

2. УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ

10 класс

1. Подумайте, темнеет ли золото при хранении в ювелирных магазинах... В чем отличие химического состава хрусталя от обычного стекла... Почему в пункте (В) рекомендуется использовать именно оцинкованное ведро... Размышления на эту тему помогут Вам справиться со многими вопросами задачи.

2. Обратите внимание на обратимый переход окраски: *розовый (много воды) – синий (удаление воды)* – это должно помочь Вам понять, химия какого металла обсуждается в задаче. Чтобы понять, о каком газе идет речь, вспомните, как звали древнеегипетского Бога Солнца. Порошок на стенках вытяжных шкафов также должен быть Вам известен – вспомните, какие летучие вещества обычно хранят в тяге. Ну, а дальше призовите на помощь Вашу эрудицию. В условии задача есть подсказка: при небольшом изменении условий могут быть получены еще и другие вещества. Вероятно, Вы поняли о чем идет речь, осталось только уточнить, какой из продуктов получился на основании данных об осаждении аниона ионом серебра.

В задаче есть еще страшные слова «термогравиметрический анализ» – обратите внимание, что тут же дается пояснение: идет разложение вещества при нагревании и фиксируется изменение массы.

3. При взаимодействии металла с азотной кислотой выделился газ, поглощаемый щелочью (*каустическим поташем*) – это позволяет однозначно определить газ **Б**. Продуктами взаимодействия металлов с азотной кислотой могут быть либо гидратированный оксид, либо нитрат металла; при прокаливании нитрата остаются оксид, нитрит либо металл. Газ, получивший свое название благодаря окраске, определяется однозначно; тогда нетрудно сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах осадка **В**...

4. Все, что требуется в этой задаче – это умение записать выражение для константы равновесия реакции, а также умение считать...

5. Напишите брутто-формулу радикала метилена... А теперь утройте ее, добавьте два атома брома по концам. Какое вещество у Вас получилось?

6. Абсолютно стандартная цепочка, которую надо просто аккуратно пройти. Не забудьте о различии в протекании реакций гидрирования алкинов в присутствии «отравленного» катализатора – дополнительной подсказкой является способность вещества **А** реагировать с бромоводородом. Вспомните влияние перекиси водорода на протекание реакции гидробромирования... И не забудьте о каталитических свойствах амида натрия...

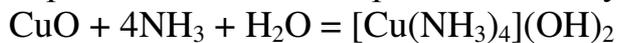
7. Аккуратный расчет позволит Вам с легкостью определить простейшую формулу углеводородов **А** и **В**, молекулярную формулу **С**. А дальше проверьте, о каком изомере **С** идет речь...

3. Решения задач

10 класс

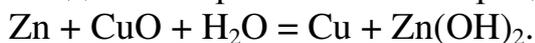
1. Темы: «Комплексные соединения», «Реакции замещения», «Химия иода», «Химия серебра»

А) Темнеют ювелирные изделия из-за взаимодействия меди и серебра, входящих в состав сплава, с кислородом воздуха. Соответственно, при обработке аммиаком протекают следующие процессы:



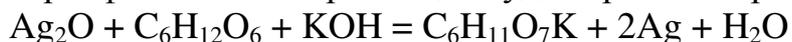
Б) В кислой среде силикат свинца, входящий в состав хрустала и придающий ему блеск, будет частично выщелачиваться и переходить в раствор. С одной стороны, портится хрусталь (и теряет свой блеск), с другой – в растворе появятся ядовитые соли свинца (карбоксилаты свинца).

В) В состав мельхиора входит медь, никель, иногда железо и марганец. Потемнение связано прежде всего с окислением меди. В указанных условиях пойдет электрохимический процесс:

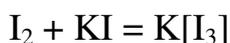


Хлорид натрия играет роль электролита и обеспечивает перенос электронов.

Г) Сладкий вкус подмороженного картофеля связан с накоплением в нем глюкозы, являющейся хорошим восстановителем. Вместе с тем, в картофеле достаточно высоко содержание поташа, обуславливающего щелочную среду картофельного отвара. Тогда будет протекать реакция «серебряного зеркала»:

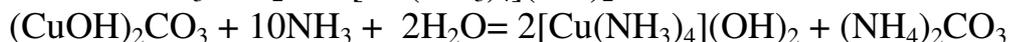
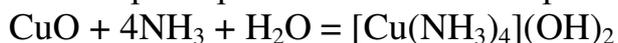


Д) Иод переходит в раствор в виде диодоиодата(І) калия, который затем восстанавливается тиосульфатом натрия:



Е) Чернота и зелень на медных и латунных изделиях – это оксид меди и карбонат гидроксомеди, соответственно.

