

IChO 1979

Теоретические задачи и решения · Ленинград, Советский Союз · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1979/

Задача 1: Программированное задание: 20 вопросов с выбором ответа

При выполнении этого программированного задания обведите буквы, которые, по вашему мнению, соответствуют правильным ответам на каждый из 20 вопросов.

1. Какой элемент окисляется в реакции этилена с водным раствором перманганата калия?

A) углерод, B) водород, C) калий, D) марганец, E) кислород.

2. Сколько литров CO_2 приблизительно выделится при реакции 18 г гидрокарбоната калия с 65 г 10 %-ной серной кислоты?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

3. Какой из следующих углеводородов выделяет наибольшее количество теплоты при полном сгорании 1 литра газа:

A) пропан, B) метан, C) ацетилен, D) этилен, E) все выделяют одинаковое количество теплоты.

4. Сколько изомеров может иметь соединение с формулой $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

5. Какой из следующих углеводородов будет наилучшим моторным топливом?

A) циклооктан, B) 2,2-диметилгексан, C) нормальный октан, D) 3-этилгексан, E) 2,2,4-триметилпентан.

6. С какими из следующих веществ будет реагировать водный раствор высшего оксида элемента № 33?

A) CO_2 , B) K_2SO_4 , C) HCl , D) NaOH , E) магний.

7. Какой должна быть минимальная концентрация (в массовых %) раствора гидроксида калия массой 1 кг для полной нейтрализации 3.57 моль азотной кислоты?

A) 5 %, B) 10 %, C) 15 %, D) 20 %, E) 25 %.

8. Сколько соединений с формулой C_3H_9N может существовать?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

9. В каком из следующих соединений содержание азота (в массовых %) максимально?

A) нитрат калия, B) нитрат бария, C) нитрат алюминия, D) нитрат лития, E) нитрат натрия.

10. К какому атому углерода (укажите его порядковый номер) будет преимущественно присоединяться хлор в реакции HCl с пент-2-еновой кислотой?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

11. Сколько молей воды приходится на один моль нитрата кальция в кристаллогидрате, если массовая доля воды составляет 30.5 %?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

12. Какая из этих органических кислот является самой сильной?

A) бензойная, B) 2-хлорбензойная, C) 4-метилбензойная, D) 2-аминобензойная, E) 4-бромбензойная.

13. Какая из этих кислот имеет наибольшую степень диссоциации?

A) $HClO$, B) $HClO_2$, C) $HClO_3$, D) $HClO_4$, E) все имеют одинаковую степень диссоциации.

14. Какие из приведённых ниже солей не подвергаются гидролизу?

A) бромид калия, B) сульфат алюминия, C) карбонат натрия, D) нитрат железа(III), E) сульфат бария.

15. Сколько литров воздуха приблизительно требуется для полного сгорания 1 литра аммиака?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

16. Какой элемент окисляется при термическом разложении гидрокарбоната натрия?

A) натрий, B) водород, C) кислород, D) углерод, E) ни один.

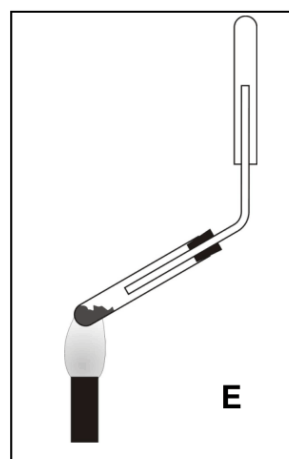
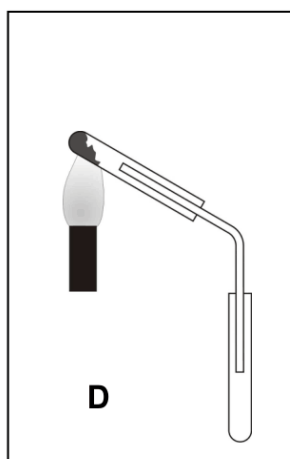
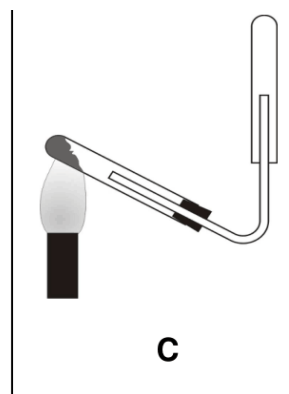
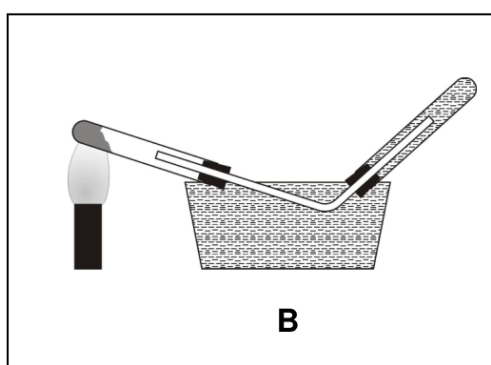
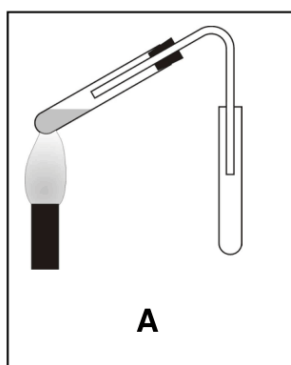
17. Какие из следующих изменений не влияют на химическое равновесие при термическом разложении $CaCO_3$?

A) повышение температуры, B) понижение давления, C) добавление катализатора, D) изменение концентрации CO_2 , E) увеличение количества исходного вещества.

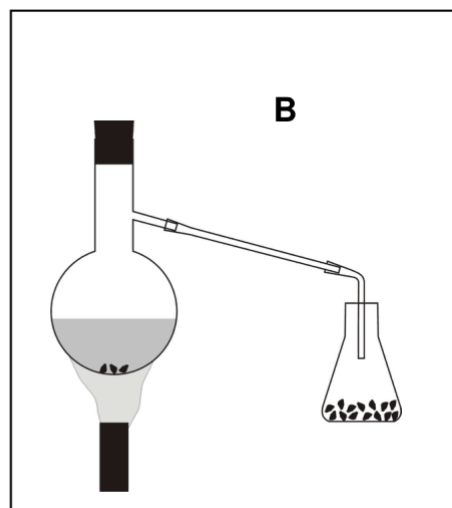
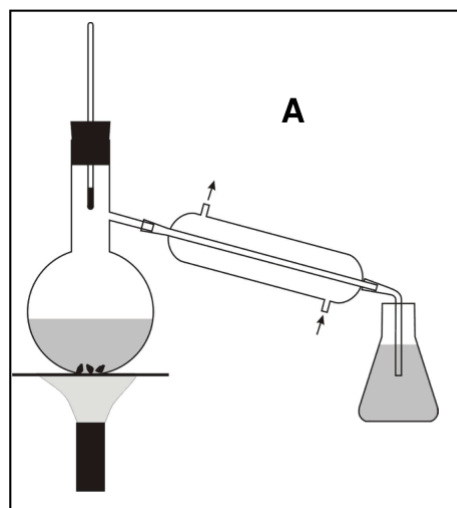
18. Какие из приведённых ниже веществ будут образовываться на Pt-аноде при электролизе водного раствора хлорида алюминия?

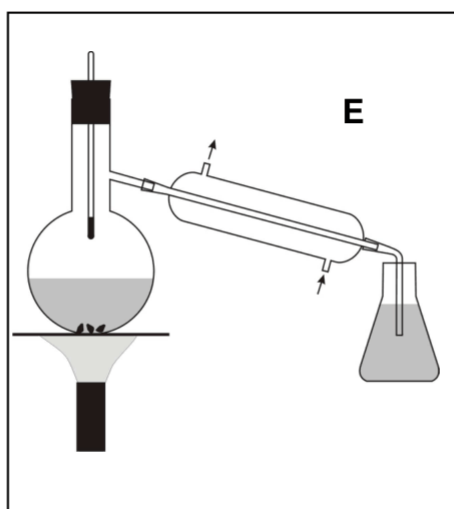
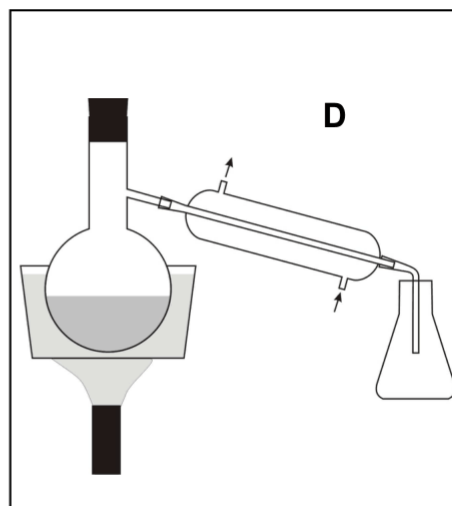
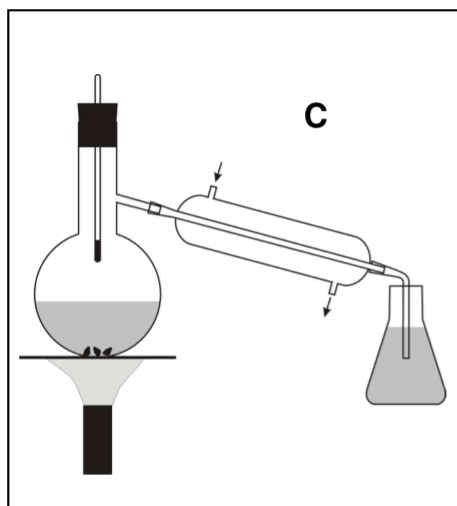
A) алюминий, B) кислород, C) водород, D) гидроксид алюминия, E) хлор.

