конфигурации атома Fe и иона Fe^{3+} в основном состоянии. Определите магнитные свойства этого иона (является ли он диамагнитным или парамагнитным). Приведите пример иона переходного металла с отличными от Fe^{3+} магнитными свойствами.

Решение. Магнитные свойства частиц зависят от наличия неспаренных электронов. Частица, обладающая неспаренными электронами, парамагнитна. Если все электроны спарены, частица диамагнитна. Конфигурации атома и иона:

Fe [Ar]$3d^6 4s^2$

Fe^{3+} [Ar]$3d^5$ – 5 неспаренных электронов, парамагнитный ион.

Пример иона, обладающего диамагнитными свойствами:

Cu^+ [Ar]$3d^{10}$ – все электроны спарены, диамагнитный ион (такую же конфигурацию [Ar]$3d^{10}$ имеет ион Zn^{2+}).

2.2. Напишите электронные конфигурации атома Cu и иона Cu^{2+} в основном состоянии. Определите магнитные свойства этого иона (является ли он диамагнитным или парамагнитным). Приведите пример иона переходного металла с отличными от Cu^{2+} магнитными свойствами.

Решение. Магнитные свойства частиц зависят от наличия неспаренных электронов. Частица, обладающая неспаренными электронами, парамагнитна. Если все электроны спарены, частица диамагнитна. Конфигурации атома и иона:

Cu [Ar]$3d^{10} 4s^1$

Cu^{2+} [Ar]$3d^9$ – 1 неспаренный электрон, парамагнитный ион.

Пример иона, обладающего диамагнитными свойствами:

Cu^+ [Ar]$3d^{10}$ – все электроны спарены, диамагнитный ион (такую же конфигурацию [Ar]$3d^{10}$ имеет ион Zn^{2+}).

2.3. Напишите электронные конфигурации атома V и иона V^{3+} в основном состоянии. Определите магнитные свойства этого иона (является ли он диамагнитным или парамагнитным). Приведите пример иона переходного металла с отличными от V^{3+} магнитными свойствами.

Решение. Магнитные свойства частиц зависят от наличия неспаренных электронов. Частица, обладающая неспаренными электронами, парамагнитна. Если все электроны спарены, частица диамагнитна. Конфигурации атома и иона:

V [Ar]$3d^3 4s^2$

V^{3+} [Ar]$3d^2$ – 2 неспаренных электрона, парамагнитный ион.

Пример иона, обладающего диамагнитными свойствами:

Cu^+ [Ar]$3d^{10}$ – все электроны спарены, диамагнитный ион (такую же конфигурацию [Ar]$3d^{10}$ имеет ион Zn^{2+}).

2.4. Напишите электронные конфигурации атома Cr и иона Cr^{3+} в основном состоянии. Определите магнитные свойства этого иона (является ли он диамагнитным или парамагнитным). Приведите пример иона переходного металла с отличными от Cr^{3+} магнитными свойствами.

Решение. Магнитные свойства частиц зависят от наличия неспаренных электронов. Частица, обладающая неспаренными электронами, парамагнитна. Если все электроны спарены, частица диамагнитна. Конфигурации атома и иона:

Cr [Ar]$3d^5 4s^1$

Cr^{3+} [Ar]$3d^3$ – 3 неспаренных электрона, парамагнитный ион.

Пример иона, обладающего диамагнитными свойствами:

Cu^+ [Ar]$3d^{10}$ – все электроны спарены, диамагнитный ион (такую же конфигурацию [Ar]$3d^{10}$ имеет ион Zn^{2+}).

Задача 3 (12 баллов)

3.1. Запасы газовых гидратов, нестехиометрических твердых соединений, образованных углеводородами и водой при низких температурах, обнаруживаемые на океанском дне и в областях вечной мерзлоты, рассматриваются как перспективные природные ресурсы. Установите состав подобного соединения **A**·$x$$H_2O$, если при разложении 2.86 г гидрата при температуре 7 ºC и нормальном атмосферном давлении можно получить 543 мл газа **A** с плотностью по воздуху 0.552.

Решение. Определим молярную массу **A** по данным о его плотности по воздуху:

$$M(\mathbf{A}) = D_{\text{возд.}} \cdot M(\text{возд.}) = 0.552 \cdot 29 = 16 \text{ г/моль.}$$

По условию, **A** – углеводород, следовательно, это метан CH_4. В результате разложения гидрата метана выделяется

$$\nu(CH_4) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.543}{8.314 \cdot 280} = 0.024 \text{ моль.}$$

На воду приходится

$$m(H_2O) = 2.86 - 0.024 \cdot 16 = 2.48 \text{ г,}$$

$$\nu(H_2O) = 0.138 \text{ моль.}$$

Тогда

$$x = 0.138 / 0.024 = 5.75.$$

Ответ: $CH_4 \cdot 5.75\, H_2O$.

3.2. Запасы газовых гидратов, нестехиометрических твердых соединений, образованных углеводородами и водой при низких температурах, обнаруживаемые на океанском дне и в областях вечной мерзлоты, рассматриваются как перспективные природные ресурсы. Установите состав подобного соединения **Z**·$x$$H_2O$, если при разложении 4.05 г гидрата при температуре 12 ºC и нормальном атмосферном давлении можно получить 570 мл газа **Z** с плотностью по гелию 7.5.

Решение. Определим молярную массу **Z** по данным о его плотности по гелию:

$$M(\mathbf{Z}) = D_{He} \cdot M(He) = 7.5 \cdot 4 = 30 \text{ г/моль}.$$

По условию, **Z** – углеводород, следовательно, это этан C_2H_6. В результате разложения гидрата выделяется этана

$$\nu(CH_4) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.570}{8.314 \cdot 285} = 0.024 \text{ моль}.$$

На воду приходится

$$m(H_2O) = 4.05 - 0.024 \cdot 30 = 3.33 \text{ г},$$

$$\nu(H_2O) = 0.185 \text{ моль}.$$

Тогда

$$x = 0.185 / 0.024 = 7.7.$$

Ответ: $C_2H_6 \cdot 7.7\, H_2O$.

3.3. Многие газы, в том числе инертные, при пониженных температурах способны образовывать с водой клатраты – твердые нестехиометрические соединения включения, в которых газ удерживается в полостях кристаллической решетки льда. Установите состав **A**·$x$$H_2O$, если при разложении 3.62 г этого клатрата при температуре 11 ºС и нормальном атмосферном давлении выделяется 330 мл газа **A** с плотностью по воздуху 4.52.

Решение. Определим молярную массу **A** по данным о его плотности по воздуху:

$$M(\mathbf{A}) = D_{возд.} \cdot M(возд.) = 4.52 \cdot 29 = 131 \text{ г/моль}.$$

Значит, **A** – инертный газ ксенон Xe. В результате разложения клатрата выделяется ксенона

$$\nu(Xe) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.330}{8.314 \cdot 284} = 0.014 \text{ моль}.$$

Тогда на воду приходится

$$m(H_2O) = 3.62 - 0.014 \cdot 131 = 1.79 \text{ г},$$

$$\nu(H_2O) = 0.099 \text{ моль}.$$

Тогда

$$x = 0.099 / 0.014 = 7.1.$$

Ответ: $Xe \cdot 7.1\, H_2O$.

3.4. Многие газы, в том числе инертные, при пониженных температурах способны образовывать с водой клатраты – твердые нестехиометрические соединения включения, в которых газ удерживается в полостях кристаллической решетки льда. Установите состав **Z**·$x$$H_2O$, если при разложении 1.63 г этого клатрата при температуре 8 ºС и нормальном атмосферном давлении выделяется 200 мл газа **Z** с плотностью по воздуху 1.379.

Решение. Определим молярную массу **Z** через данные о его плотности по воздуху:

$$M(\mathbf{Z}) = D_{возд.} \cdot M(возд.) = 1.379 \cdot 29 \text{ г/моль} = 40.0 \text{ г/моль}.$$

Значит, **Z** – инертный газ аргон Ar. В результате разложения клатрата выделяется аргона

$$\nu(Ar) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.200}{8.314 \cdot 281} = 8.67 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Тогда на воду приходится

$$m(H_2O) = 1.63 - 8.67 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 1.283 \text{ г или}$$

$$\nu(H_2O) = 0.0713 \text{ моль}.$$

Тогда

$$x = 0.0713 / 8.67 \cdot 10^{-3} = 8.22.$$

Ответ: Ar ·8.22 H_2O.

Задание 4 (12 баллов)

4.1. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим превращениям (все вещества **X** содержат хром, вещества **Y** содержат марганец). Укажите условия проведения реакций **1** и **5.**

$$\mathbf{X_2} \xleftarrow[t]{KOH(тв.)} \mathbf{X_1} \xleftarrow[t]{Cr} O_2 \xleftarrow{} MnO_2 \xrightarrow[t]{KOH(тв.),\ O_2} \mathbf{Y_1} \xrightarrow{} KMnO_4 \xrightarrow[t]{C_6H_5CH_3,\ H_2SO_4} \mathbf{Y_2}$$

3 **2** **1** **4** **5** **6**

Решение.

1) $4MnO_2 \xrightarrow{t} 2Mn_2O_3 + O_2\uparrow$

(или $2MnO_2 + 2H_2SO_4(конц) \xrightarrow{t} 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$)

2) $4Cr + 3O_2 \xrightarrow{t} 2Cr_2O_3$

3) $Cr_2O_3 + 2KOH(тв) \xrightarrow{t} 2KCrO_2 + H_2O$

4) $2MnO_2 + 4KOH + O_2 \xrightarrow{t} 2K_2MnO_4 + 2H_2O$

5) $K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow KMnO_4 + 2KCl$

$\lightning$

(другие варианты: $2K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + H_2\uparrow + 2KOH$

$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$

$3K_2MnO_4 + 2CO_2 \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2CO_3$)

6) $6KMnO_4 + 5C_6H_5CH_3 + 9H_2SO_4 \xrightarrow{t} 6MnSO_4 + 5C_6H_5COOH + 3K_2SO_4 + 14H_2O$

Ответ: $\mathbf{X_1}$ – Cr_2O_3, $\mathbf{X_2}$ – $KCrO_2$, $\mathbf{Y_1}$ – K_2MnO_4, $\mathbf{Y_2}$ – $MnSO_4$.

4.2. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим превращениям (все вещества **X** содержат бром, вещества **Y** содержат железо). Укажите условия проведения реакций **2** и **5**.

$$\mathbf{X_2} \xleftarrow[\mathbf{3}]{CH_2{=}CHCOOH} HBr \xleftarrow[\mathbf{2}]{} \mathbf{X_1} \xleftarrow[\mathbf{1}]{KBrO_3,\ KOH,\ t} Fe(OH)_3 \xrightarrow[\mathbf{4}]{HCl(р\text{-}р)} \mathbf{Y_1} \xrightarrow[\mathbf{5}]{} FeCl_2 \xrightarrow[\mathbf{6}]{KOH(р\text{-}р,хол.),\ O_2} \mathbf{Y_2}$$

Решение.

1) $2Fe(OH)_3 + KBrO_3 + 4KOH \xrightarrow{t} 2K_2FeO_4 + KBr + 5H_2O$

2) $KBr + H_3PO_4(конц) \xrightarrow{t} HBr + KH_2PO_4$

3) $CH_2{=}CHCOOH + HBr \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2COOH$

4) $Fe(OH)_3 + 3HCl(р\text{-}р) \longrightarrow FeCl_3 + 3H_2O$

5) $2FeCl_3 + H_2S \longrightarrow 2FeCl_2 + S\downarrow + 2HCl$

(другие варианты: $2FeCl_3 + Fe \longrightarrow 3FeCl_2$

$2FeCl_3 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2FeCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$)

6) $4FeCl_2 + O_2 + 8KOH + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 8KCl$

Ответ: $\mathbf{X_1}$ – KBr, $\mathbf{X_2}$ – CH_2BrCH_2COOH, $\mathbf{Y_1}$ – $FeCl_3$, $\mathbf{Y_2}$ – $Fe(OH)_3$.