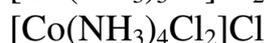
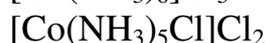
При обработке аммиаком протекают реакции:



2. Темы: «Комплексные соединения», «Химия кобальта»

Обратимое изменение окраски с розовой на синюю характерно для соединений кобальта. При добавлении ацетона происходит усиление комплексообразования и переход от октаэдрических аквакомплексов (розовая окраска) к тетраэдрическим хлороаквакомплексам (синие), при добавлении воды идет обратный процесс. Таким образом, X – кобальт.

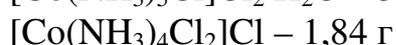
Вещество, образующееся на стенках тяги – нашатырь, хлорид аммония. Газ, названный в честь древнеегипетского божества – это аммиак. При взаимодействии соли кобальта с нашатырем и аммиаком при окислении кислородом (продукт разложения перекиси водорода) образуются аминохлорокомплексы кобальта различного состава. Варианты:



или гидраты этих комплексов [см., например, Гринберг А.А. «Введение в химию комплексных соединений». М.-Л.: Химия, 1966.].

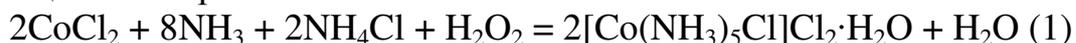
Потеря массы при температуре 100-110 °С, скорее всего, соответствует отщеплению слабо связанной (кристаллизационной) воды. Если предположить, что отщепляется одна молекула воды, то молярная масса оставшейся соли составляет $18 \cdot 6,7/93,3 = 250,5$ г/моль, что соответствует $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Таким образом, искомое вещество – розеохлорид кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Белый осадок, выпадающий при добавлении нитрата серебра – AgCl . Определим массу осадка, образующегося в каждом случае из 3,00 г соли кобальта:



Таким образом, искомое вещество **У** – **розеохлорид кобальта** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

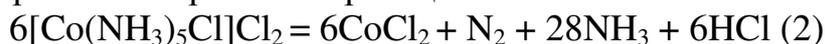
Реакция его образования:



Активированный уголь используется как сорбент, удерживающий выделяющийся при разложении перекиси водорода кислород.

При термическом разложении комплекса вначале должна отщепляться вода. Соответствующая потеря массы составляет $18/268,5 = 6,7\%$, что соответствует первому участку потери массы.

Далее должно происходить восстановление кобальта до степени окисления +2. Можно ожидать, что продуктом восстановления в инертной атмосфере будет хлорид кобальта. Потеря массы при превращении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CoCl}_2$ составляет 51,6%, что и соответствует третьему превращению при нагревании. Уравнение реакции:

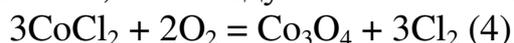


Промежуточным этапом может быть образование комплексной соли $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$:



Образованию эквимольной смеси $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$ и CoCl_2 и соответствует потеря массы 31,7%.

При нагревании дихлорида кобальта в инертной атмосфере происходит его возгонка, а на воздухе – окисление:



С последующим разложением:



Данные по термическому анализу взяты из работы E. Ingier-Stocka, A. Bogacz // J. Thermal Analysis, 35 (1989), 1373-1386.

3. Тема: «Химия металлов главных подгрупп»

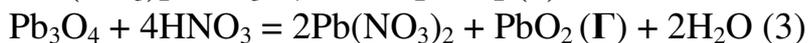
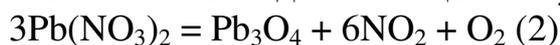
Очевидно, что газ **Б**, образующийся при взаимодействии сплава с азотной кислотой – это NO_2 . Это соотношение подтверждается также и расчетом: $M =$

$$d \cdot R \cdot T / p = (1,881 \text{ кг/м}^3) \cdot (8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}) \cdot \{(273,15 + 25) \text{ К}\} / (101325 \text{ Па}) = 46,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль.}$$

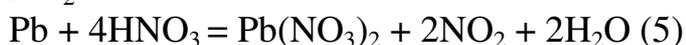


Количество NO_2 составляло $6,73:56 = 0,1201$ моль.