19. Установки, показанные на рисунках, предназначены для получения аммиака в лабораторных условиях. Нагреваемая пробирка содержит смесь NH_4Cl и $Ca(OH)_2$. На каком рисунке показана правильная установка?



20. Какая из установок, показанных на рисунках, лучше всего подходит для синтеза бромэтана из бромида калия, концентрированной серной кислоты и этанола?





Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

1. A — углерод.
2. C — приблизительно 3 L диоксида углерода, $O=C=O$.
3. A — пропан, CCC.
4. E — 5 изомеров, включая геометрические изомеры.
5. E — 2,2,4-триметилпентан, $CC(C)(C)CC(C)C$.
6. D и E — гидроксид натрия, $[Na^+].[OH^-]$, и магний.
7. D — 20% по массе.
8. D — 4 соединения.
9. D — нитрат лития, $[Li^+].[O-][N+](=O)[O-]$.
10. C — атом углерода 3.
11. D — 4 молекулы кристаллизационной воды: тетрагидрат нитрата кальция, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $[Ca+2].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-].O.O.O.O.$
12. B — 2-хлорбензойная кислота, $O=C(O)c1ccccc1Cl$.
13. D — хлорная кислота, $OC1(=O)(=O)=O$.

14. А и Е — бромид калия, $[K^+] \cdot [Br^-]$, и сульфат бария, $[Ba^{+2}] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$.
15. D — приблизительно 4 L воздуха.
16. Е — ни один.
17. С и Е — добавление катализатора и увеличение количества твёрдого карбоната кальция.
18. В и Е — кислород, $O=O$, и хлор, $ClCl$.
19. С.
20. А.

Решение

Для выбора численных ответов достаточно округлённых атомных масс. Объёмы газов сравниваются при одинаковых температуре и давлении; в вопросе 2 используется общепринятый молярный объём при нормальных условиях 22.4 L mol^{-1} .

Приведённые ниже SMILES ионных солей описывают формальный ионный состав, а не кристаллические структуры. Молекулы воды в гидрате, отделённые точками, не задают их координацию. Повторяющиеся молекулярные частицы — вода O , диоксид углерода $O=C=O$, водород $[H][H]$, кислород $O=O$, азот $N\#N$ и аммиак N . Протон, ион гидроксония и гидроксид-ион обозначаются соответственно $[H^+]$, $[OH_3^+]$ и $[OH^-]$.

1. Окисление этилена — А

Этилен, или этен, $C=C$, в обычной реакции с разбавленным водным раствором перманганата окисляется до этан-1,2-диола, $OSCO$:



Формальная ионная запись SMILES перманганата калия — $[K^+] \cdot [O^-][Mn](=O)(=O)=O$; гидроксида калия — $[K^+] \cdot [OH^-]$.

Степень окисления каждого атома углерода изменяется от -2 в этилене до -1 в диоле. Таким образом, **углерод окисляется**. Степень окисления марганца изменяется от $+7$ до $+4$, поэтому он восстанавливается.

2. Диоксид углерода из гидрокарбоната — С

Гидрокарбонат калия имеет запись $[K^+] \cdot O=C(O)[O^-]$; серная кислота — $OS(=O)(=O)O$. Реакция протекает по уравнению



Ионное представление сульфата калия — $[K^+] \cdot [K^+] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$.

Раствор содержит

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 65 \text{ g} \times 0.10 = 6.5 \text{ g}.$$

Используя $M(\text{KHCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$ и $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$n(\text{KHCO}_3) = \frac{18}{100} = 0.180 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{6.5}{98} = 0.0663 \text{ mol}.$$

Кислота может израсходовать $2(0.0663) = 0.1327 \text{ mol}$ гидрокарбоната, поэтому кислота является лимитирующим реагентом. Следовательно,

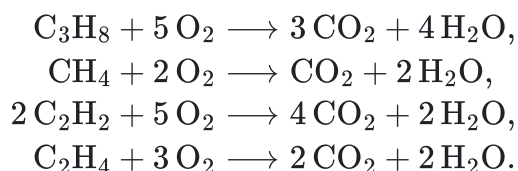
$$n(\text{CO}_2) = 0.1327 \text{ mol},$$

$$V(\text{CO}_2) = 0.1327 \times 22.4 = 2.97 \text{ L} \approx 3 \text{ L}.$$

3. Наибольшее количество теплоты при сгорании равных объёмов газов — А

При одинаковых температуре и давлении равные объёмы газов содержат одинаковые количества вещества в молях. Поэтому следует сравнивать теплоту, выделяющуюся **на моль**, а не на грамм.

Уравнения горения имеют вид



Структуры: пропан ССС, метан С, ацетилен, или этин, С#С и этилен С=С.

Среди перечисленных углеводородов пропан имеет наибольшую молярную теплоту сгорания. Его молекула содержит больше углерода и водорода, способных окисляться, чем любая из остальных перечисленных молекул. Следовательно, **при сгорании одного литра пропана выделяется наибольшее количество теплоты.**

4. Изомеры C₃H₅Br — Е

Считая бром эквивалентным водороду, получаем степень ненасыщенности

$$\text{DBE} = \frac{2(3) + 2 - 5 - 1}{2} = 1.$$

Следовательно, молекула содержит либо одну двойную связь, либо один цикл.

Изомер	SMILES
(<i>E</i>)-1-бромпроп-1-ен	<chem>C/C=C/Br</chem>
(<i>Z</i>)-1-бромпроп-1-ен	<chem>C/C=C\Br</chem>
2-бромпроп-1-ен	<chem>C=C(Br)C</chem>
3-бромпроп-1-ен, или бромистый аллил	<chem>C=CCBr</chem>
Бромциклопропан	<chem>BrC1CC1</chem>

В 1-бромпроп-1-ене каждый атом углерода при двойной связи имеет два разных заместителя. В его *E*- и *Z*-формах старшие заместители — бром и метильная группа — находятся соответственно по разные стороны и по одну сторону двойной связи.

Таким образом, существуют **четыре структурных изомера, но пять изомеров с учётом геометрической изомерии.**

5. Наилучшее моторное топливо — Е

Подразумеваемый критерий — устойчивость к детонации в двигателе с искровым зажиганием. Разветвление обычно улучшает антидетонационные свойства алканов.

Структуры перечисленных соединений:

Углеводород	SMILES
Циклооктан	<chem>C1CCCCC1</chem>

Углеводород	SMILES
2,2-диметилгексан	CC(C)(C)CCCC
Нормальный октан	CCCCCCCC
3-этилгексан	CCC(CC)CCC
2,2,4-триметилпентан	CC(C)(C)CC(C)C

2,2,4-Триметилпентан, обычно называемый изооктаном, — эталонное топливо с сильно разветвлённой структурой, которому присвоено октановое число 100. Именно он является предполагаемым наилучшим вариантом ответа.

6. Реакции высшего оксида элемента 33 — D и E

Элемент 33 — мышьяк. Его высший оксид — оксид мышьяка(V), As_2O_5 , который в воде образует мышьяковую кислоту, $\text{O}=[\text{As}](\text{O})(\text{O})\text{O}$:



Оксид мышьяка(V) — твёрдое вещество с протяжённой структурой; SMILES отдельной молекулы не описывал бы его структуру в твёрдом состоянии.

Кислый раствор реагирует с гидроксидом натрия:

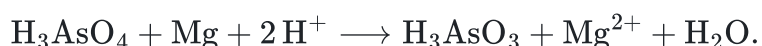


Арсенат-ион имеет запись $\text{O}=[\text{As}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$. Приведённое уравнение описывает полную нейтрализацию; при меньшем количестве гидроксида могут образовываться кислые соли.

Магний также реагирует. Это активный металл-восстановитель, и восстановление кислоты можно представить уравнением



Ион магния имеет запись $[\text{Mg}+2]$. Сам мышьяк(V) также может восстанавливаться; например, уравнение одной из стадий восстановления имеет вид



Здесь мышьяковистая кислота, H_3AsO_3 , имеет запись $\text{O}[\text{As}](\text{O})\text{O}$. Дальнейшее восстановление мышьяка зависит от условий; для установления того, что магний реагирует, не требуется однозначно определять конечный продукт восстановления.

Диоксид углерода и соляная кислота, $[\text{H}]\text{Cl}$, обладают кислотными свойствами, а для сульфата калия в рамках этого сравнения нет обычной движущей силы реакции. Поэтому выбираются **D и E**.

7. Необходимая концентрация гидроксида калия — D

Азотная кислота имеет запись $\text{O}=[\text{N}+](\text{O}-)(\text{O}-)$. Нейтрализация протекает в соотношении один к одному:



Следовательно,

$$n(\text{KOH}) = 3.57 \text{ mol}.$$

Используя $M(\text{KOH}) = 56 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$m(\text{KOH}) = 3.57 \times 56 = 199.92 \text{ g} \approx 200 \text{ g}.$$

Для раствора массой $1.00 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$

$$w(\text{KOH}) = \frac{199.92}{1000} \times 100\% \approx 20.0\%.$$

8. Соединения с формулой $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ — D

Степень ненасыщенности равна нулю:

$$\text{DBE} = \frac{2(3) + 2 + 1 - 9}{2} = 0.$$

Обычные нейтральные соединения являются насыщенными ациклическими аминами.

Распределение трёх атомов углерода между заместителями при азоте даёт:

Соединение	Тип	SMILES
Пропан-1-амин	Первичный амин	<chem>CCCN</chem>
Пропан-2-амин	Первичный амин	<chem>CC(N)C</chem>
<i>N</i> -метилэтанамин	Вторичный амин	<chem>CCNC</chem>
Триметиламин	Третичный амин	<chem>CN(C)C</chem>

Таким образом, существуют **четыре соединения**.