4.3. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим превращениям (все вещества **X** содержат азот, вещества **Y** содержат медь). Укажите условия проведения реакций **3** и **6**.

$$NO \xleftarrow[\mathbf{3}]{} \mathbf{X_2} \xleftarrow[\mathbf{2}]{t} \mathbf{X_1} \xleftarrow[\mathbf{1}]{K_2S(р\text{-}р),\ t} Cu(NO_3)_2 \xrightarrow[\mathbf{4}]{t} \mathbf{Y_1} \xrightarrow[\mathbf{5}]{C_2H_5OH,\ t} \mathbf{Y_2} \xrightarrow[\mathbf{6}]{} CuSO_4$$

Решение.

1) $Cu(NO_3)_2 + K_2S \longrightarrow CuS\downarrow + 2KNO_3$

2) $2KNO_3 \xrightarrow{t} 2KNO_2 + O_2\uparrow$

3) $2KI + 2KNO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + 2NO\uparrow + 2K_2SO_4 + 2H_2O$

4) $2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2CuO + 4NO_2 + O_2$

5) $CuO + C_2H_5OH \xrightarrow{t} CH_3CHO + Cu + H_2O$

6) $Cu + 2H_2SO_4(конц) \xrightarrow{t} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

Ответ: $\mathbf{X_1}$ – KNO_3, $\mathbf{X_2}$ – KNO_2, $\mathbf{Y_1}$ – CuO, $\mathbf{Y_2}$ – Cu.

4.4. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим превращениям (все вещества **X** содержат азот, вещества **Y** содержат хром). Укажите условия проведения реакций **3** и **5**.

$$NH_4Cl \xleftarrow[\mathbf{3}]{} \mathbf{X_2} \xleftarrow[\mathbf{2}]{Mg,\ t} \mathbf{X_1} \xleftarrow[\mathbf{1}]{t} (NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow[\mathbf{4}]{C_2H_5OH,\ H_2SO_4,\ t} \mathbf{Y_1} \xrightarrow[\mathbf{5}]{} K[Cr(OH)_4] \xrightarrow[\mathbf{6}]{NH_4Cl(р\text{-}р)} \mathbf{Y_2}$$

Решение.

1) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$

2) $N_2 + 3Mg \xrightarrow{t} Mg_3N_2$

3) $Mg_3N_2 + 8HCl \rightarrow 3MgCl_2 + 2NH_4Cl$

4) $2(NH_4)_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 8H_2SO_4 \xrightarrow{t} 2Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3COOH + 2(NH_4)_2SO_4 + 11H_2O$

или $(NH_4)_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 4H_2SO_4 \xrightarrow{t} Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3CHO + (NH_4)_2SO_4 + 7H_2O$

Выбор продукта окисления спирта обусловлен условиями проведения реакции. Если альдегид может улетучиться из реакционной смеси, то он и будет конечным продуктом реакции. Если же условий для улетучивания альдегида нет, то он окислится до кислоты.

5) $Cr_2(SO_4)_3 + 8KOH$(изб.) $\rightarrow 2K[Cr(OH)_4] + 3K_2SO_4$

6) $K[Cr(OH)_4] + NH_4Cl \rightarrow Cr(OH)_3 + KCl + NH_3 \cdot H_2O$

Ответ: $\mathbf{X_1}$ – N_2, $\mathbf{X_2}$ – Mg_3N_2, $\mathbf{Y_1}$ – $Cr_2(SO_4)_3$, $\mathbf{Y_2}$ – $Cr(OH)_3$.

Задание 5 (12 баллов)

5.1. Значение теплоты образования некоторого соединения $Q_{обр}$ можно теоретически предсказать на основе закона Гесса. Один из способов – составить термонейтральную реакцию (реакцию с тепловым эффектом, близким к нулю) с его участием, при этом теплоты образования остальных участников реакции должны быть известны с достаточной надежностью. Термонейтральной будет гипотетическая реакция, в ходе которой в продуктах максимально сохраняются все типы связей и структурные фрагменты, которые были в исходных молекулах, например:

$$CH_3–CH=CH_2 + CH_3–CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_3–CH_2–CH_3$$

Составьте не менее двух реакций с близким к нулю тепловым эффектом с участием 1,3-пропандиола и соединений, представленных в таблице. Оцените на их основе теплоту образования 1,3-пропандиола. Аргументируйте выбор реакции, которую вы рекомендуете для оценки $Q_{обр}$ 1,3-пропандиола.

Соединение (г)	$Q_{обр}$ при 298 К, кДж/моль	Соединение (г)	$Q_{обр}$ при 298 К, кДж/моль
H_2	0	CH_3CH_3	84.0
H_2O	241.8	CH_3CH_2OH	235.0
CH_4	74.5	$HOCH_2CH_2OH$	389.4
CH_3OH	200. 9	$CH_3CH_2CH_3$	105.0

Решение. Тепловой эффект близок к нулю (термонейтральная реакция), если реагенты и продукты максимально структурно близки. В наибольшей степени этому условию отвечают следующие две реакции:

1) $HOCH_2CH_2CH_2OH + CH_3CH_3 \rightarrow HOCH_2CH_2OH + CH_3CH_2CH_3$

$$Q = Q_{обр}(HOCH_2CH_2OH) + Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) - Q_{обр}(HOCH_2CH_2CH_2OH) - Q_{обр}(CH_3CH_3) = 0,$$

$$Q_{обр}(HOCH_2CH_2CH_2OH) = Q_{обр}(HOCH_2CH_2OH) + Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) - Q_{обр}(CH_3CH_3) = 389.4 + 105.0 - 84.0 = \mathbf{410.4\ кДж/моль};$$

2) $HOCH_2CH_2CH_2OH + CH_4 \rightarrow 2CH_3CH_2OH$

$$Q = 2\cdot Q_{обр}(CH_3CH_2OH) - Q_{обр}(HOCH_2CH_2CH_2OH) - Q_{обр}(CH_4) = 0,$$

$$Q_{обр}(HOCH_2CH_2CH_2OH) = 2\cdot Q_{обр}(CH_3CH_2OH) - Q_{обр}(CH_4) = 2\cdot 235.0 - 74.5 = \mathbf{395.5\ кДж/моль}.$$

Первая реакция выглядит предпочтительнее, поскольку и в молекулах реагентов, и в продуктах одинаковое количество первичных и вторичных атомов углерода (по сути, реакция сводится к перенесению метиленовой группы из молекулы пропандиола в молекулу этана). Во второй реакции атом углерода молекулы метана претерпевает заметное изменение окружения, кроме того, в продуктах отсутствуют вторичные атомы углерода. Если записать еще одну реакцию и рассчитать из нее теплоту образования пропандиола:

3) $HOCH_2CH_2CH_2OH + CH_3CH_3 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + CH_4$

$$Q = 2\cdot Q_{обр}(CH_3CH_2OH) + Q_{обр}(CH_4) - Q_{обр}(HOCH_2CH_2CH_2OH) - Q_{обр}(C_2H_6) = 0,$$

$$Q_{обр}(HOCH_2CH_2CH_2OH) = 2\cdot Q_{обр}(CH_3CH_2OH) + Q_{обр}(CH_4) - Q_{обр}(CH_3CH_3) = 2\cdot 235.0 + 74.5 - 84.0 = \mathbf{460.5\ кДж/моль},$$

то величина заметно отклоняется в большую сторону. Очевидно, что реакция 3 наименее удачная (менее сбалансированная) и далека от термонейтральности.

На основе реакции 1 можно предположить для теплоты образования 1,3-пропандиола значение порядка 410 кДж/моль (экспериментальное значение теплоты образования газообразного 1,3-пропандиола равно 410.6 ± 2.2 кДж/моль).

5.2. Значение теплоты образования некоторого соединения $Q_{обр}$ можно теоретически предсказать на основе закона Гесса. Один из способов – составить термонейтральную реакцию (реакцию с тепловым эффектом, близким к нулю) с его участием, при этом теплоты образования остальных участников реакции должны быть известны с достаточной надежностью. Термонейтральной будет гипотетическая реакция, в ходе которой в продуктах максимально сохраняются все типы связей, которые были в исходных молекулах, например:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

Составьте не менее двух реакций с близким к нулю тепловым эффектом с участием метилбутана и соединений, представленных в таблице. Оцените на их основе теплоту образования метилбутана. Аргументируйте выбор реакции, которую вы рекомендуете для оценки $Q_{обр}$ метилбутана.

Соединение (г)	$Q_{обр}$ при 298 К, кДж/моль	Соединение (г)	$Q_{обр}$ при 298 К, кДж/моль
H_2	0	$CH_3CH_2CH_3$	105.0
CH_4	74.5	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	125.8
CH_3CH_3	84.0	$CH_3CH(CH_3)_2$	134.6

Решение. Тепловой эффект близок к нулю (термонейтральная реакция), если реагенты и продукты максимально структурно близки. В наибольшей степени этому условию отвечают следующие две реакции:

$$1)\ CH_3CH_2CH(CH_3)_2 + CH_3CH_3 \rightarrow CH_3CH(CH_3)_2 + CH_3CH_2CH_3$$

$$Q = Q_{обр}(CH_3CH(CH_3)_2) + Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) - Q_{обр}(CH_3CH_2CH(CH_3)_2) - Q_{обр}(CH_3CH_3) = 0,$$

$$Q_{обр}(CH_3CH_2CH(CH_3)_2) = Q_{обр}(CH_3CH(CH_3)_2) + Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) - Q_{обр}(CH_3CH_3) =$$

$$= 134.6 + 105.0 - 84.0 = \mathbf{155.6\ кДж/моль}.$$

$$2)\ CH_3CH_2CH(CH_3)_2 + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH(CH_3)_2 + CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$Q = Q_{обр}(CH_3CH(CH_3)_2) + Q_{обр}(CH_3CH_2CH_2CH_3) - Q_{обр}(CH_3CH_2CH(CH_3)_2) - Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) = 0,$$

$$Q_{обр}(CH_3CH_2CH(CH_3)_2) = Q_{обр}(CH_3CH(CH_3)_2) + Q_{обр}(CH_3CH_2CH_2CH_3) - Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) =$$

$$= 134.6 + 125.8 - 105.0 = \mathbf{155.4\ кДж/моль}.$$

Обе реакции близки к термонейтральности, поскольку в их правых и левых частях сохраняется число первичных, вторичных и третичных атомов углерода (по сути реакции сводятся к перемещению метиленовой группы). Поэтому для теплоты образования метилбутана можно предположить значение порядка 155.5 кДж/моль (экспериментальное значение теплоты образования газообразного метилбутана 153.2 кДж/моль).

Следующую реакцию:

$$3)\ CH_3CH_2CH(CH_3)_2 + CH_3CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_3$$

$$Q = Q_{обр}(CH_3CH_2CH_2CH_3) + Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) - Q_{обр}(CH_3CH_2CH(CH_3)_2) - Q_{обр}(CH_3CH_3) = 0,$$

$$Q_{обр}(CH_3CH_2CH(CH_3)_2) = Q_{обр}(CH_3CH_2CH_2CH_3) + Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) - Q_{обр}(CH_3CH_3) =$$

$$= 125.8 + 105.0 - 84.0 = \mathbf{146.8\ кДж/моль},$$

нельзя считать полностью сбалансированной, поскольку в правой части отсутствует третичный атом углерода, имеющийся в левой. Значение теплоты образования, полученное из нее, отличается от первых двух значений.