9. Наибольшая массовая доля азота — D

Для нитрата с формулой $\text{M}(\text{NO}_3)_z$

$$w_{\text{N}} = \frac{14z}{A_{\text{M}} + 62z} \times 100\%.$$

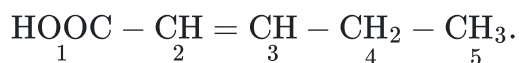
Использование округлённых атомных масс даёт:

Соль	SMILES	Молярная масса / g mol^{-1}	Азот / массовые %
Нитрат калия	<chem>[K+] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>	101	13.86
Нитрат бария	<chem>[Ba+2] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>	261	10.73
Нитрат алюминия	<chem>[Al+3] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>	213	19.72
Нитрат лития	<chem>[Li+] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>	69	20.29
Нитрат натрия	<chem>[Na+] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>	85	16.47

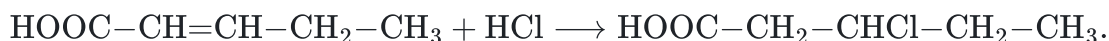
Следовательно, наибольшее содержание азота имеет **нитрат лития**.

10. Присоединение хлороводорода к пент-2-еновой кислоте — C

Пент-2-еновая кислота имеет SMILES CCC=CC(=O)O. Нумерация начинается с карбоксильного атома углерода:



Электроноакцепторная карбоксильная группа делает β -атом углерода, то есть атом углерода 3, местом присоединения хлорид-иона. Суммарная реакция имеет вид



Таким образом, хлор присоединяется преимущественно к **атому углерода 3**, образуя 3-хлорпентановую кислоту.

В ахиральных условиях продукт представляет собой рацемическую смесь. Его два энантиомера описываются записями CC[C@H](Cl)CC(=O)O и CC[C@@H](Cl)CC(=O)O. Эти SMILES задают конфигурацию, но не изображают перераспределение электронов при присоединении.

11. Кристаллогидрат нитрата кальция — D

Запишем формулу кристаллогидрата как $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Молярная масса безводного нитрата кальция равна

$$M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 40 + 2(14 + 3 \times 16) = 164 \text{ g mol}^{-1}.$$

Из массовой доли воды получаем

$$\frac{18n}{164 + 18n} = 0.305.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} 18n &= 0.305(164 + 18n), \\ n &= \frac{0.305 \times 164}{18(1 - 0.305)} = 3.998 \approx 4. \end{aligned}$$

Кристаллогидрат представляет собой **тетрагидрат нитрата кальция**. Проверка даёт

$$\frac{4 \times 18}{164 + 4 \times 18} \times 100\% = 30.51\%,$$

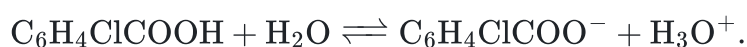
что согласуется с указанным значением 30.5%.

12. Самая сильная органическая кислота — В

Сравниваются следующие структуры:

Кислота	SMILES
Бензойная кислота	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>
2-хлорбензойная кислота	<chem>O=C(O)c1ccccc1Cl</chem>
4-метилбензойная кислота	<chem>O=C(O)c1ccc(C)cc1</chem>
2-аминобензойная кислота	<chem>O=C(O)c1ccccc1N</chem>
4-бромбензойная кислота	<chem>O=C(O)c1ccc(Br)cc1</chem>

Предполагаемая самая сильная кислота — **2-хлорбензойная кислота**. Близко расположенный заместитель хлора оказывает сильное электроноакцепторное действие, которое сочетается с характерным для орто-замещения усилением кислотности бензойной кислоты. Это способствует образованию карбоксилат-иона:



Сопряжённое основание, 2-хлорбензоат-ион, имеет запись O=C([O-])c1ccccc1Cl.

Метильная группа отдаёт электронную плотность. Непротонированная аминогруппа также проявляет электронодонорное действие за счёт сопряжения, тогда как более удалённый заместитель брома в пара-положении усиливает кислотность слабее, чем хлор в орто-

положении.

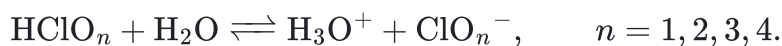
Для 2-аминобензойной кислоты существенны также равновесия с участием цвиттер-иона: её цвиттер-ион имеет запись $\text{O}=\text{C}(\text{[O-]})\text{c1ccccc1[NH3+]}$. Кислотность отдельно протонированного катиона аминокислоты не следует путать с диссоциацией сравниваемой здесь кислоты с нулевым суммарным зарядом.

13. Наибольшая степень диссоциации — D

Рассматриваемые кислоты:

Кислота	SMILES
Хлорноватистая кислота	<chem>OC1</chem>
Хлористая кислота	<chem>OC1=O</chem>
Хлорноватая кислота	<chem>OC1(=O)=O</chem>
Хлорная кислота	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>

Их диссоциацию можно записать в общем виде



Увеличение числа атомов кислорода усиливает оттягивание электронной плотности и стабилизирует сопряжённый анион. Сила кислот возрастает в ряду

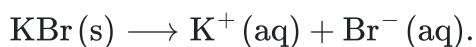


Сопряжённые анионы — гипохлорит $[\text{O-}]\text{Cl}$, хлорит $[\text{O-}]\text{Cl}=\text{O}$, хлорат $[\text{O-}]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$ и перхлорат $[\text{O-}]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$. Это отдельные структуры Льюиса; SMILES не изображает резонансную делокализацию.

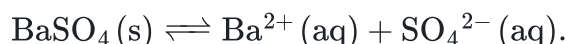
При подразумеваемом сравнении в прочих равных условиях наибольшую склонность к диссоциации имеет **хлорная кислота**.

14. Соли, не подвергающиеся гидролизу — А и Е

Бромид калия образован сильной кислотой и сильным основанием. При его растворении образуются ионы калия $[\text{K}^+]$ и бромид-ионы $[\text{Br}^-]$, ни один из которых не подвергается заметному гидролизу:



Сульфат бария в этой классификации также рассматривается как соль сильного основания и сильной кислоты, не подвергающаяся заметному гидролизу. Кроме того, он очень малорастворим:

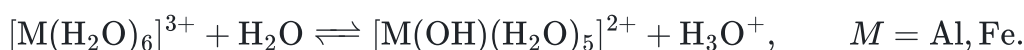


Ион бария имеет запись $[\text{Ba}^{+2}]$, а сульфат-ион — $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

Остальные соли подвергаются гидролизу:

- Акваионы алюминия(III) и железа(III) подкисляют воду вследствие гидролиза.
- Карбонат — анион с основными свойствами, образующий гидроксид-ионы.

Для обоих трёхвалентных металлов первая стадия гидролиза имеет вид

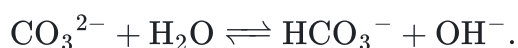


Для полноты приведём SMILES этих частиц с донорно-акцепторными связями:

Частица	SMILES
Гексаакваалюминий(III)	$O \rightarrow [Al+3] (<-O) (<-O) (<-O) (<-O) <-O$
Пентааквагидроксидоалюминий(III)	$[OH-] \rightarrow [Al+3] (<-O) (<-O) (<-O) (<-O) <-O$
Гексаакважелезо(III)	$O \rightarrow [Fe+3] (<-O) (<-O) (<-O) (<-O) <-O$
Пентааквагидроксидожелезо(III)	$[OH-] \rightarrow [Fe+3] (<-O) (<-O) (<-O) (<-O) <-O$

Шесть донорных атомов кислорода образуют приблизительно октаэдрическое координационное окружение; SMILES не кодирует это пространственное расположение.

Гидролиз карбоната протекает по уравнению



Карбонат-ион имеет запись $O=C([O-])[O-]$, а гидрокарбонат-ион — $O=C(O)[O-]$. Таким образом, правильные варианты — **A** и **E**.

15. Воздух, необходимый для сгорания аммиака — D

При обычном горении аммиака образуются азот и вода:



При одинаковых температуре и давлении

$$V(O_2) = \frac{3}{4}V(NH_3).$$

Таким образом, на 1 L аммиака требуется 0.75 L кислорода. Принимая объёмную долю кислорода в воздухе приблизительно равной 21%, получаем

$$V(\text{воздух}) = \frac{0.75}{0.21} = 3.57 \text{ L}.$$

Использование школьного приближения 20% даёт 3.75 L. В обоих случаях ближайший ответ — 4 L.

16. Термическое разложение гидрокарбоната натрия — E

Гидрокарбонат натрия имеет запись $[Na+] \cdot O=C(O)[O-]$. Он разлагается по уравнению



Карбонат натрия имеет запись $[Na+] \cdot [Na+] \cdot O=C([O-])[O-]$.

Степени окисления сохраняются:



Ни одна степень окисления не изменяется, поэтому **ни один элемент не окисляется**.

17. Равновесие разложения карбоната кальция — C и E

Равновесие имеет вид



Карбонат кальция и оксид кальция имеют формальные ионные представления $[Ca+2] \cdot [O-]C(=O)[O-]$ и $[Ca+2] \cdot [O-2]$ соответственно.

Когда присутствуют обе твёрдые фазы, их активности равны единице, поэтому

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}.$$

Следовательно:

- **A:** Повышение температуры способствует эндотермическому разложению.
- **B:** Понижение давления путём расширения снижает парциальное давление диоксида углерода и способствует разложению.
- **C:** Катализатор изменяет скорости достижения равновесия, но не положение равновесия.
- **D:** Изменение концентрации диоксида углерода изменяет реакционное отношение.
- **E:** Добавление дополнительного количества чистого твёрдого карбоната кальция не изменяет его активность и поэтому не смещает равновесие при условии, что твёрдые фазы остаются в системе.

Изменения, не влияющие на положение равновесия, — **C и E**.

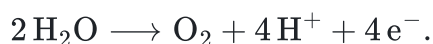
18. Продукты на платиновом аноде — B и E

На инертном платиновом аноде в водном растворе хлорида алюминия окисление хлорид-ионов и окисление воды являются конкурирующими процессами.

Хлорид-ионы, $[\text{Cl}^-]$, образуют хлор:



При окислении воды образуется кислород:



Таким образом, **необходимо включить и кислород, и хлор: B и E**. Соотношение количеств образующихся продуктов зависит от концентрации хлорид-ионов, потенциала электрода, плотности тока и массопереноса; условие задачи не определяет это соотношение.

Образование водорода — катодный процесс, например



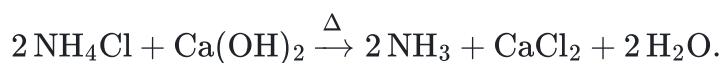
Образование гидроксида алюминия вследствие локального подщелачивания также происходит в катодной области:



Гидроксид алюминия — твёрдое вещество с протяжённой структурой, формально представляемое записью $[\text{Al}+3] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$. Ни он, ни металлический алюминий здесь не являются анодными продуктами.

19. Установка для получения аммиака — C

Реакция получения имеет вид



Ионные представления: хлорид аммония $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, гидроксид кальция $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$ и хлорид кальция $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.

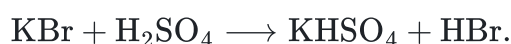
Правильная установка должна удовлетворять трём требованиям:

1. Аммиак легче воздуха, поэтому его собирают в **перевернутый приёмник**, вытесняя воздух вниз.
2. Аммиак хорошо растворим в воде, поэтому собирать его над водой нельзя.
3. Нагреваемая пробирка, в которой получают газ, должна быть наклонена отверстием вниз, чтобы конденсирующаяся вода не стекала обратно на сильно нагретый конец.

Рисунок С удовлетворяет всем трём требованиям. На рисунках А и D приёмники расположены отверстием вверх; в В предпринимается попытка собирать газ над водой; в Е пробирка для получения газа наклонена так, что конденсат может стекать обратно к горячему концу.

20. Установка для получения бромэтана — А

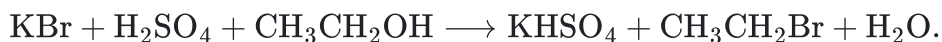
Бромоводород получают из бромида калия и серной кислоты:



Он реагирует с этанолом:



Суммарное уравнение имеет вид



Соответствующие структуры: этанол CCO, бромоводород [H]Br, бромэтан CCBBr и гидросульфат калия [K+] . OS (=O) (=O) [O-].

Бромэтан летуч, и его отгоняют по мере образования. **Установка А** собрана надлежащим образом:

- Резервуар термометра находится возле входа в боковой отвод, где он измеряет температуру пара, поступающего в холодильник.
- Охлаждающая вода поступает через **нижний патрубок со стороны приёмника** и выходит через **верхний патрубок со стороны колбы**, благодаря чему рубашка холодильника остаётся заполненной.
- Газоотводная трубка погружена в жидкость в приёмнике, что помогает удерживать летучий продукт.

В В отсутствует холодильник с водяным охлаждением. В С направление потока охлаждающей воды обратное, а термометр расположен слишком низко. В Е термометр также расположен слишком низко. В D отсутствуют термометр и предусмотренная в А система сбора продукта в жидкость.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 2: Гравиметрический и титриметрический анализ сплава Cd-Sn-Bi-Pb

Сплав состоит из следующих металлов: кадмия, олова, висмута и свинца. Навеску этого сплава массой 1.2860 г обработали раствором концентрированной азотной кислоты.

Индивидуальное соединение металла **А**, выпавшее в осадок, отделили, тщательно промыли,

высушили и прокалили. Масса осадка после прокаливания до постоянной массы составила 0.3265 г.

К раствору, полученному после отделения осадка, добавили избыток водного раствора аммиака. Соединение металла **В** осталось в растворе, тогда как все остальные металлы выпали в осадок в виде малорастворимых соединений. Раствор сначала количественно отделили от осадка, а затем через отделённый раствор пропускали сероводород до насыщения. Полученный осадок, содержащий металл **В**, отделили, промыли и высушили. Масса осадка составила 0.6613 г.

Осадок, содержащий соединения металлов **С** и **Д**, обработали избытком раствора NaOH. Затем раствор и осадок количественно разделили. К щелочному раствору добавили раствор HNO_3 до достижения pH 5 – 6, а к полученному прозрачному раствору добавили избыток раствора K_2CrO_4 . Жёлтый осадок отделили, промыли и количественно перенесли в химический стакан. Наконец, добавили разбавленный раствор H_2SO_4 и кристаллический KI. Образовавшийся в результате реакции иод оттитровывали раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора. На титрование потребовалось 18.46 см^3 раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нормальностью 0.1512.

Последний металл, находившийся в осадке в виде малорастворимого соединения, перевели в ещё менее растворимый фосфат, масса которого составила 0.4675 г.

2.1 Напишите все уравнения химических реакций, на которых основан количественный анализ навески сплава. Назовите металлы **А**, **В**, **С** и **Д**. Рассчитайте массовые доли металлов в сплаве в процентах.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1.** Если обозначить через **С** металл, растворяющийся в избытке гидроксида натрия, а через **Д** — металл, остающийся в осадке:

Обозначение	Металл	Аналитический продукт	Масса в навеске	Массовая доля
А	Олово	SnO_2 , взвешивается после прокаливания	0.2572 g	20.00%
В	Кадмий	CdS , взвешивается	0.5145 g	40.01%
С	Свинец	PbCrO_4 , определяется иодометрически	0.1928 g	14.99%
Д	Висмут	BiPO_4 , взвешивается	0.3214 g	24.99%

Соотношение для иодометрического определения:

$$n(\text{Pb}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

Уравнения аналитических реакций с расставленными коэффициентами приведены ниже.

Решение

2.1. Идентификация, реакции и состав

Масса навески равна $m_0 = 1.2860$ g. Поскольку атомные массы не приведены, используем общепринятые значения

$$A_r(\text{Sn}) = 118.71, \quad A_r(\text{Cd}) = 112.41, \quad A_r(\text{Pb}) = 207.2, \quad A_r(\text{Bi}) = 208.98, \\ A_r(\text{O}) = 16.00, \quad A_r(\text{S}) = 32.06, \quad A_r(\text{P}) = 30.97.$$

Там, где это уместно, уравнения записаны в сокращённой ионной форме.

Идентификация А: олово

Концентрированная азотная кислота окисляет олово до нерастворимого гидратированного оксида олова(IV), традиционно называемого *метаоловянной кислотой* и представляемого условной формулой H_2SnO_3 :



Остальные металлы переходят в раствор в виде нитратов:



При прокаливании гидратированный осадок олова превращается в оксид олова(IV):



Таким образом, **А — олово**, а гравиметрическая форма массой 0.3265 g — SnO_2 . Каждый моль этого соединения содержит один моль олова:

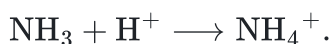
$$m(\text{Sn}) = 0.3265 \text{ g} \times \frac{118.71}{150.71} = 0.2571748 \text{ g}.$$

Следовательно,

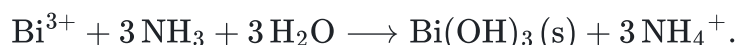
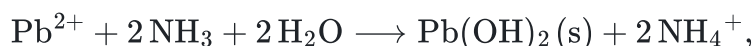
$$w(\text{Sn}) = \frac{0.2571748}{1.2860} \times 100\% = 20.00\%.$$

Идентификация В: кадмий

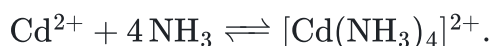
Добавленный аммиак сначала нейтрализует остаточную кислоту:



Свинец и висмут осаждаются в виде гидроксидов:



В избытке аммиака кадмий остаётся в растворе в виде растворимого комплексного иона тетраамминкадмия(II):



При пропускании сероводорода через отделённый аммиачный раствор осаждается сульфид кадмия. С учётом связывания протонов аммиаком суммарное уравнение имеет вид



Таким образом, **В — кадмий**, взвешиваемый в виде CdS:

$$m(\text{Cd}) = 0.6613 \text{ g} \times \frac{112.41}{112.41 + 32.06} = 0.5145479 \text{ g}.$$

Отсюда

$$w(\text{Cd}) = \frac{0.5145479}{1.2860} \times 100\% = 40.01\%.$$

Разделение свинца и висмута

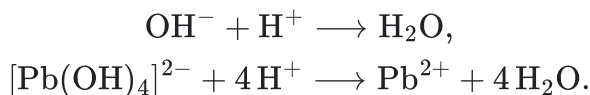
Гидроксид свинца(II) амфотерен и растворяется в избытке гидроксид-ионов. Традиционная запись с образованием гидроксокомплекса имеет вид



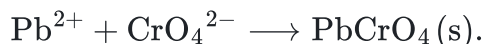
Гидроксид висмута(III) в этих условиях остаётся в осадке. Поэтому, обозначая металл, перешедший в раствор, через **C**, а оставшийся в осадке — через **D**, получаем

$$C = \text{Pb}, \quad D = \text{Bi}.$$

Азотная кислота нейтрализует избыток гидроксид-ионов и разрушает гидроксокомплекс свинца:

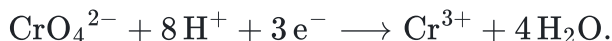


При последующем добавлении хромата калия осаждается жёлтый хромат свинца(II):

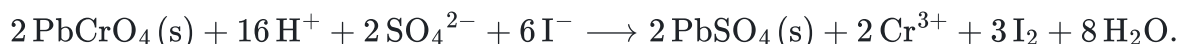


Иодометрическое определение свинца

В кислом растворе хром(VI) в выделенном хромате окисляет иодид до иода и восстанавливается до хрома(III). Полуреакция его восстановления имеет вид



С учётом осаждения сульфата свинца(II) суммарное уравнение реакции с серной кислотой и иодидом имеет вид



Выделившийся иод титруют тиосульфатом:



Крахмал позволяет обнаружить исчезновение иода в конечной точке титрования; в стехиометрическом расчёте он не участвует.