5.3. Значение теплоты образования некоторого соединения $Q_{обр}$ можно теоретически предсказать на основе закона Гесса. Один из способов – составить термонейтральную реакцию (реакцию с тепловым эффектом, близким к нулю) с его участием, при этом теплоты образования остальных участников реакции должны быть известны с достаточной надежностью. Термонейтральной будет гипотетическая реакция, в ходе

которой в продуктах максимально сохраняются все типы связей, которые были в исходных молекулах, например:

$$CH_3–CH=CH_2 + CH_3–CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_3–CH_2–CH_3$$

Составьте не менее двух реакций с близким к нулю тепловым эффектом с участием стирола и соединений, представленных в таблице. Оцените на их основе теплоту образования стирола. Аргументируйте выбор реакции, которую вы рекомендуете для оценки $Q_{обр}$ стирола.

Соединение (г)	$Q_{обр}$ при 298 К, кДж/моль	Соединение (г)	$Q_{обр}$ при 298 К, кДж/моль
H_2	0	$CH_2=CHCH_3$	–19.9
CH_4	74.5	$CH_3CH_2CH_3$	105.0
CH_3CH_3	84.0	$CH_3CH=CHCH_3$	11.2
$CH≡CH$	–228.3	C_6H_6	–83.1
$H_2C=CH_2$	–52.4	$C_6H_5CH_3$	–50.0

Решение. Тепловой эффект близок к нулю (термонейтральная реакция), если реагенты и продукты максимально структурно близки. В наибольшей степени этому условию отвечают следующие две реакции:

1) $C_6H_5CH=CH_2 + CH_3CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_3CH=CH_2$

$$Q = Q_{обр}(C_6H_5CH_3) + Q_{обр}(CH_3CH=CH_2) – Q_{обр}(C_6H_5CH=CH_2) – Q_{обр}(CH_3CH_3) = 0,$$

$$Q_{обр}(C_6H_5CH=CH_2) = Q_{обр}(C_6H_5CH_3) + Q_{обр}(CH_3CH=CH_2) – Q_{обр}(CH_3CH_3) =$$

$$= –50.0 – 19.9 – 84.0 = \mathbf{–153.9\ кДж/моль}.$$

2) $C_6H_5CH=CH_2 + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_3CH=CHCH_3$

$$Q = Q_{обр}(C_6H_5CH_3) + Q_{обр}(CH_3CH=CHCH_3) – Q_{обр}(C_6H_5CH=CH_2) – \\ – Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) = 0,$$

$$Q_{обр}(C_6H_5CH=CH_2) = Q_{обр}(C_6H_5CH_3) + Q_{обр}(CH_3CH=CHCH_3) – Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) =$$

$$= –50 + 11.2 – 105.0 = \mathbf{–143.8\ кДж/моль}.$$

Обе реакции – сбалансированные, однако первая реакция предпочтительнее, поскольку в ней сохраняется терминальное положение двойной связи. Из нее можно получить значение теплоты образования стирола –154 кДж/моль (экспериментальное значение теплоты образования газообразного стирола равно –148.3 кДж/моль).

Если записать третью реакцию и оценить из нее теплоту образования стирола:

3) $C_6H_5CH=CH_2 + CH_4 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_2=CH_2$

$$Q = Q_{обр}(C_6H_5CH_3) + Q_{обр}(CH_2=CH_2) – Q_{обр}(C_6H_5CH=CH_2) – \\ – Q_{обр}(CH_4) = 0,$$

$$Q_{обр}(C_6H_5CH=CH_2) = Q_{обр}(C_6H_5CH_3) + Q_{обр}(CH_2=CH_2) – Q_{обр}(CH_4) =$$

$$= -50 - 52.4 - 74.5 = \mathbf{-176.9\ кДж/моль},$$

то полученное значение будет сильно отклоняться от теплот образования, полученных в первых двух реакциях. Реакция 3 наиболее далека от термонейтральности.

5.4. Значение теплоты образования некоторого соединения $Q_{обр}$ можно теоретически предсказать на основе закона Гесса. Один из способов – составить термонейтральную реакцию (реакцию с тепловым эффектом, близким к нулю) с его участием, при этом теплоты образования остальных участников реакции должны быть известны с достаточной надежностью. Термонейтральной будет гипотетическая реакция, в ходе которой в продуктах максимально сохраняются все типы связей, которые были в исходных молекулах, например:

$$CH_3–CH=CH_2 + CH_3–CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_3–CH_2–CH_3$$

Составьте не менее двух реакций с близким к нулю тепловым эффектом с участием 4-аминобутановой кислоты и соединений, представленных в таблице. Оцените на их основе теплоту образования 4-аминобутановой кислоты. Аргументируйте выбор реакции, которую вы рекомендуете для оценки $Q_{обр}$ 4-аминобутановой кислоты.

Соединение (г)	$Q_{обр}$ при 298 К, кДж/моль	Соединение (г)	$Q_{обр}$ при 298 К, кДж/моль
H_2	0	CH_3COOH	433.0
CH_4	74.5	$H_2NCH_2CH_3$	49.7
CH_3CH_3	84.0	$H_2NCH_2CH_2CH_3$	70.2
$CH_3CH_2CH_3$	105.0	H_2NCH_2COOH	393.7
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	125.8	$H_2NCH_2CH_2COOH$	421.2

Решение. Тепловой эффект близок к нулю (термонейтральная реакция), если реагенты и продукты максимально структурно близки. В наибольшей степени этому условию отвечают следующие две реакции:

$$1)\ H_2NCH_2CH_2CH_2COOH + CH_3CH_3 \rightarrow H_2NCH_2CH_2COOH + CH_3CH_2CH_3$$

$$Q = Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) + Q_{обр}(H_2NCH_2CH_2COOH) – Q_{обр}(H_2NCH_2CH_2CH_2COOH) – Q_{обр}(CH_3CH_3) = 0,$$

$$Q_{обр}(H_2NCH_2CH_2CH_2COOH) = Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) + Q_{обр}(H_2NCH_2CH_2COOH) – Q_{обр}(CH_3CH_3) =$$

$$= 105.0 + 421.2 – 84.0 = \mathbf{442.2\ кДж/моль}.$$

$$2)\ H_2NCH_2CH_2CH_2COOH + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow H_2NCH_2CH_2COOH + CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$Q = Q_{обр}(CH_3CH_2CH_2CH_3) + Q_{обр}(H_2NCH_2CH_2COOH) – Q_{обр}(H_2NCH_2CH_2CH_2COOH) – Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) = 0,$$

$$Q_{обр}(H_2NCH_2CH_2CH_2COOH) = Q_{обр}(CH_3CH_2CH_2CH_3) + Q_{обр}(H_2NCH_2CH_2COOH) - Q_{обр}(CH_3CH_2CH_3) = 125.8 + 421.2 - 105.0 = \mathbf{442.0\ кДж/моль}$$

На основе этих двух реакций можно предсказать значение теплоты образования 4-аминобутановой кислоты порядка 442.0 кДж/моль (экспериментальное значение теплоты образования газообразной 4-аминобутановой кислоты 441.0 кДж/моль).

Если записать уравнение еще одной реакции и рассчитать теплоту образования

3) $H_2NCH_2CH_2CH_2COOH + CH_3CH_3 \rightarrow H_2NCH_2COOH + CH_3CH_2CH_2CH_3$

$$Q = Q_{обр}(CH_3CH_2CH_2CH_3) + Q_{обр}(H_2NCH_2COOH) - Q_{обр}(H_2NCH_2CH_2CH_2COOH) - Q_{обр}(CH_3CH_3) = 0,$$

$$Q_{обр}(H_2NCH_2CH_2CH_2COOH) = Q_{обр}(CH_3CH_2CH_2CH_3) + Q_{обр}(H_2NCH_2COOH) - Q_{обр}(CH_3CH_3) = 125.8 + 393.7 - 84.0 = \mathbf{435.5\ кДж/моль},$$

то полученное значение окажется несколько меньше полученных ранее, хотя и достаточно близким. Это можно объяснить взаимным влиянием кислотной группы и аминогруппы, которое сильно проявляется в молекуле глицина (α-аминокислота) и гораздо менее – в кислотах с более удаленным расположением функциональных групп.

Задание 6 (16 баллов)

6.1. Образец бинарного соединения **X** массой 9.2 г растворили в небольшом избытке разбавленного раствора серной кислоты, при этом образовался осадок вещества **Y** массой 28.2 г. При нагревании **Y** до 1000°C наблюдаются два процесса потери массы – сначала теряется 15.7% от исходной массы и получается продукт **Z**, при дальнейшем нагревании происходит потеря 6.2% от массы **Z**. Известно, что у **X** структура NaCl, параметр кубической элементарной ячейки, определенный в различных работах и при разных условиях, варьируется в пределах от 4.8152 до 4.7780 Å (1 Å = 10^{-10} м), а плотность варьируется от 3.33 до 3.41 г/см^3. **X** легко получить термическим разложением распространенного природного ископаемого; с давних пор и по настоящее время **X** используется в строительном деле. Определите зашифрованные вещества, напишите уравнения перечисленных реакций, выводы подтвердите расчетами.

Решение. По данным задачи – параметру элементарной ячейки и плотности – можно рассчитать молярную массу соединения **X**. Это бинарное соединение с кристаллической решеткой, как у NaCl, число формульных единиц AB в одной элементарной ячейке Z = 4 (расчет $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ по атомам одного типа или $12 \cdot 1/4 + 1 = 4$). Объем ячейки:

$$V_{эл.яч.} = a^3 = (4.8152 \cdot 10^{-8})^3 = 1.1165 \cdot 10^{-22}\ см^3,$$

$$V_{эл.яч.} = a^3 = (4.7780 \cdot 10^{-8})^3 = 1.0908 \cdot 10^{-22}\ см^3.$$

Число ячеек, в которых содержится 1 моль AB:

$$N_{эл.яч.} = N_A / Z.$$

Мольный объем

$$V_m = V_{эл.яч.} \cdot N_{эл.яч.}$$

варьируется в пределах от 16.4163 до 16.8033 см^3. Выразим молярную массу через плотность:

$$\rho = M / V_m$$

$$M = \rho \cdot V_m = \rho \cdot V_{эл.яч.} \cdot N_{яч.}$$

Подставляя значения, данные в условии, рассчитываем, что молярная масса **X** находится в интервале от 55 до 57 г/моль. Так как **X** относится к структурному типу NaCl, то соотношение катионов и анионов – 1 : 1, молярная масса соединения – сумма атомных масс элементов. Подходят MgS и CaO, однако описанные свойства и способ получения однозначно указывают на CaO. Химические превращения:

$$CaO + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow$$

$\nu(CaO) = 9.2 / 56 = 0.164$ моль,

$m(CaSO_4 \cdot 2H_2O) = 0.164 \cdot 172 = 28.2$ г.

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t} CaSO_4 \cdot 0.5H_2O + 1.5H_2O$$

$m(CaSO_4 \cdot 0.5H_2O) = 0.164 \cdot 145 = 23.78$ г,

23.78 / 28.2 = 0.8433 (потеря массы 15.67%).

$$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O \xrightarrow{t} CaSO_4 + 0.5H_2O$$

$m(CaSO_4) = 0.164 \cdot 136 = 22.3$ г.

22.3 / 23.78 = 0.938 (потеря массы 6.2%).

Получение вещества **X**: $CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2$ (разложение известняка).