Из двух молей хромата свинца образуются три моля иода, на титрование которых расходуются шесть молей тиосульфата. Следовательно,

$$n(\text{Pb}) = n(\text{PbCrO}_4) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

В этом титровании один моль тиосульфата соответствует одному окислительно-восстановительному эквиваленту, поэтому его раствор нормальностью 0.1512 имеет концентрацию $0.1512 \text{ mol L}^{-1}$. Сохраняя дополнительные значащие цифры в промежуточных расчётах, получаем

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.1512 \text{ mol L}^{-1})(18.46 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.791152 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Таким образом,

$$n(\text{Pb}) = 9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

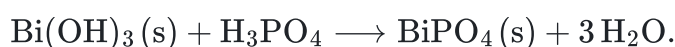
$$m(\text{Pb}) = (9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol})(207.2 \text{ g mol}^{-1}) = 0.1927756 \text{ g},$$

и

$$w(\text{Pb}) = \frac{0.1927756}{1.2860} \times 100\% = 14.99\%.$$

Гравиметрическое определение висмута

Оставшийся осадок висмута переводят в фосфат висмута(III). В условии не указан реагент, используемый для получения фосфата; уравнение с расставленными коэффициентами для случая использования фосфорной кислоты имеет вид



Каждый моль BiPO_4 содержит один моль висмута:

$$m(\text{Bi}) = 0.4675 \text{ g} \times \frac{208.98}{208.98 + 30.97 + 4(16.00)} = 0.3214284 \text{ g}.$$

Следовательно,

$$w(\text{Bi}) = \frac{0.3214284}{1.2860} \times 100\% = 24.99\%.$$

Сумма независимо определённых масс металлов составляет

$$0.2571748 + 0.5145479 + 0.1927756 + 0.3214284 = 1.2859267 \text{ g},$$

или 99.9943% массы навески. Это хорошо согласуется с 1.2860 g; массовое соотношение олова, кадмия, свинца и висмута составляет приблизительно 20 : 40 : 15 : 25 соответственно.

Названия и SMILES молекул и ионов

Следующие обозначения идентифицируют использованные выше частицы. Координационные стрелки обозначают передачу электронной пары от лиганда к металлу; эти SMILES не задают трёхмерную геометрию координационного окружения. Ион тетраамминкадмия(II) традиционно изображают с тетраэдрическим расположением четырёх аммиачных лигандов. Обозначение H^+ в водном растворе соответствует сольватированному протону.

Частица и название	SMILES
HNO_3 , азотная кислота	<chem>O[N+](=O)[O-]</chem>
H_2SO_4 , серная кислота	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
H_3PO_4 , фосфорная кислота	<chem>OP(=O)(O)O</chem>
H_2O , вода	<chem>O</chem>
NO_2 , радикал диоксида азота	<chem>[O]N=O</chem>
NH_3 , аммиак	<chem>N</chem>
H_2S , сероводород	<chem>S</chem>
I_2 , иод	<chem>I I</chem>

Частица и название	SMILES
H^+ , ион водорода	[H+]
OH^- , гидроксид-ион	[OH-]
NH_4^+ , ион аммония	[NH4+]
NO_3^- , нитрат-ион	[O-][N+](=O)[O-]
Cd^{2+} , ион кадмия(II)	[Cd+2]
Pb^{2+} , ион свинца(II)	[Pb+2]
Bi^{3+} , ион висмута(III)	[Bi+3]
Cr^{3+} , ион хрома(III)	[Cr+3]
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ион тетраамминкадмия(II)	[NH3]->[Cd+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]
$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, тетрагидроксоплюмбат(II)-ион	[OH-]->[Pb+2](<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]
CrO_4^{2-} , хромат-ион	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
SO_4^{2-} , сульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[O-]
I^- , иодид-ион	[I-]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, тиосульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, тетратионат-ион	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

Твёрдые соединения, используемые в анализе, имеют протяжённые структуры и не состоят из отдельных молекул. Приведённые ниже SMILES с разделёнными точками компонентами представляют **формальные формульные единицы**, а не кристаллические решётки. В частности, для гидратированного оксида олова(IV) не существует единственной молекулярной записи SMILES; соответствующая запись отражает условный состав $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Твёрдое вещество и название	SMILES формальной формульной единицы
H_2SnO_3 , метаоловянная кислота / гидратированный оксид олова(IV)	[Sn+4].[O-2].[O-2].O
SnO_2 , оксид олова(IV)	[Sn+4].[O-2].[O-2]
CdS , сульфид кадмия	[Cd+2].[S-2]
$\text{Pb}(\text{OH})_2$, гидроксид свинца(II)	[Pb+2].[OH-].[OH-]
$\text{Bi}(\text{OH})_3$, гидроксид висмута(III)	[Bi+3].[OH-].[OH-].[OH-]
PbCrO_4 , хромат свинца(II)	[Pb+2].[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
PbSO_4 , сульфат свинца(II)	[Pb+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
BiPO_4 , фосфат висмута(III)	[Bi+3].[O-]P(=O)([O-])[O-]

Крахмал — полимерный индикатор, для которого не существует единственной молекулярной записи SMILES.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Химические процессы в пяти смесях реагентов (ионные и органические уравнения)

Какие химические процессы могут протекать при взаимодействии:

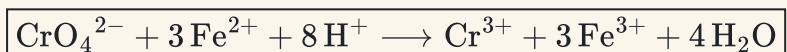
- a) сульфата алюминия-аммония с баритовой водой,
- b) хромата калия, хлорида железа(II) и серной кислоты,
- c) кальцинированной соды и гидросульфата натрия,
- d) 4-бромэтилбензола и хлора,
- e) н-пропилового спирта, фенола и концентрированной серной кислоты?

Напишите ионные уравнения реакций, протекающих в водных растворах. Для остальных химических реакций напишите полные уравнения и укажите тип реакции. Укажите различия в условиях проведения тех реакций, которые могут приводить к образованию различных веществ.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **a)** Сульфат бария и гидроксид алюминия выпадают в осадок, выделяется аммиак. В избытке гидроксид-ионов гидроксид алюминия растворяется с образованием тетрагидроксоалюминат-иона.
- **b)** В кислой среде хромат окисляет железо(II) до железа(III), а хром(VI) восстанавливается до хрома(III):



- **c)** Один эквивалент кислоты на карбонат-ион даёт гидрокарбонат; два — углекислый газ и воду. В обоих случаях гидросульфат превращается в сульфат.
- **d)** При хлорировании в темноте в присутствии катализатора — кислоты Льюиса — происходит замещение в ароматическом кольце, преимущественно в орто-положении к этильной группе. При фотохимическом хлорировании замещение происходит преимущественно в бензильном положении с образованием рацемического 1-бром-4-(1-хлорэтил)бензола.
- **e)** В зависимости от температуры и соотношения реагентов возможны образование пропилгидросульфата, межмолекулярная дегидратация с образованием простых эфиров, элиминирование с образованием пропена и орто-/пара-сульфирование фенола. Если образовавшийся пропен остаётся в контакте с фенолом и кислотой, алкилирование кольца также может приводить к образованию орто- и пара-изопропилфенола.

Названия и SMILES химических частиц и органических продуктов приведены ниже.

Решение

SMILES солей описывают ионные формульные единицы, а не кристаллические решётки. В приведённых ниже обозначениях ионов металлов в водном растворе координированная вода опущена. Общие для рассматриваемых реакций частицы: вода, H_2O , O ; ион водорода, H^+ , $[\text{H}^+]$; и гидроксид-ион, OH^- , $[\text{OH}^-]$.

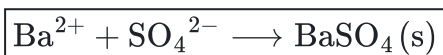
а) Сульфат алюминия-аммония с баритовой водой

Сульфат алюминия-аммония имеет формулу соли $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$. Баритовая вода — это водный раствор гидроксида бария, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$.

В реакции участвуют ионы аммония, $[\text{NH}_4^+]$; алюминия(III), $[\text{Al}^{3+}]$; бария(II), $[\text{Ba}^{2+}]$; сульфат-ионы, $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$; и гидроксид-ионы.

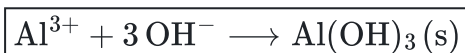
Необходимо рассмотреть три процесса.

1. Осаждение сульфата бария



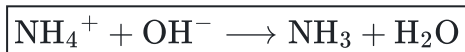
Сульфат бария, $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, малорастворим.

2. Осаждение гидроксида алюминия



Гидроксид алюминия, $[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$, первоначально выпадает в осадок.

3. Превращение аммония в аммиак



Продуктом является аммиак, N . Нагревание способствует его выделению из раствора.

Гидроксид алюминия амфотерен. При достаточно большом **избытке гидроксид-ионов** он растворяется:



Продуктом является тетрагидроксоалюминат-ион, $[\text{Al}^-](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$, с приблизительно тетраэдрическим координационным окружением алюминия. Расположение формального заряда в этой записи SMILES не отражает степень окисления алюминия, которая остаётся равной $+3$.

Таким образом, алюминийсодержащий продукт зависит от количества баритовой воды: при умеренной щёлочности образуется осадок гидроксида, а при достаточном избытке щёлочи — растворённый алюминат. Сульфат бария остаётся в осадке.

б) Хромат калия, хлорид железа(II) и серная кислота

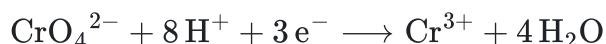
Реагенты:

Название	Формула	SMILES
Хромат калия	K_2CrO_4	$[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$

Название	Формула	SMILES
Хлористое железо, или хлорид железа(II)	FeCl ₂	[Fe+2].[Cl-].[Cl-]
Серная кислота	H ₂ SO ₄	OS(=O)(=O)O

Хромат-ион, [O-][Cr](=O)(=O)[O-], содержит хром в степени окисления +6. Он принимает три электрона с образованием иона хрома(III), [Cr+3]. Каждый ион железа(II), [Fe+2], отдаёт один электрон с образованием иона железа(III), [Fe+3].

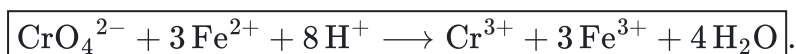
Уравнения полуреакций:



и

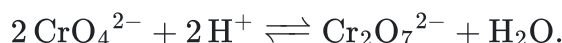


Умножая второе уравнение на три и складывая уравнения, получаем



Это **окислительно-восстановительная реакция**. Точное стехиометрическое соотношение составляет три моля железа(II) на один моль хромата.

Подкисление также смещает хромат-дихроматное равновесие:



Дихромат-ион имеет SMILES [O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]. С использованием этой формы эквивалентное уравнение окислительно-восстановительной реакции записывается как



Ион калия, [K+], хлорид-ион, [Cl-], и сульфат-ион являются ионами-наблюдателями в основной окислительно-восстановительной реакции. Достаточная кислотность также предотвращает осаждение образующихся ионов трёхвалентных металлов в виде гидроксидов.

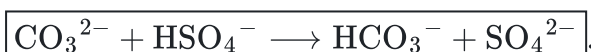
с) Кальцинированная сода и гидросульфат натрия

«Кальцинированная сода» означает безводный карбонат натрия, Na₂CO₃, [Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]. Гидросульфат натрия — это NaHSO₄, [Na+].OS(=O)(=O)[O-].

Рассматриваемые ионы: карбонат-ион, [O-]C(=O)[O-]; гидросульфат-ион, OS(=O)(=O)[O-]; и ион-наблюдатель натрия, [Na+].

Каждый гидросульфат-ион отдаёт один кислотный протон. Карбонат-ион может последовательно принять два протона.

При соотношении **один моль гидросульфата на один моль карбоната** суммарная реакция имеет вид



Углеродсодержащим продуктом является гидрокарбонат-ион, также называемый бикарбонат-ионом, O=C(O)[O-]. Низкая температура способствует его сохранению в растворе.

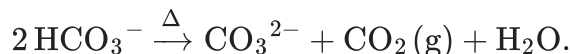
Добавление второго эквивалента кислоты приводит к реакции



Углекислый газ имеет SMILES $O=C=O$. Суммарное уравнение для двух эквивалентов кислоты:



Это **кисотно-основные реакции**, причём на второй стадии выделяется газ. Нагревание и возможность свободного выхода углекислого газа также способствуют его удалению из растворов, содержащих гидрокарбонат:



d) 4-Бромэтилбензол и хлор

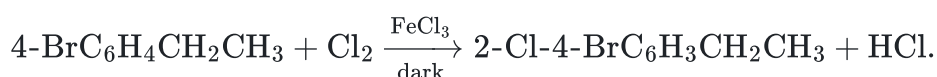
Под исходным веществом понимается **1-бром-4-этилбензол**, $4-BrC_6H_4CH_2CH_3$, CCc1ccc(Br)cc1.

Хлор — Cl_2 , ClCl. При каждом акте замещения образуется хлороводород, HCl , [H]Cl.

Рассматриваемые органические продукты:

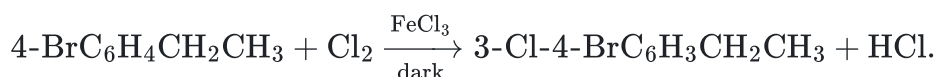
Продукт	SMILES
4-Бром-2-хлор-1-этилбензол: хлор в орто-положении к этильной группе	<chem>CCc1c(Cl)cc(Br)cc1</chem>
1-Бром-2-хлор-4-этилбензол: хлор в орто-положении к брому	<chem>CCc1cc(Cl)c(Br)cc1</chem>
1-Бром-4-(1-хлорэтил)бензол, продукт замещения в бензильном положении	<chem>C[C@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem> и <chem>C[C@@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>
1-Бром-4-(2-хлорэтил)бензол, продукт замещения на конце боковой цепи	<chem>ClCCc1ccc(Br)cc1</chem>
1-Бром-4-(1,1-дихлорэтил)бензол	<chem>CC(Cl)(Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>

Ароматическое замещение. В темноте в присутствии катализатора — кислоты Льюиса, например хлорида железа(III), $FeCl_3$, [Fe+3].[Cl-].[Cl-].[Cl-], происходит электрофильное ароматическое замещение:



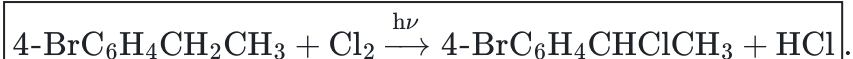
Здесь положения в кольце в формуле нумеруются от атома углерода, несущего этильную группу. Этильная группа активирует кольцо и направляет замещение в орто- и пара-положения. Пара-положение занято, поэтому предпочтительны эквивалентные положения 2 и 6.

Бром дезактивирует кольцо, но также направляет замещение в орто- и пара-положения. Поэтому возможно образование другого отличающегося продукта монохлорирования кольца:



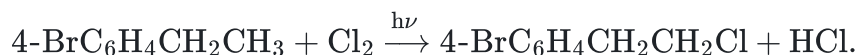
Обычно преобладает продукт, образование которого направляется этильной группой; условие задачи не позволяет определить точное соотношение изомеров.

Замещение в боковой цепи. При облучении, без условий катализа кислотой Льюиса, применяемых для хлорирования кольца, протекает радикальная цепная реакция преимущественно у бензильного атома углерода:

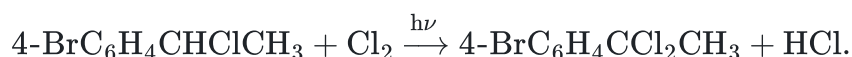


Отрыв бензильного атома водорода предпочтителен, поскольку образующийся радикал стабилизирован резонансом. Продукт содержит стереогенный атом углерода. Образование через плоский радикал в ахиральной среде даёт **рацемическую пару**, представленную двумя стереохимическими записями SMILES выше.

Радикальное хлорирование не обладает абсолютной селективностью; возможно также замещение на конце боковой цепи:



При избытке хлора или длительном облучении возможно дальнейшее замещение в боковой цепи, например



Таким образом, выбор между освещением и катализом кислотой Льюиса определяет основное место протекания реакции, а воздействие хлора — степень замещения.

е) н-Пропиловый спирт, фенол и концентрированная серная кислота

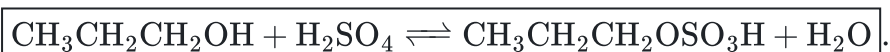
Исходные органические вещества — пропан-1-ол, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, и фенол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Oc1ccccc1 .

Структуры основных продуктов, рассматриваемых ниже:

Продукт	SMILES
Пропилгидросульфат	<chem>CCCOS(=O)(=O)O</chem>
Ди-н-пропиловый эфир, или 1-пропоксипропан	<chem>CCCOCC</chem>
н-Пропилфениловый эфир, или пропоксипропан	<chem>CCCOc1ccccc1</chem>
Пропен	<chem>C=CC</chem>
2-Гидроксипропансульфокислота	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)O</chem>
4-Гидроксипропансульфокислота	<chem>Oc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>
2-Изопропилфенол	<chem>CC(C)c1ccccc1O</chem>
4-Изопропилфенол	<chem>CC(C)c1ccc(O)cc1</chem>

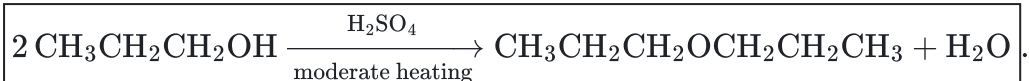
Концентрированная серная кислота может действовать как кислотный катализатор, водоотнимающий реагент и сульфировующий реагент. Поэтому у этой смеси нет единственного продукта, образующегося независимо от условий.

Образование сложного эфира серной кислоты. При относительно низкой температуре взаимодействие спирта с концентрированной серной кислотой может приводить к образованию пропилгидросульфата:

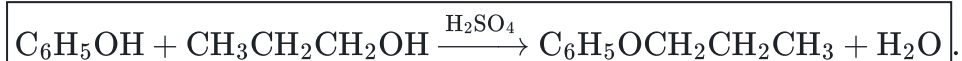


Это **этерификация**. Низкое содержание воды благоприятствует образованию сложного эфира; разбавление способствует его гидролизу.

Межмолекулярная дегидратация: образование простого эфира. При избытке первичного спирта и умеренном нагревании в условиях кислотного катализа две молекулы спирта могут образовать ди-*n*-пропиловый эфир:

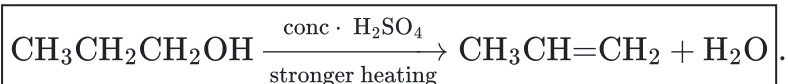


Межмолекулярная дегидратация с участием фенола аналогичным образом может приводить к образованию смешанного простого эфира:



Это **образование простого эфира**, включающее замещение у первичного атома углерода пропильной группы. Атом кислорода фенола связывается с этим атомом углерода; связь между ароматическим атомом углерода и кислородом сохраняется. Из-за конкурирующих реакций в смеси трёх реагентов это уравнение не означает селективного образования чистого смешанного простого эфира.