Ответ: **X** – CaO, **Y** – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, **Z** – $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

6.2. Для бинарного соединения **X** известно много полиморфных модификаций, все они химически инертны. **X** редко встречается в природе, но его синтезируют и активно используют для различных целей. Атомы двух элементов входят в состав соединения в эквимолярных количествах. Структура одной из модификаций соединения аналогична структуре алмаза, параметр кубической элементарной ячейки варьируется по разным источникам от 4.358 до 4.360 Å (1 Å = 10^{-10} м), а плотность немного превышает 3.2 г/см^3. Чтобы разрушить вещество, можно 10 г образца **X** обработать раствором плавиковой и азотной кислот, при этом суммарная масса исходного раствора и образца станет меньше на 31 г. Определите вещество **X**, напишите уравнения всех реакций, выводы подтвердите расчетами. Приведите пример использования **X** в промышленности.

Решение. По данным – параметру элементарной ячейки и плотности – можно рассчитать молярную массу соединения **X**. Это бинарное соединение с

кристаллической решеткой как у алмаза. Так как в условии сказано, что атомы двух элементов входят в X в эквимолярных количествах, формулу можно записать как AB. Число формульных единиц AB в одной элементарной ячейке равно Z = 4 (расчет $8\cdot1/8 + 6\cdot1/2 + 4\cdot1 = 8$ суммарно всех атомов, каждого по 4 атома). Объем ячейки:

$$V_{эл.яч.} = a^3 = (4.358\cdot10^{-8})^3 = 8.2768\cdot10^{-23}\ см^3,$$

$$V_{эл.яч.} = a^3 = (4.360\cdot10^{-8})^3 = 8.2882\cdot10^{-23}\ см^3.$$

Число ячеек, в которых содержится 1 моль AB:

$$N_{эл.яч.} = N_A / Z$$

Мольный объем

$$V_m = V_{эл.яч.} \cdot N_{эл.яч.}$$

варьируется в пределах 12.46 – 12.47 см^3. Выразим молярную массу через плотность:

$$\rho = M / V_m\ ,$$

$$M = \rho \cdot V_m.$$

Подставляя значения, данные в условии, рассчитываем, что молярная масса AB близка к 40 г/моль – это сумма атомных масс элементов. Подходят MgO и SiC, однако всем перечисленных условиям удовлетворяет карбид кремния SiC. Химические превращения:

$$3SiC + 8HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2SiF_6 + 8NO\uparrow + 10H_2O + 3CO_2.$$

Количества и массы веществ: $\nu(SiC) = 10 / 40 = 0.25$ моль;

$$\nu(NO) = 0.667\ моль,\ \ \nu(CO_2) = 0.25\ моль,$$

$$m(NO) = 0.667 \cdot 30 = 20\ г,$$

$$m(CO_2) = 0.25 \cdot 44 = 11\ г.$$

Суммарная потеря массы $m = 20 + 11 = 31$ г.

Из SiC изготавливают огнеупорные материалы, являющиеся составной частью высокотемпературных печей. Применяется как абразивный материал. Полупроводниковые свойства SiC используют в электротехнике.

Ответ: SiC.

6.3. Природный минерал соединения **X** имеет несколько тривиальных названий. Это бинарное соединение; мотив расположения атомов в кристаллической решетке **X** такой же, как в структуре алмаза, атомы двух элементов содержатся в эквимолярных количествах. Исследования структуры **X**, полученного в различных условиях, позволяют определить параметр кубической элементарной ячейки в диапазоне от 5.39 до 5.41 Å (1 Å = 10^{-10} м), а плотность вещества близка к 4.1 г/см^3. При обработке **X** разбавленной соляной кислотой выделяется газ, количество которого равно количеству исходного вещества. Дальнейшая обработка раствором гидроксида натрия приводит сначала к помутнению раствора, затем при добавлении большего количества щелочи раствор становится прозрачным. При добавлении к **X** разбавленного раствора азотной кислоты выделяется газ, количество которого в $2^2/_3$

раза превышает количество **X**. Определите вещество **X**, напишите уравнения всех реакций, выводы подтвердите расчетами. Приведите одно из тривиальных названий **X**.

Решение. По данным – параметру элементарной ячейки и плотности – можно рассчитать молярную массу **X**. Это бинарное соединение с кристаллической решеткой, как у алмаза. Т. к. в условии сказано, что атомы двух элементов входят в **X** в эквимолярных количествах, его формулу можно записать как AB. Число формульных единиц AB в одной элементарной ячейке Z = 4 (расчет 8·1/8 + 6·1/2 + 4·1 = 8 суммарно всех атомов, каждого вида по 4 атома).

$$V_{эл.яч.} = a^3 = (5.39\cdot10^{-8})^3 = 1.566\cdot10^{-22}\ см^3,$$

$$V_{эл.яч.} = a^3 = (5.41\cdot10^{-8})^3 = 1.583\cdot10^{-22}\ см^3.$$

Число ячеек, в которых содержится 1 моль AB:

$$N_{эл.яч.} = N_A / Z$$

Мольный объем $V_m = V_{эл.яч.} \cdot N_{эл.яч.}$ варьируется в пределах 23.57 – 23.82 см^3. Выразим молярную массу через плотность:

$$\rho = M / V_m,$$

$$M = \rho \cdot V_m$$

Подставляя значения, данные в условии, получаем, что молярная масса AB близка к 97 г/моль – это сумма атомных масс элементов. Подходит сульфид цинка ZnS. Химические превращения:

$$ZnS + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2S\uparrow,$$

$$ZnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl \text{ (помутнение)},$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] \text{ (просветление раствора)}.$$

$$3ZnS + 14HNO_3(разб) \rightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 8NO\uparrow + 4H_2O$$

или

$$3ZnS + 8HNO_3(разб) \rightarrow 3ZnSO_4 + 8NO\uparrow + 4H_2O.$$

$$\nu(NO) / \nu(ZnS) = 8 / 3 = 2^2/_3.$$

Название минерала – цинковая обманка.

Ответ: ZnS.

6.4. Образование вещества X в виде осадка часто используют при проведении качественного анализа. Бинарное соединение X имеет такую же структуру, как NaCl. Параметры кубической элементарной ячейки по результатам исследования различных образцов варьируются в диапазоне от 5.75 до 5.78 Å (1 Å = 10^{-10} м), а рассчитанная плотность близка к 6.5 г/см^3. Это вещество плохо растворимо в воде, но растворяется в концентрированном растворе аммиака и водном растворе тиосульфата натрия. На свету вещество **X** медленно приобретает серый цвет. Определите вещество **X**, напишите уравнения всех реакций, выводы подтвердите расчетами. Какого цвета соединение **X**?

Решение. По данным – параметру элементарной ячейки и плотности – можно рассчитать молярную массу **X**. Это бинарное соединение с кристаллической

решеткой, как у NaCl, следовательно, количества атомов каждого элемента одинаково. Число формульных единиц AB в одной элементарной ячейке равно Z = 4 (расчет 8 · 1/8 + 6 · 1/2 = 4 по атомам одного типа или 12 · 1/4 + 1 = 4).

$$V_{эл.яч.} = a^3 = (5.75 \cdot 10^{-8})^3 = 1.90 \cdot 10^{-22}\ см^3,$$

$$V_{эл.яч.} = a^3 = (5.78 \cdot 10^{-8})^3 = 1.93 \cdot 10^{-22}\ см^3.$$

Число ячеек, в которых содержится 1 моль AB:

$$N_{эл.яч.} = N_A / Z$$

Мольный объем $V_m = V_{эл.яч.} \cdot N_{эл.яч.}$ варьируется в пределах 28.60 – 29.05 см^3. Выразим молярную массу через плотность:

$$\rho = M / V_m\ ,$$

$$M = \rho \cdot V_m.$$

Подставляя значения, данные в условии, получаем, что молярная масса AB лежит в диапазоне от 186 до 189 г/моль – это сумма атомных масс элементов. Подходит AgBr. Химические превращения:

$$AgBr + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Br,$$

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr.$$

$$2AgBr \xrightarrow{h\nu} 2Ag + Br_2 \text{ (вещество темнеет).}$$

Вещество AgBr светло-желтого цвета.

Ответ: AgBr.

Задача 7 (16 баллов)

7.1. При обработке смеси алюминия и двух неизвестных простых веществ избытком раствора гидроксида калия выделилось 6.72 л водорода (н. у.). При обработке такого же количества смеси избытком соляной кислоты выделилось 10.08 л (н. у.) водорода, масса смеси уменьшилась на 9 г, а для растворения непрореагировавшего с соляной кислотой твердого остатка потребовалось 38.04 мл горячей 98%-ной серной кислоты с плотностью 1.84 г/мл. При растворении твердого остатка в серной кислоте выделилась смесь двух газов с плотностью по воздуху 1.977. Установите состав и массу исходной смеси. Рассчитайте, как изменится масса смеси после полного сожжения в токе кислорода.

Решение. Алюминий растворяется в щелочи, при этом выделяется водород:

$$2Al + 2KOH + 6H_2O \rightarrow 2K[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

Алюминий растворяется в соляной кислоте, при этом также выделяется водород:

$$2Al + 6HCl(р\text{-}р) \rightarrow AlCl_3 + 3H_2\uparrow$$

Так как при растворении смеси в соляной кислоте газа выделяется больше, чем при растворении в щелочи, можно предположить, что в щелочи растворяется только один компонент смеси – алюминий. В соляной кислоте с выделением водорода

растворяются алюминий и один из неизвестных компонентов, третий компонент при этом остается в нерастворимом твердом остатке.

При растворении в щелочи водорода выделяется

$$\nu(H_2) = 6.72 / 22.4 = 0.3 \text{ моль},$$

значит, в смеси алюминия содержится 0.2 моль или

$$m(\text{Al}) = 0.2 \cdot 27 = 5.4 \text{ г}.$$

При растворении в соляной кислоте потеря массы составляет 9 г, значит, второго компонента в смеси содержится (9 – 5.4) = 3.6 г. Можно предположить, что это активный металл **A**, вытесняющий водород из соляной кислоты:

$$\mathbf{A} + x\text{HCl(р-р)} \rightarrow \mathbf{A}\text{Cl}_x + 0.5x\text{H}_2\uparrow$$

$$\nu(H_2) = (10.08 - 6.72) / 22.4 = 0.15 \text{ моль}.$$

1) Если **A** проявляет степень окисления +1, то $x = 1$, $\nu(\mathbf{A}) = 2\nu(H_2) = 0.3$ моль.

$$M(\mathbf{A}) = 3.6 / 0.3 = 12 \text{ г/моль}.$$

Это углерод, но он не растворяется в соляной кислоте и не проявляет степени окисления +1.

2) Если **A** проявляет степень окисления +2, то $x = 2$, $\nu(\mathbf{A}) = \nu(H_2) = 0.15$ моль.

$$M(\mathbf{A}) = 3.6 / 0.15 = 24 \text{ г/моль}.$$

Это магний, его масса 3.6 г.

Третий компонент не растворяется ни в щелочи, ни в неокисляющей соляной кислоте. Растворение его в горячей концентрированной серной кислоте приводит к образованию смеси двух газов со средней молярной массой

$$M_{\text{смеси}} = 1.977 \cdot 29 = 57.33 \text{ г/моль}.$$

Можно предположить, что смесь состоит из SO_2 ($M = 64$ г/моль) и более легкого газа (с массой, меньшей 57 г/моль). Образование двух таких газов при растворении простого вещества в серной кислоте возможно, если простое вещество – это углерод:

$$\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4\text{(конц)} \xrightarrow{t} \text{CO}_2\uparrow + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}.$$

$$\nu(H_2SO_4) = 38.04 \cdot 1.84 \cdot 0.98 / 98 = 0.7 \text{ моль} = \nu(SO_2),$$

тогда

$$\nu(CO_2) = 0.35 \text{ моль}.$$

$$M_{\text{смеси}} = (64 \cdot 0.7 + 44 \cdot 0.35) / 1.05 = 57.33 \text{ г/моль},$$

что соответствует условию задачи. Тогда третий компонент смеси – углерод, его масса

$$m(\text{C}) = 12 \cdot 0.35 = 4.2 \text{ г}.$$

Суммарная масса исходной смеси составляла

$$m = 5.4 + 3.6 + 4.2 = 13.2 \text{ г}.$$

Горение смеси в кислороде: $\underset{0.2}{4\text{Al}} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} \underset{0.1}{2\text{Al}_2\text{O}_3}$

$$2\text{Mg} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{MgO}$$

$$\underset{0.35}{C} + O_2 \xrightarrow{t} \overset{0.15}{CO_2}\uparrow$$

При горении углерод превращается в углекислый газ, поэтому масса смеси после сгорания составит

$$m = 102 \cdot 0.1 + 40 \cdot 0.15 = 16.2 \text{ г},$$

что на 3 г больше массы исходной смеси.

Ответ: Mg, C; увеличится на 3 г.

7.2. При обработке смеси цинка и двух неизвестных простых веществ избытком раствора гидроксида калия выделилось 8.96 л водорода (н. у.). При обработке такого же количества смеси избытком соляной кислоты выделилось 15.68 л (н. у.) водорода, масса смеси уменьшилась на 41.6 г, а для растворения непрореагировавшего с соляной кислотой твердого остатка потребовалось 27.17 мл горячей 98%-ной серной кислоты с плотностью 1.84 г/мл. При растворении твердого остатка в серной кислоте выделилась смесь двух газов с плотностью по воздуху 1.977. Установите состав и массу исходной смеси. Рассчитайте, как изменится масса смеси после полного сожжения в токе кислорода.

Решение. Цинк растворяется в щелочи, при этом выделяется водород:

$$Zn + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

Цинк растворяется в соляной кислоте, при этом также выделяется водород:

$$Zn + 2HCl(р\text{-}р) \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Так как при растворении смеси в соляной кислоте газа выделяется больше, чем при растворении в щелочи, можно предположить, что в щелочи растворяется только один компонент смеси – цинк. В соляной кислоте с выделением водорода растворяются цинк и один из неизвестных компонентов, третий компонент при этом остается в нерастворимом твердом остатке.

При растворении в щелочи водорода выделяется

$$\nu(H_2) = 8.96 / 22.4 = 0.4 \text{ моль},$$

значит, в смеси содержится 0.4 моль цинка, его масса

$$m(Zn) = 0.4 \cdot 65 = 26 \text{ г}.$$

При растворении в соляной кислоте потеря массы составляет 41.6 г, значит, в смеси (41.6 – 26) = 15.6 г второго компонента. Можно предположить, что это активный металл **A**, вытесняющий водород из соляной кислоты:

$$\mathbf{A} + xHCl(р\text{-}р) \rightarrow \mathbf{A}Cl_x + 0.5xH_2\uparrow$$

$$\nu(H_2) = (15.68 – 8.96) / 22.4 = 0.3 \text{ моль}.$$

1) Если **A** проявляет степень окисления +1, то $x = 1$, $\nu(\mathbf{A}) = 2\nu(H_2) = 0.6$ моль,

$$M(\mathbf{A}) = 15.6 / 0.6 = 26 \text{ г/моль (такого металла нет)}$$

2) Если **A** проявляет степень окисления +2, то $x = 2$, $\nu(\mathbf{A}) = \nu(H_2) = 0.3$ моль,

$$M(\mathbf{A}) = 15.6 / 0.3 = 52 \text{ г/моль}.$$

Это хром, его масса 15.6 г.

Третий компонент не растворяется ни в щелочи, ни в неокисляющей соляной кислоте. Растворение его в горячей концентрированной серной кислоте приводит к образованию смеси двух газов со средней молярной массой

$$M_{\text{смеси}} = 1.977 \cdot 29 = 57.33 \text{ г/моль}.$$

Можно предположить, что смесь состоит из SO_2 (M = 64 г/моль) и более легкого газа (с массой, меньшей 57 г/моль). Образование двух таких газов при растворении простого вещества в серной кислоте возможно, если простое вещество – это углерод:

$$C + 2H_2SO_4(\text{конц}) \xrightarrow{t} CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

$$\nu(H_2SO_4) = 27.17 \cdot 1.84 \cdot 0.98 / 98 = 0.5 \text{ моль} = \nu(SO_2).$$

Тогда

$$\nu(CO_2) = 0.25 \text{ моль}.$$

$$M_{\text{смеси}} = (64 \cdot 0.5 + 44 \cdot 0.25) / 0.75 = 57.33 \text{ г/моль},$$

что соответствует условию задачи. Тогда третий компонент смеси – углерод, его масса

$$m(C) = 12 \cdot 0.25 = 3 \text{ г}.$$

Общая масса исходной смеси

$$m = 26 + 15.6 + 3 = 44.6 \text{ г}.$$

Сжигание смеси в кислороде:

$$\underset{0.4}{2Zn} + O_2 \xrightarrow{t} \underset{0.4}{2ZnO}$$

$$\underset{0.3}{4Cr} + 3O_2 \xrightarrow{t} \underset{0.15}{2Cr_2O_3}$$

$$\underset{0.25}{C} + O_2 \xrightarrow{t} CO_2\uparrow$$

При горении углерод превращается в углекислый газ, поэтому масса смеси после сгорания составит

$$m = 81 \cdot 0.4 + 152 \cdot 0.15 = 55.2 \text{ г},$$

что на (55.2 – 44.6) = 10.6 г больше массы исходной смеси.

Ответ: Cr, C; увеличится на 10.6 г.

7.3. При обработке смеси алюминия и двух неизвестных простых веществ избытком раствора гидроксида калия выделилось 3.36 л водорода (н. у.). При обработке такого же количества смеси избытком соляной кислоты выделилось 10.08 л (н. у.) водорода, масса смеси уменьшилась на 19.5 г, а для растворения непрореагировавшего с соляной кислотой твердого остатка потребовалось 65.22 мл горячей 98%-ной серной кислоты с плотностью 1.84 г/мл. При растворении твердого остатка в серной кислоте выделилась смесь двух газов с плотностью по воздуху 1.977. Установите состав и

массу исходной смеси. Рассчитайте, как изменится масса смеси после полного сожжения в токе кислорода.

Решение. Алюминий растворяется в щелочи, при этом выделяется водород:

$$2Al + 2KOH + 6H_2O \rightarrow 2K[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

Алюминий растворяется в соляной кислоте, при этом также выделяется водород:

$$2Al + 6HCl(р\text{-}р) \rightarrow AlCl_3 + 3H_2\uparrow$$

Так как при растворении смеси в соляной кислоте газа выделяется больше, чем при растворении в щелочи, можно предположить, что в щелочи растворяется только один компонент смеси – алюминий. В соляной кислоте с выделением водорода растворяются алюминий и один из неизвестных компонентов, третий компонент при этом остается в нерастворимом твердом остатке.

При растворении в щелочи водорода выделяется

$$\nu(H_2) = 3.36 / 22.4 = 0.15 \text{ моль},$$

значит, в смеси содержится 0.1 моль алюминия или

$$m(Al) = 0.1 \cdot 27 = 2.7 \text{ г}.$$

При растворении в соляной кислоте потеря массы составляет 19.5 г, значит, в смеси (19.5 – 2.7) = 16.8 г второго компонента. Можно предположить, что это активный металл **A**, вытесняющий водород из соляной кислоты:

$$\mathbf{A} + x HCl(р\text{-}р) \rightarrow \mathbf{A}Cl_x + 0.5xH_2\uparrow,$$

$$\nu(H_2) = (10.08 – 3.36) / 22.4 = 0.3 \text{ моль}.$$

1) Если **A** проявляет степень окисления +1, то $x = 1$, $\nu(\mathbf{A}) = 2\nu(H_2) = 0.6$ моль.

$$M(\mathbf{A}) = 16.8/0.6 = 28 \text{ г/моль – это кремний}.$$

Однако кремний не реагирует с соляной кислотой и не проявляет степени окисления +1.

2) Если **A** проявляет степень окисления +2, то $x = 2$, $\nu(\mathbf{A}) = \nu(H_2) = 0.3$ моль.

$$M(\mathbf{A}) = 16.8/0.3 = 56 \text{ г/моль}.$$

Это железо, его масса 16.8 г.

Третий компонент не растворяется ни в щелочи, ни в неокисляющей соляной кислоте. Растворение его в горячей концентрированной серной кислоте приводит к образованию смеси двух газов со средней молярной массой

$$M_{смеси} = 1.977 \cdot 29 = 57.33 \text{ г/моль}.$$

Можно предположить, что смесь состоит из SO_2 ($M = 64$ г/моль) и более легкого газа (с массой, меньшей 57 г/моль). Образование двух таких газов при растворении простого вещества в серной кислоте возможно, если простое вещество – это углерод:

$$C + 2H_2SO_4(конц) \xrightarrow{t} CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

$$\nu(H_2SO_4) = 65.22 \cdot 1.84 \cdot 0.98 / 98 = 1.2 \text{ моль} = \nu(SO_2),$$

тогда

$$\nu(CO_2) = 0.6 \text{ моль}.$$

$$M_{\text{смеси}} = (64 \cdot 1.2 + 44 \cdot 0.6) / 1.8 = 57.33 \text{ г/моль},$$

что соответствует условию задачи. Тогда третий компонент смеси – углерод, его масса

$$m(\text{C}) = 12 \cdot 0.6 = 7.2 \text{ г}.$$

Общая масса исходной смеси

$$m = 2.7 + 16.8 + 7.2 = 26.7 \text{ г}.$$

Сжигание смеси в кислороде:

$$\underset{0.1}{4Al} + 3O_2 \xrightarrow{t} \underset{0.05}{2Al_2O_3}$$

$$\underset{0.3}{4Fe} + 3O_2 \xrightarrow{t} \underset{0.15}{2Fe_2O_3}$$

$$\underset{0.6}{C} + O_2 \xrightarrow{t} CO_2\uparrow$$

При горении углерод превращается в углекислый газ, поэтому масса смеси после сгорания составит

$$m = 102 \cdot 0.05 + 160 \cdot 0.15 = 29.1 \text{ г},$$

что на (29.1 – 26.7) = 2.4 г больше массы исходной смеси.

Возможен и другой вариант решения при расчете массы смеси после сгорания в кислороде (окисление железа до железной окалины):

$$\underset{0.3}{3Fe} + 2O_2 \xrightarrow{t} \underset{0.1}{Fe_3O_4}$$

Масса смеси после сгорания:

$$m = 102 \cdot 0.05 + 232 \cdot 0.1 = 28.3 \text{ г},$$

что на (28.3 – 26.7) = 1.6 г больше массы исходной смеси.

Ответ: Fe, C; увеличится на 2.4 г (окисление железа до Fe_2O_3), увеличится на 1.6 г (окисление железа до Fe_3O_4).

7.4. При обработке смеси цинка и двух неизвестных простых веществ избытком раствора гидроксида калия выделилось 4.48 л водорода (н. у.). При обработке такого же количества смеси избытком соляной кислоты выделилось 13.44 л (н. у.) водорода, масса смеси уменьшилась на 22.6 г, а для растворения непрореагировавшего с соляной кислотой твердого остатка потребовалось 86.96 мл горячей 98%-ной серной кислоты с плотностью 1.84 г/мл. При растворении твердого остатка в серной кислоте выделилась смесь двух газов с плотностью по воздуху 1.977. Установите состав и массу исходной смеси. Рассчитайте, как изменится масса смеси после полного сожжения в токе кислорода.