Внутримолекулярная дегидратация: образование алкена. Более сильное нагревание, особенно при удалении газообразного продукта, благоприятствует элиминированию:

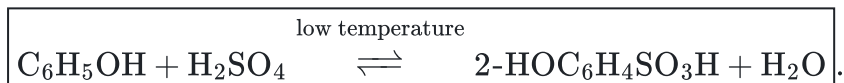


Это **реакция элиминирования**. Пропен не имеет *E/Z*-стереоизомеров, поскольку один из атомов углерода двойной связи несёт два атома водорода.

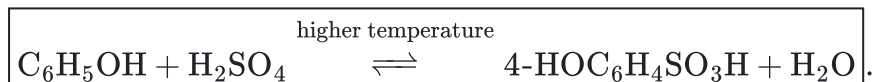
Выбор между образованием простого эфира и алкена зависит от температуры, соотношения кислоты и спирта и удаления продуктов; универсальной чёткой температурной границы между этими процессами нет.

Сульфирование фенола. Гидроксильная группа сильно активирует ароматическое кольцо и направляет электрофильное замещение в орто- и пара-положения.

При низкой температуре, обычно около 20 °C, предпочтительно орто-сульфирование:



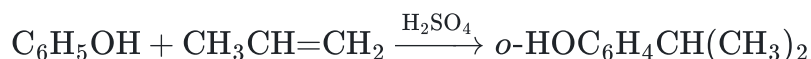
При нагревании, обычно примерно до 100 °C, преимущественно образуется пара-продукт:



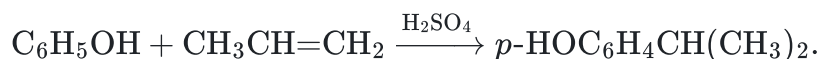
Обе реакции являются **реакциями электрофильного ароматического замещения**.

Сульфирование обратимо; нагревание позволяет распределению продуктов смещаться в сторону менее пространственно затруднённого пара-изомера. Эти температуры указывают приблизительные режимы реакции, а не границы образования исключительно одного продукта.

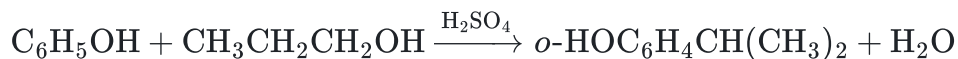
Возможное алкилирование кольца при сохранении пропена в смеси. Если пропен, образовавшийся при дегидратации, остаётся в контакте с фенолом и кислотой, он может действовать как алкилирующий реагент. Кислотная активация благоприятствует присоединению через вторичный атом углерода с образованием изопропильных заместителей:



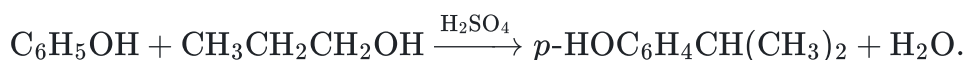
и



Это **реакции электрофильного ароматического замещения**. Суммирование дегидратации спирта с любой из реакций алкилирования даёт соответствующее полное суммарное уравнение:



или



Удаление пропена способствует его выделению в качестве отдельного продукта; сохранение его в контакте с фенолом делает возможной эту дополнительную реакцию.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Определение формулы соединения азота с водородом X по его термическому разложению

Соединение **X** содержит азот и водород. При сильном нагревании 3.2 г **X** происходит его разложение без образования твёрдого остатка. Полученная смесь газов частично поглощается серной кислотой (объём газовой смеси уменьшается в 2.8 раза). Непоглощённый газ, представляющий собой смесь водорода и азота, при нормальных условиях занимает объём 1.4 дм³ и имеет плотность 0.786 г дм⁻³.

Определите формулу соединения **X**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **Задача 4: Гидразин**, N_2H_4 , структурная формула $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, SMILES `NN`, согласуется со всеми числовыми данными **при неполном разложении**: по расчёту разлагается 87.5%, а оставшиеся пары гидразина поглощаются вместе с аммиаком. Полное разложение исключительно на аммиак, азот и водород несовместимо с приведёнными данными.

Решение

Состав непоглощённого газа.

Используем молярный объём газа при нормальных условиях $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ и молярные массы $M(\text{H}_2) = 2$, $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$. SMILES водорода — `[H][H]`; SMILES азота — `N#N`.

Количество вещества и средняя молярная масса непоглощённого газа равны

$$n_{\text{remaining}} = \frac{1.4}{22.4} = 0.0625 \text{ mol},$$

$$\overline{M} = \rho V_m = 0.786(22.4) = 17.6064 \text{ g mol}^{-1}.$$

Если y — мольная доля азота в этом газе, то

$$28y + 2(1 - y) = 17.6064, \quad y = 0.60025 \approx 0.600.$$

Таким образом, с точностью, необходимой для данной задачи,

$$n(\text{N}_2) = 0.0375 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = 0.0250 \text{ mol}.$$

Что поглощается серной кислотой?

Из уменьшения объёма получаем

$$n_{\text{absorbed}} = (2.8 - 1)(0.0625) = 0.1125 \text{ mol}.$$

Масса оставшегося газа равна

$$m_{\text{remaining}} = 1.4(0.786) = 1.1004 \text{ g},$$

поэтому масса поглощённого вещества должна составлять

$$m_{\text{absorbed}} = 3.2 - 1.1004 = 2.0996 \text{ g}.$$

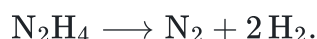
Аммиак, NH_3 , SMILES N, — ожидаемый продукт разложения, обладающий основными свойствами. Однако, если считать, что **весь** поглощённый газ представляет собой аммиак, получим

$$m_{\text{products}} = 1.1004 + (0.1125)(17) = 3.0129 \text{ g},$$

что не равно указанной массе 3.2 g. Следовательно, такая обычная трактовка, предполагающая полное разложение, не удовлетворяет всем данным.

Согласующаяся с данными трактовка для гидразина.

Гидразин может образовывать аммиак, азот и водород в соответствии со следующими суммарными уравнениями реакций с расставленными коэффициентами:



Наблюдаемому количеству водорода 0.0250 mol соответствует

$$n_{\text{вторая реакция}}(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{0.0250}{2} = 0.0125 \text{ mol}.$$

При этом также образуется 0.0125 mol азота. Остальное количество азота,

$$0.0375 - 0.0125 = 0.0250 \text{ mol}$$

может образоваться в результате первой реакции, в которой расходуется 0.0750 mol гидразина и образуется 0.100 mol аммиака.

Следовательно,

$$n_{\text{decomposed}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 + 0.0750 = 0.0875 \text{ mol}.$$

Исходный образец содержит

$$n_0(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{3.2}{32} = 0.100 \text{ mol},$$

так что остаётся

$$n_{\text{unchanged}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 \text{ mol}$$

или 0.400 g.

Если этот непрореагировавший гидразин до поглощения находится в виде пара, все числовые данные согласуются:

$$n_{\text{absorbed}} = n(\text{NH}_3) + n(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.100 + 0.0125 = 0.1125 \text{ mol},$$

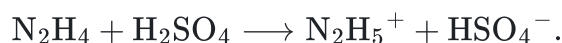
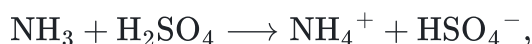
$$m_{\text{absorbed}} = (0.100)(17) + (0.0125)(32) = 2.10 \text{ g},$$

$$\frac{n_{\text{before}}}{n_{\text{after}}} = \frac{0.100 + 0.0125 + 0.0375 + 0.0250}{0.0375 + 0.0250} = 2.8.$$

Расчётная плотность оставшегося газа также совпадает с указанной:

$$\rho = \frac{(0.0375)(28) + (0.0250)(2)}{1.4} = 0.7857 \text{ g dm}^{-3} \approx 0.786 \text{ g dm}^{-3}.$$

И аммиак, и гидразин поглощаются серной кислотой, H_2SO_4 , SMILES OS(=O)(=O)O, в результате протонирования:



Образующиеся ионы — аммоний $[\text{NH}_4^+]$, гидразиний $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ и гидросульфат $\text{OS(=O)(=O)[O-}]$.

Таким образом, для гидразина достигается точное численное согласие с данными, причём доля разложившегося вещества составляет

$$\frac{0.0875}{0.100} = 0.875.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Определение строения производного бензола C_9H_{12} по продуктам его бромирования

Производное бензола **X** имеет эмпирическую формулу C_9H_{12} . При его бромировании на свету образуются два монобромпроизводных с приблизительно одинаковыми выходами. Бромирование в темноте в присутствии железа также даёт два монобромпроизводных. При более глубоком протекании реакции возможно образование четырёх дибромпроизводных.

Предложите структуры соединения **X** и продуктов его бромирования. Напишите схемы реакций.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В задаче нет пронумерованных подпунктов.

- Соединение **X**: 4-этилтолуол (1-этил-4-метилбензол), CC1CCC(CC)CC1.

- **Бромирование на свету:** два приведённых ниже продукта бромирования боковых цепей L_1 и L_2 с приблизительно одинаковыми выходами. L_2 представляет собой рацемат.
- **Бромирование в темноте в присутствии железа:** два продукта монобромирования кольца M_2 и M_3 .
- **Дальнейшее бромирование в темноте в присутствии железа:** четыре продукта дибромирования кольца D_{23} , D_{25} , D_{26} и D_{35} .

Во всех обозначениях продуктов бромирования кольца исходная метильная группа остаётся в положении **1**, а этильная группа — в положении **4**.

Обозначение	Название продукта	SMILES
L_1	1-(Бромметил)-4-этилбензол	<chem>CCc1ccc(CBr)cc1</chem>
L_2	Рацемический 1-(1-бромэтил)-4-метилбензол	<chem>C[C@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> и <chem>C[C@@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> , в равных количествах
M_2	2-Бром-4-этилтолуол	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1</chem>
M_3	3-Бром-4-этилтолуол	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{23}	2,3-Дибром-4-этилтолуол	<chem>Cc1c(Br)c(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{25}	2,5-Дибром-4-этилтолуол	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)c(Br)c1</chem>
D_{26}	2,6-Дибром-4-этилтолуол	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1Br</chem>
D_{35}	3,5-Дибром-4-этилтолуол	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)c(Br)c1</chem>

Решение

Установление структуры X.

Степень ненасыщенности равна

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 - 12}{2} = 4.$$

Все четыре единицы ненасыщенности приходятся на бензольное кольцо. Следовательно, три атома углерода вне кольца входят в состав насыщенных ациклических алкильных заместителей. Они могут образовывать одну пропильную группу, этильную и метильную группы или три метильные группы.

Возможные структуры и число структурно различных продуктов монобромирования кольца для каждой из них приведены ниже:

Возможное соединение	SMILES	Число продуктов монобромирования кольца
Пропилбензол	<chem>CCCc1ccccc1</chem>	3
Изопропилбензол (кумол)	<chem>CC(C)c1ccccc1</chem>	3
2-Этилтолуол	<chem>Cc1ccccc1CC</chem>	4
3-Этилтолуол	<chem>Cc1cc(CC)ccc1</chem>	4
4-Этилтолуол	<chem>Cc1ccc(CC)cc1</chem>	2
1,2,3-Триметилбензол	<chem>Cc1c(C)c(C)ccc1</chem>	2

Возможное соединение	SMILES	Число продуктов монобромирования кольца
1,2,4-Триметилбензол	<chem>Cc1c(C)cc(C)cc1</chem>	3
1,3,5-Триметилбензол	<chem>Cc1cc(C)cc(C)c1</chem>	1

Эти числа следуют из эквивалентности положений в кольце при операциях симметрии молекулы. В частности, этильная и метильная группы различны, поэтому операция симметрии не может менять их местами.

Наблюдаемое образование двух продуктов монобромирования кольца оставляет два варианта: **4-этилтолуол** и **1,2,3-триметилбензол**.

В 1,2,3-триметилбензоле доступными положениями в кольце являются 4, 5 и 6, причём положения 4 и 6 эквивалентны. Поэтому введение двух атомов брома даёт лишь два варианта их расположения:

$$\{4, 5\} \equiv \{5, 6\}, \quad \{4, 6\}.$$

Это соединение не может объяснить образование четырёх продуктов дибромирования кольца.

В случае 4-этилтолуола четыре доступных положения дают четыре различных варианта расположения двух атомов брома, как показано ниже. Следовательно,

$$X = \text{4-этилтолуол.}$$

Бромирование на свету.

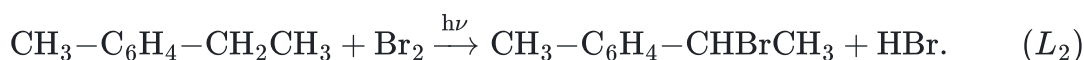
При предполагаемом в задаче селективном бромировании в бензильном положении свет инициирует радикальное замещение у атома углерода, непосредственно связанного с ароматическим кольцом. В X имеются два различных бензильных положения:

- атом углерода метильной группы;
- метиленовый атом углерода этильной группы.

Два уравнения реакций с расставленными коэффициентами имеют вид



и



В обоих уравнениях две боковые цепи остаются в **пара-положении** друг относительно друга.

Здесь молекулярному бромоводороду соответствует BrBr , а бромоводороду — Br .

В L_2 атом углерода, связанный с бромом, имеет четыре различных заместителя и является стереогенным центром. Бромирование в ахиральных условиях даёт равные количества двух его энантиомеров, SMILES которых приведены в таблице ответов. Они представляют собой **один продукт с точки зрения структурной изомерии**, поэтому в общей сложности реакция на свету даёт два структурно различных монобромпроизводных.

Приблизительно одинаковые выходы L_1 и L_2 — это экспериментальные данные, приведённые в условии; их соотношение нельзя рассчитать только на основании симметрии.

Монобромирование в темноте в присутствии железа.

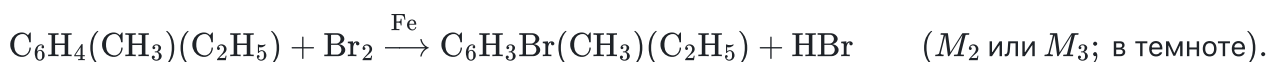
В присутствии железа, [Fe], бромирование в темноте протекает по механизму электрофильного ароматического замещения.

При нумерации кольца, в которой метильная группа находится при C1, а этильная — при C4, отражение относительно оси, проходящей через эти два положения, даёт

$$2 \longleftrightarrow 6, \quad 3 \longleftrightarrow 5.$$

Следовательно, бромирование при C2 или C6 даёт M_2 , а бромирование при C3 или C5 — M_3 .

Следующее уравнение с расставленными коэффициентами применимо отдельно к каждому продукту, в котором бром находится в положении, указанном в таблице ответов:



Дальнейшее бромирование: четыре дибромпроизводных.

Теперь необходимо заместить два атома водорода кольца в положениях 2, 3, 5, 6. Изначально имеется

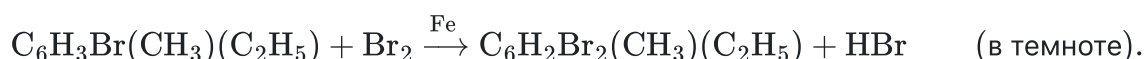
$$\binom{4}{2} = 6$$

пар, но вследствие отражения дважды возникают пары эквивалентных вариантов расположения:

Различные продукты	Эквивалентные варианты выбора бромлируемых положений
D_{23}	$\{2, 3\} \equiv \{5, 6\}$
D_{25}	$\{2, 5\} \equiv \{3, 6\}$
D_{26}	$\{2, 6\}$
D_{35}	$\{3, 5\}$

Таким образом, существует ровно **четыре структурно различных продукта дибромирования кольца**.

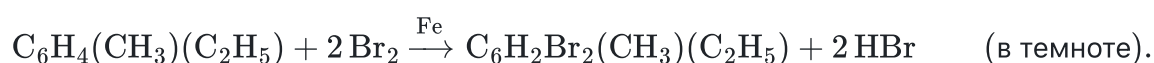
Каждое последующее замещение описывается уравнением



Возможны следующие пути:

- Из M_2 при замещении в положениях C3, C5 или C6 образуются соответственно D_{23} , D_{25} или D_{26} .
- Из M_3 при замещении в положениях C2, C5 или C6 образуются соответственно D_{23} , D_{35} или D_{25} .

Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами, применимое отдельно к каждому из четырёх дибромизомеров, имеет вид



Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Определение металла М, растворённого в разбавленной азотной кислоте

130 г неизвестного металла М обработали избытком разбавленной азотной кислоты. К полученному раствору добавили избыток горячего раствора щёлочи, при этом выделилось 1.12 dm^3 газа (при нормальных условиях).

Какой металл М был растворён в азотной кислоте?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **Задача 6:** Приведённые в печатном тексте данные **не позволяют однозначно определить металл**. Цинк, Zn, — **правдоподобный предполагаемый ответ**, если вместо «130 г» должно быть «13.0 г» или вместо « 1.12 dm^3 » должно быть « 11.2 dm^3 », при обычном предположении, что единственным продуктом восстановления нитрат-иона является ион аммония.

Решение

Ожидаемый газ — **аммиак**, NH_3 , SMILES n. При растворении металл может восстанавливать азотную кислоту, HNO_3 , SMILES O=[N+]([O-])O, до **ионов аммония**, NH_4^+ , SMILES [NH4+]. При последующем добавлении горячего раствора щёлочи выделяется аммиак:



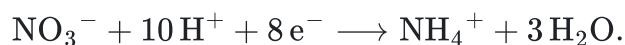
Здесь OH^- — гидроксид-ион, SMILES [OH-], а H_2O — вода, SMILES O.

Используя стандартное значение молярного объёма газа при нормальных условиях, получаем:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1.12 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Таким образом, раствор содержал 0.0500 mol ионов аммония.

Для восстановления нитрат-иона до иона аммония требуется восемь электронов на каждый атом азота:



Нитрат-ион имеет SMILES [O-][N+](=O)[O-]; ион водорода имеет SMILES [H+].

Если ион аммония — единственный продукт восстановления нитрат-иона, то металл отдал

$$n(\text{e}^-) = 8(0.0500) = 0.400 \text{ mol}.$$

Пусть z — степень окисления металла в полученном растворе, а M_{m} — его молярная масса. Тогда

$$z \frac{130 \text{ g}}{M_{\text{m}}} = 0.400 \text{ mol},$$

откуда

$$M_m = 325z \text{ g mol}^{-1}.$$

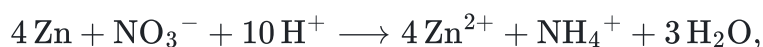
Даже при $z = 1$ требуемая молярная масса составляет 325 g mol^{-1} ; при $z = 2$ она составляет 650 g mol^{-1} . **Ни один известный металл не соответствует этому результату.**

Если при растворении образовывались и другие продукты восстановления нитрат-иона, то измеренное количество аммиака соответствует лишь части переданных электронов. Поскольку количества этих продуктов не указаны, определить молярную массу металла невозможно.

При правдоподобном исправлении массы на **13.0 g** расчёт даёт

$$M_m = 32.5z \text{ g mol}^{-1}.$$

Принимая $z = 2$, получаем 65.0 g mol^{-1} , что позволяет определить металл как **цинк**. Уравнение его растворения с расставленными коэффициентами в ионной форме имеет вид



где ион цинка(II) имеет SMILES [Zn+2]. Следовательно,

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1}{4} n(\text{Zn}) = \frac{1}{4} \frac{13.0 \text{ g}}{65.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol},$$

что даёт указанный объём 1.12 dm^3 . Для **130 g** цинка та же модель предсказывает **11.2 dm^3** .

Решение проверено по официальному решению.