Решение. Цинк растворяется в щелочи, при этом выделяется водород:

$$Zn + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

Цинк растворяется в соляной кислоте, при этом также выделяется водород:

$$Zn + 2HCl(\text{р-р}) \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Так как при растворении смеси в соляной кислоте газа выделяется больше, чем при растворении в щелочи, можно предположить, что в щелочи растворяется только один компонент смеси – цинк. В соляной кислоте с выделением водорода растворяются цинк и один из неизвестных компонентов, третий компонент при этом остается в нерастворимом твердом остатке.

При растворении в щелочи водорода выделяется

$$\nu(H_2) = 4.48 / 22.4 = 0.2 \text{ моль},$$

значит, в смеси содержится 0.2 моль цинка или

$$m(Zn) = 0.2 \cdot 65 = 13.0 \text{ г}.$$

При растворении в соляной кислоте потеря массы составляет 22.6 г, значит, в смеси (22.6 – 13) = 9.6 г второго компонента. Можно предположить, что это активный металл **A**, вытесняющий водород из соляной кислоты:

$$\mathbf{A} + x\text{HCl(р-р)} \rightarrow \mathbf{A}\text{Cl}_x + 0.5x\text{H}_2\uparrow$$

$$\nu(H_2) = (13.44 - 4.48) / 22.4 = 0.4 \text{ моль}.$$

1) Если **A** проявляет степень окисления +1, то $x = 1$, $\nu(\mathbf{A}) = 2\nu(H_2) = 0.8$ моль,

$$M(\mathbf{A}) = 9.6/0.8 = 12 \text{ г/моль}.$$

Это углерод, но он не растворяется в соляной кислоте и не проявляет степени окисления +1.

2) Если **A** проявляет степень окисления +2, то $x = 2$, $\nu(\mathbf{A}) = \nu(H_2) = 0.4$ моль,

$$\text{M}(\mathbf{A}) = 9.6/0.4 = 24 \text{ г/моль}.$$

Это магний, его масса 9.6 г.

Третий компонент не растворяется ни в щелочи, ни в неокисляющей соляной кислоте. Растворение его в горячей концентрированной серной кислоте приводит к образованию смеси двух газов со средней молярной массой

$$M_{\text{смеси}} = 1.977 \cdot 29 = 57.33 \text{ г/моль}.$$

Можно предположить, что смесь состоит из SO_2 ($M = 64$ г/моль) и более легкого газа (с массой, меньшей 57 г/моль). Образование двух таких газов при растворении простого вещества в серной кислоте возможно, если простое вещество – это углерод:

$$C + 2H_2SO_4(\text{конц}) \xrightarrow{t} CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

$$\nu(H_2SO_4) = 86.96 \cdot 1.84 \cdot 0.98 / 98 = 1.6 \text{ моль} = \nu(SO_2),$$

тогда

$$\nu(CO_2) = 0.8 \text{ моль}.$$

$$M_{\text{смеси}} = (64 \cdot 1.6 + 44 \cdot 0.8) / 2.4 = 57.33 \text{ г/моль},$$

что соответствует условию задачи. Тогда третий компонент смеси – углерод, его масса

$$m(C) = 12 \cdot 0.8 = 9.6 \text{ г}.$$

Общая масса исходной смеси

$$m = 13 + 9.6 + 9.6 = 32.2 \text{ г}.$$

Сжигание смеси в кислороде:

$$\underset{0.2}{2Zn} + O_2 \xrightarrow{t} \underset{0.2}{2ZnO}$$

$$\underset{0.4}{2Mg} + O_2 \xrightarrow{t} \underset{0.4}{2MgO}$$

$$\underset{0.8}{C} + O_2 \xrightarrow{t} CO_2\uparrow$$

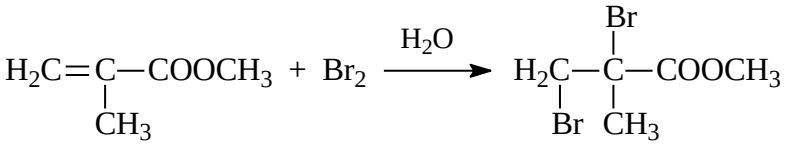
При горении углерод превращается в углекислый газ, поэтому масса смеси после сгорания составит $m = 81 \cdot 0.2 + 40 \cdot 0.4 = 32.2$ г,
что совпадает с массой исходной смеси.

Ответ: Mg, C; не изменится.

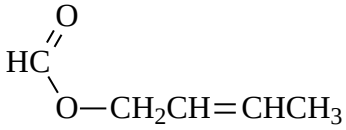
Задача 8 (16 баллов)

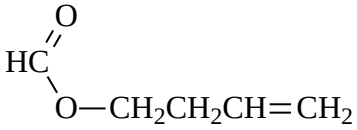
8.1. Смесь метилметакрилата (метилового эфира 2-метилпропеновой кислоты) и его изомера обесцвечивает бромную воду. Продукты гидролиза этой смеси обесцвечивают в 1.25 раза большее количество бромной воды той же концентрации. Предложите возможное строение этого изомера и рассчитайте его массовую долю в смеси. Добавление к исходной смеси еще одного изомера метилметакрилата не изменило количество обесцвечиваемого брома ни до, ни после гидролиза. Предложите строение этого изомера. Напишите уравнения протекающих реакций.

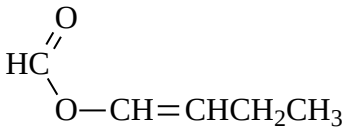
Решение. Поскольку метилметакрилат содержит двойную связь, он реагирует с бромной водой:



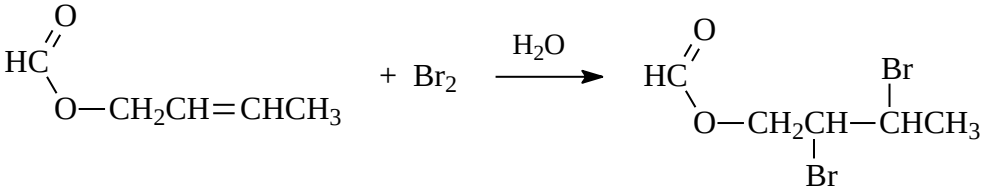
Изомером метилметакрилата ($C_5H_8O_2$) может быть как непредельная кислота, так и сложный эфир непредельной кислоты или непредельного спирта. Поскольку количество брома, вступающего в реакцию с продуктами гидролиза смеси, больше, чем с исходными компонентами, можно предположить, что каждый из продуктов гидролиза изомера метилметакрилата вступает в реакцию с бромной водой. Такими изомерами могут быть, например, эфиры муравьиной кислоты:

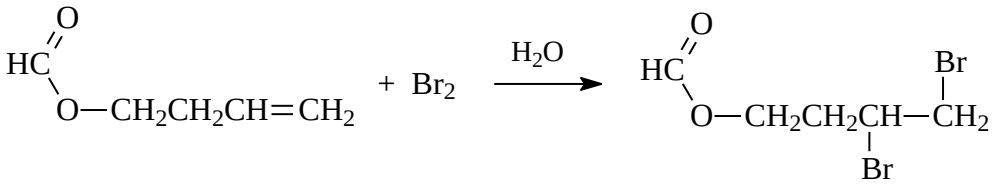


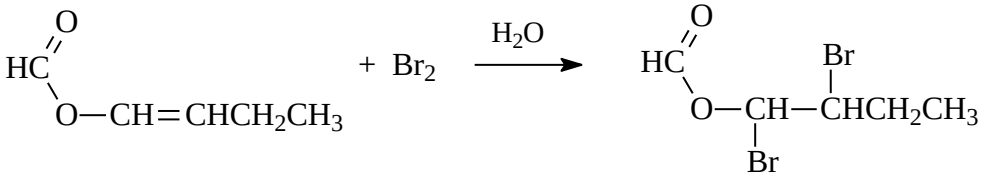




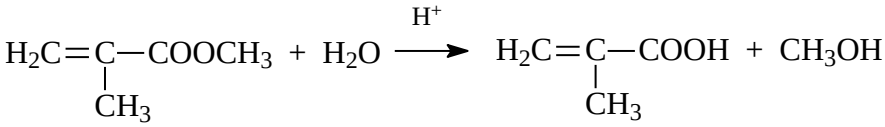
Каждый из них реагирует с бромной водой, присоединяя одну молекулу брома:

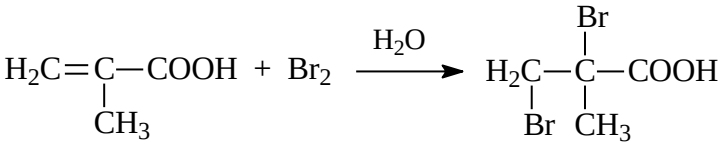




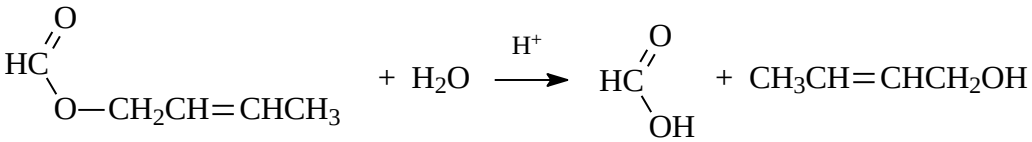


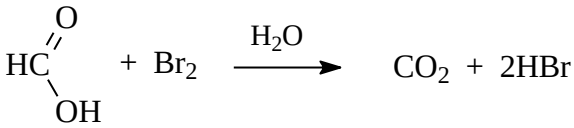
Один из продуктов гидролиза метилметакрилата – 2-метилпропеновая кислота – вступает в реакцию присоединения с бромной водой:

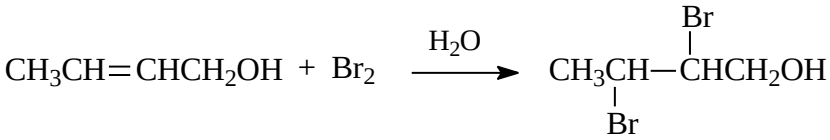


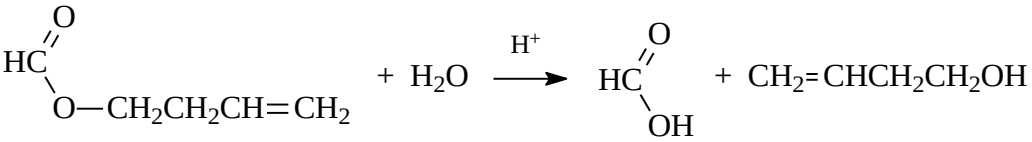


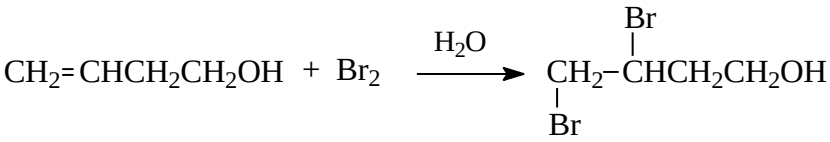
Уравнения гидролиза и взаимодействия с бромом для изомеров метилметакрилата:

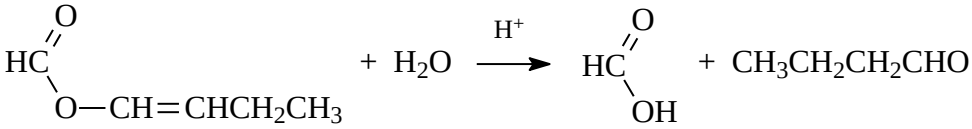


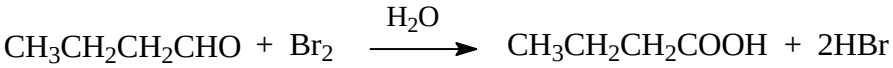




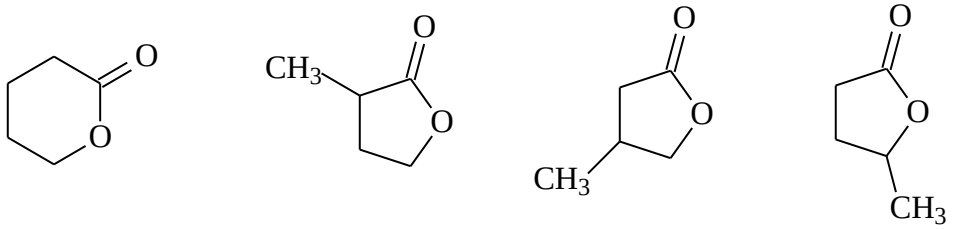








Изомером метилметакрилата, добавление которого в смесь не вызовет изменения количеств брома до и после реакции гидролиза, является один из следующих циклических сложных эфиров (лактонов), который не вступает во взаимодействие с бромной водой:



Для расчёта массовой доли изомера метилметакрилата примем, что метилметакрилата в смеси было x моль, а его изомера – y моль. Тогда смесь изомеров до гидролиза присоединяет (x + y) моль брома, а с продуктами гидролиза может прореагировать (x + 2y) моль брома. По условию,

$$(x + 2y) / (x + y) = 1.25,$$

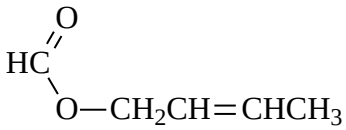
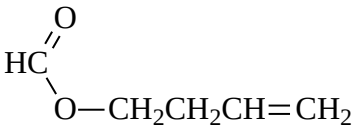
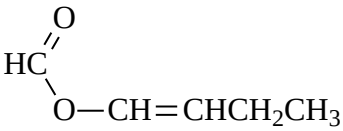
откуда получается $x = 3y$. Поскольку соединения, находящиеся в смеси, являются изомерами, массовая доля изомера метилметакрилата будет равна его мольной доле или 25%.

8.2. Смесь этилакрилата (этилового эфира пропеновой кислоты) и его изомера обесцвечивает бромную воду. Продукты гидролиза этой смеси обесцвечивают в 1.75 раза большее количество бромной воды той же концентрации. Установите возможное строение этого изомера и рассчитайте его массовую долю в смеси. Добавление к исходной смеси еще одного изомера этилакрилата не изменило количество обесцвечиваемого брома ни до, ни после гидролиза. Предложите строение этого изомера. Напишите уравнения протекающих реакций.

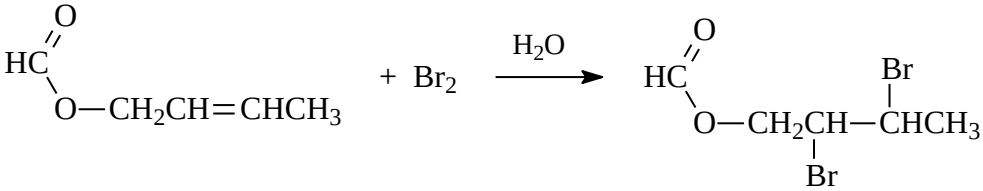
Решение. Поскольку этилакрилат содержит двойную связь, он реагирует с бромной водой:

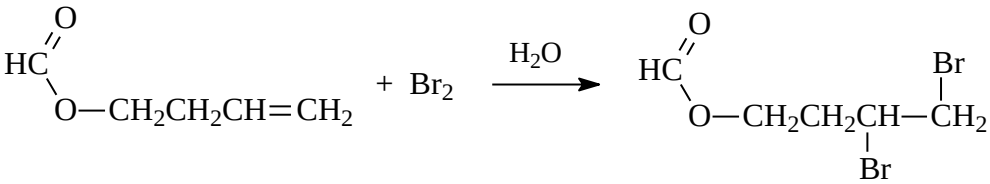
$$H_2C{=}CH{-}COOC_2H_5 + Br_2 \xrightarrow{H_2O} H_2C(Br){-}CH(Br){-}COOC_2H_5$$

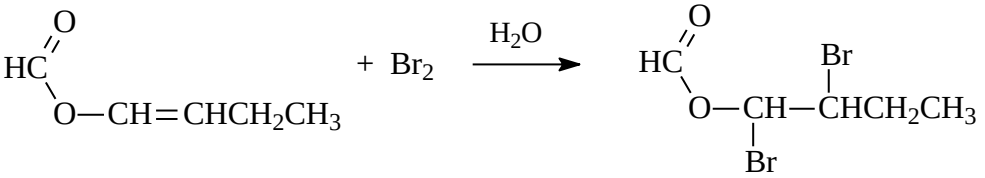
Изомером этилакрилата ($C_5H_8O_2$) может быть как непредельная кислота, так и сложный эфир непредельной кислоты или непредельного спирта. Поскольку количество брома, вступающего в реакцию с продуктами гидролиза смеси, больше, чем с исходными компонентами, можно предположить, что каждый из продуктов гидролиза изомера этилакрилата вступает в реакцию с бромной водой. Такими изомерами могут быть, например, эфиры муравьиной кислоты:

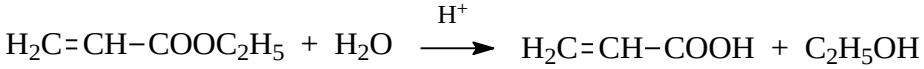
Каждый из них реагирует с бромной водой, присоединяя одну молекулу брома:

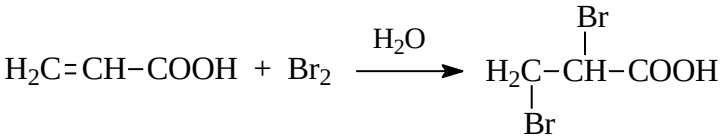




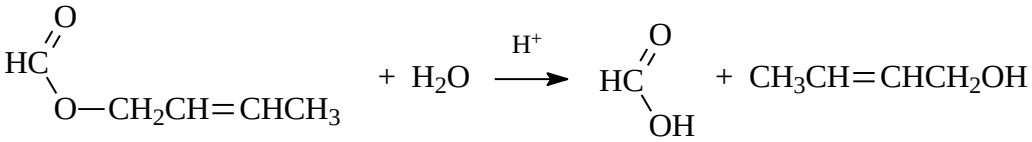


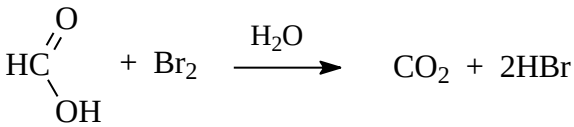
Один из продуктов гидролиза этилакрилата – пропеновая (акриловая) кислота – вступает в реакцию присоединения с бромной водой:

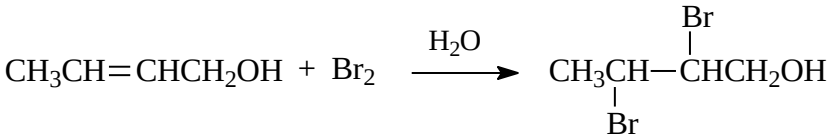


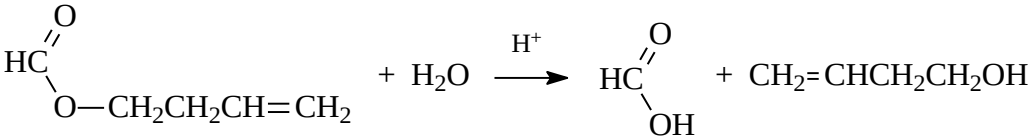


Уравнения гидролиза и взаимодействия с бромом для изомеров этилакрилата:

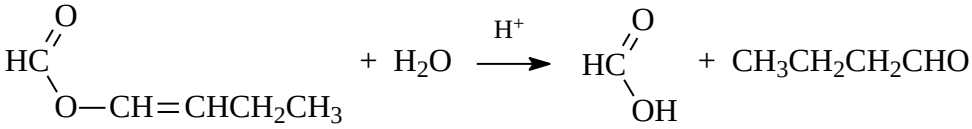






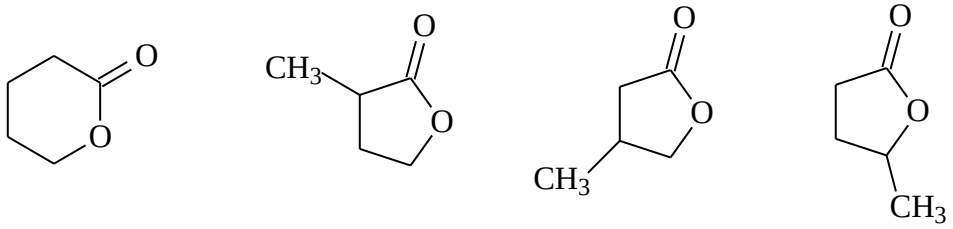


$$CH_2{=}CHCH_2CH_2OH + Br_2 \xrightarrow{H_2O} CH_2Br{-}CH(Br)CH_2CH_2OH$$



$$CH_3CH_2CH_2CHO + Br_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2COOH + 2HBr$$

Изомером этилакрилата, добавление которого в смесь не вызовет изменения количеств брома до и после реакции гидролиза, является одно из следующих соединений:



Для расчёта массовой доли изомера этилакрилата примем, что этилакрилата в смеси было x моль, а его изомера – y моль. Тогда смесь изомеров до гидролиза присоединяет ($x + y$) моль брома, а с продуктами гидролиза может прореагировать ($x + 2y$) моль брома. По условию,

$$(x + 2y) / (x + y) = 1.75,$$

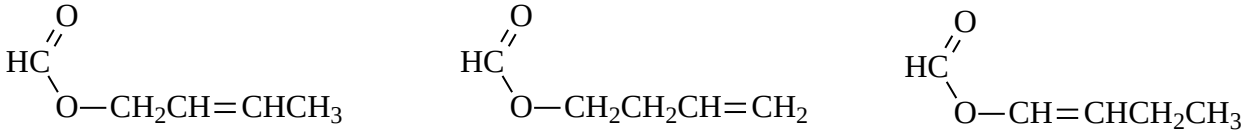
откуда получается $3x = y$. Поскольку соединения, находящиеся в смеси, являются изомерами, массовая доля изомера этилакрилата будет равна его мольной доле или 75%.

8.3. Смесь метилкротоната (метилового эфира 2-бутеновой кислоты) и его изомера обесцвечивает бромную воду. Продукты гидролиза этой смеси обесцвечивают в 1.6 раза большее количество бромной воды той же концентрации. Предложите возможное строение этого изомера и рассчитайте его массовую долю в смеси. Добавление к исходной смеси еще одного изомера метилкротоната не изменило количество обесцвечиваемого брома ни до, ни после гидролиза. Предложите строение этого изомера. Напишите уравнения протекающих реакций.

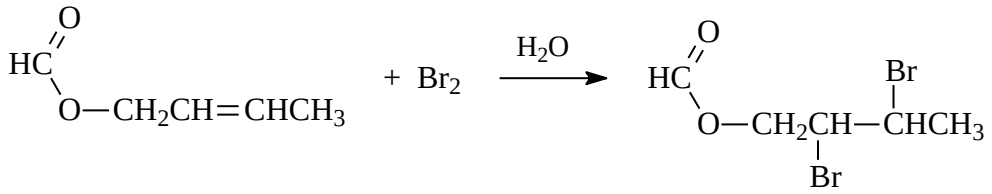
Решение. Поскольку метилкротонат содержит двойную связь, он реагирует с бромной водой:

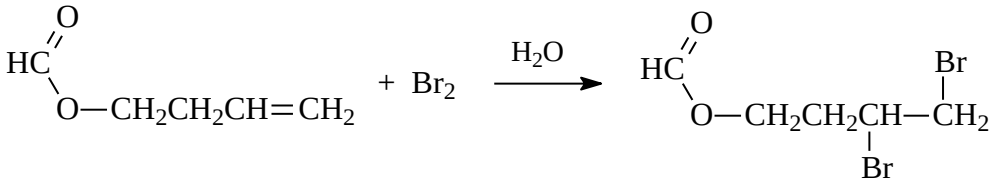
$$CH_3CH{=}CH{-}COOCH_3 + Br_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(Br){-}CH(Br){-}COOCH_3$$

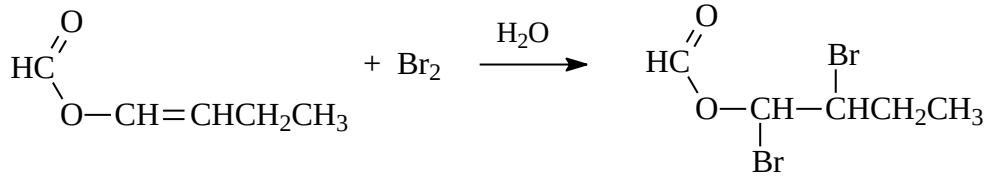
Изомером метилкротоната ($C_5H_8O_2$) может быть как непредельная кислота, так и сложный эфир непредельной кислоты или непредельного спирта. Поскольку количество брома, вступающего в реакцию с продуктами гидролиза смеси, выше, чем с исходными компонентами, можно предположить, что каждый из продуктов гидролиза изомера метилкротоната вступает в реакцию с бромной водой. Такими изомерами могут быть, например, эфиры муравьиной кислоты:



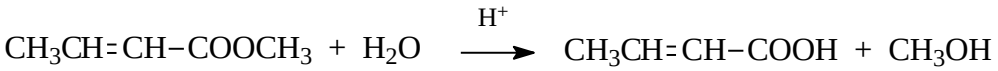
Каждый из них реагирует с бромной водой, присоединяя одну молекулу брома:

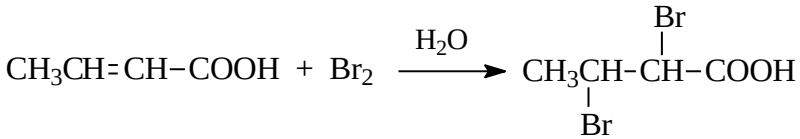




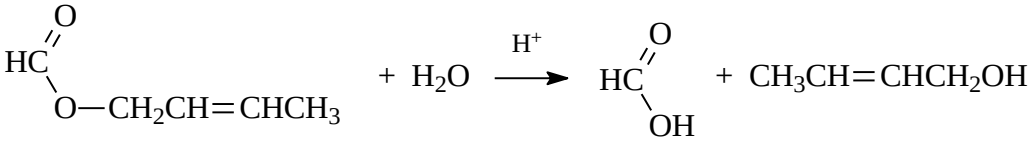


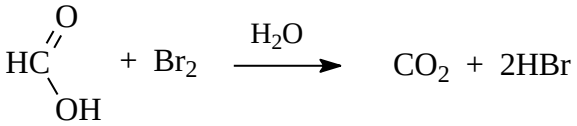
Один из продуктов гидролиза метилкротоната – бутен-2-овая (кротоновая) кислота – вступает в реакцию присоединения с бромной водой:



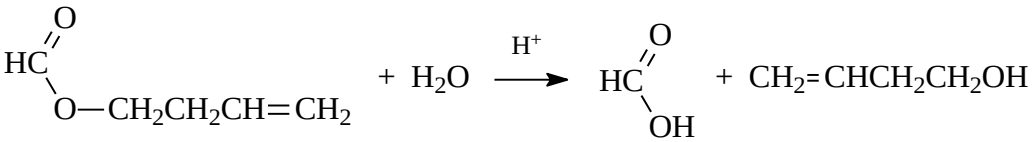


Уравнения гидролиза и взаимодействия с бромом для изомеров метилкротоната:

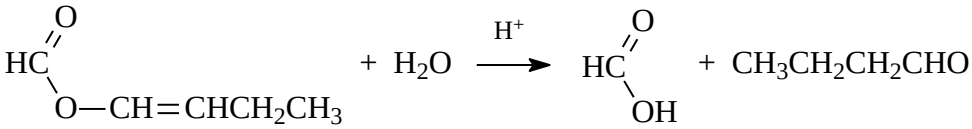




$$CH_3CH{=}CHCH_2OH + Br_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH_2OH$$

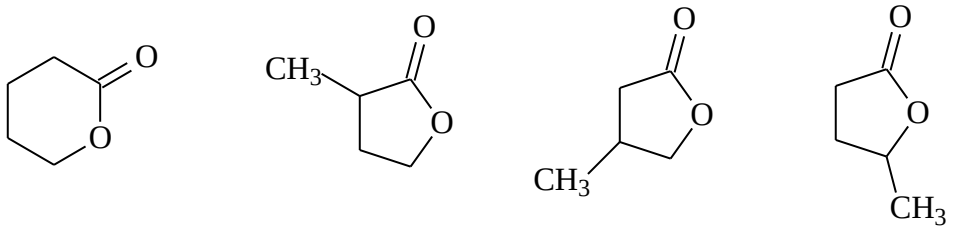


$$CH_2{=}CHCH_2CH_2OH + Br_2 \xrightarrow{H_2O} CH_2\underset{Br}{\underset{|}{-}}\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2OH$$



$$CH_3CH_2CH_2CHO + Br_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2COOH + 2HBr$$

Изомером метилкротоната, добавление которого в смесь не вызовет изменения количеств брома до и после реакции гидролиза, является одно из следующих соединений:



Для расчёта массовой доли изомера метилкротоната примем, что метилкротоната в смеси было x моль, а его изомера – y моль. Тогда смесь изомеров до гидролиза присоединяет (x + y) моль брома, а с продуктами гидролиза может прореагировать (x + 2y) моль брома. По условию,

$$(x + 2y) / (x + y) = 1.6,$$

откуда получается $1.5x = y$. Поскольку соединения, находящиеся в смеси, представляют собой изомеры, массовая доля изомера метилкротоната будет равна мольной доле или 60%.

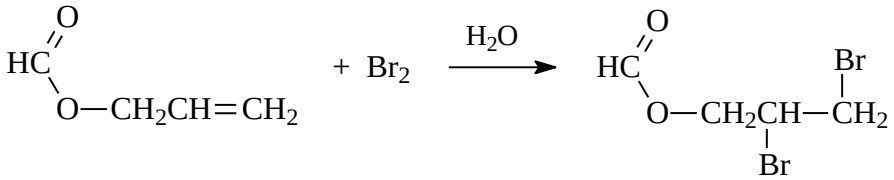
8.4. Смесь метилакрилата (метилового эфира пропеновой кислоты) и его изомера обесцвечивает бромную воду. Продукты гидролиза этой смеси обесцвечивают в 1.4 раза большее количество бромной воды той же концентрации. Предложите возможное строение этого изомера и рассчитайте его массовую долю в смеси. Добавление к исходной смеси еще одного изомера метилакрилата не изменило количество обесцвечиваемого брома ни до, ни после гидролиза. Предложите строение этого изомера. Напишите уравнения протекающих реакций.

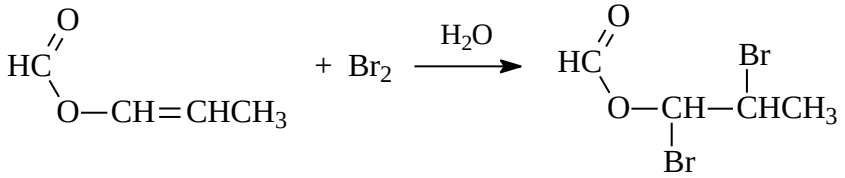
Решение. Поскольку метилакрилат содержит двойную связь, он реагирует с бромной водой:

$$H_2C{=}CH{-}COOCH_3 + Br_2 \xrightarrow{H_2O} H_2C(Br){-}CH(Br){-}COOCH_3$$

Изомером метилакрилата ($C_4H_6O_2$) может быть как непредельная кислота, так и сложный эфир непредельной кислоты или непредельного спирта. Поскольку количество брома, вступающего в реакцию с продуктами гидролиза смеси, больше, чем с исходными компонентами, можно предположить, что каждый из продуктов гидролиза изомера метилметакрилата вступает в реакцию с бромной водой. Такими изомерами могут быть, например, эфиры муравьиной кислоты:

Каждый из них реагирует с бромной водой, присоединяя одну молекулу брома:



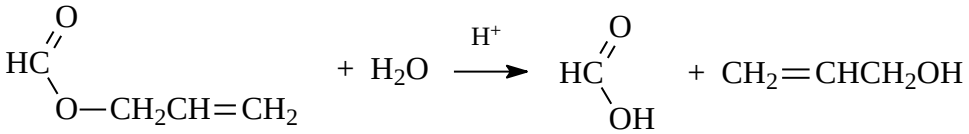


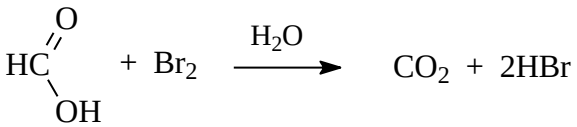
Один из продуктов гидролиза метилакрилата – пропеновая (акриловая) кислота – вступает в реакцию присоединения с бромной водой:

$$H_2C{=}CH{-}COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} H_2C{=}CH{-}COOH + CH_3OH$$

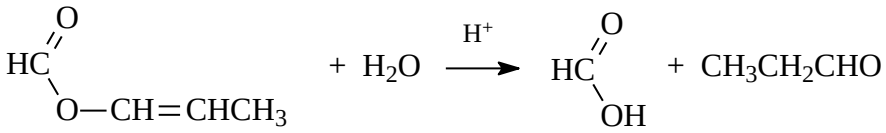
$$H_2C{=}CH{-}COOH + Br_2 \xrightarrow{H_2O} H_2C(Br){-}CH(Br){-}COOH$$

Уравнения гидролиза и взаимодействия с бромом для изомеров метилакрилата:



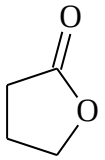


$$CH_2{=}CHCH_2OH + Br_2 \xrightarrow{H_2O} CH_2(Br)-CH(Br)CH_2OH$$



$$CH_3CH_2CHO + Br_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2COOH + 2HBr$$

Изомером метилакрилата, добавление которого в смесь не вызовет изменения количеств брома до и после реакции гидролиза, является следующий циклический сложный эфир (лактон), который не вступает во взаимодействие с бромной водой:



Для расчёта массовой доли изомера метилакрилата примем, что метилметакрилата в смеси было x моль, а его изомера – y моль. Тогда смесь изомеров до гидролиза присоединяет (x + y) моль брома, а с продуктами гидролиза может прореагировать (x + 2y) моль брома. По условию,

$$(x + 2y) / (x + y) = 1.4,$$

откуда получается x = 1.5y. Поскольку соединения, находящиеся в смеси, представляют собой изомеры, массовая доля изомера метилакрилата будет равна его мольной доле или 40%.