Красное вещество **В** получается при прокаливании нитрата. Следовательно, это оксид металла. Поскольку при действии соляной кислоты на него образуется хлор (газ, получивший название за свою окраску), данный оксид должен обладать сильными окислительными свойствами. Такими свойствами обладает свинцовый сурик – Pb_3O_4 (**В**):



Определим второй металл в составе сплава. Поскольку в ходе реакции получилось 2,21 г свинцового сурика, в исходной навеске содержалось 2,00 г свинца. При взаимодействии свинца с азотной кислотой образуется 0,0193 моль NO_2 :



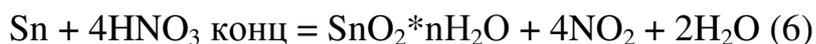
Масса второго металла составляет 3,00 г, а количество образующегося диоксида азота – 0,1008 моль.

Если это одновалентный металл – его количество составляет 0,1008 моль, молярная масса 29,76 г/моль – такого металла нет.

Если двухвалентный металл, то молярная масса будет равна 59,52 г/моль. Такого металла нет (никель и кобальт имеют близкие молярные массы, но они пассивируются концентрированной азотной кислотой).

Если валентность металла равна трем, то молярная масса равна 89,28 г/моль; близок иттрий, но нитрат иттрия растворим в воде.

Если валентность металла равна четырем, то молярная масса равна 119 г/моль. Металл – олово:



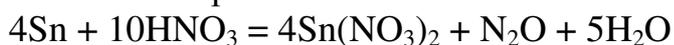
(образуется β -оловянная кислота (осадок **А**), нерастворимая ни в воде, ни в кислотах, ни в щелочах).

Таким образом, исходный сплав содержит 40% (по массе) свинца и 60% олова. Данный сплав – припой оловянно-свинцовый ПОС-60, используется для пайки.

С разбавленной азотной кислотой пойдут следующие реакции:



Или с очень разбавленной кислотой

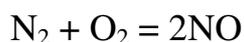


Перевести осадок **А** в раствор можно в два этапа: восстановить оловянную кислоту углем при нагревании ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 + \text{C} = \text{Sn} + \text{CO}$), а затем растворить металлическое олово в кислоте ($\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$).

Различие в атомной массе свинца в различных месторождениях обусловлено тем, что он является конечным продуктом радиоактивного распада

урана и трансурановых элементов (см. Гринвуд, Эрншо Химия элементов, т. 1, стр. 348).

4. Тема: «Химическое равновесие. Константа химического равновесия»



Выражение для константы K_p реакции синтеза NO из простых веществ, записанное через парциальные давления $P(\dots)$, количества вещества $n(\dots)$ или объемные доли $y(\dots)$ компонентов смеси, дается следующими выражениями:

$$K_p = P(\text{NO})^2 / (P(\text{N}_2) * P(\text{O}_2)) = n(\text{NO})^2 / (n(\text{N}_2) * n(\text{O}_2)) = y(\text{NO})^2 / (y(\text{N}_2) * y(\text{O}_2)).$$

Исходное состояние: $n(\text{NO}) = n_0 \neq 0$, $n(\text{N}_2) = n(\text{O}_2) = 0$.

Равновесное состояние: $n(\text{NO}) = n_0 * (1 - \alpha)$, $n(\text{N}_2) = n(\text{O}_2) = n_0 * \alpha / 2$, где α – доля разложившегося NO. Объемные доли компонентов в смеси могут быть найдены по формулам: $y(\text{NO}) = n(\text{NO}) / (n(\text{NO}) + n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2)) = (1 - \alpha)$, $y(\text{N}_2) = y(\text{O}_2) = \alpha / 2$.

$$K_p = n_0 * n_0 * (1 - \alpha)^2 / (n_0 * \alpha / 2)^2 = 4 * (1 - \alpha)^2 / \alpha^2.$$

Разрешая это квадратное относительно α уравнение, получим

$$\alpha = 2 * (2 - K_p^{0,5}) / (4 - K_p);$$

второй корень отбрасываем по причине того, что он дает $\alpha > 1$ (доля разложившегося NO не может превышать 1).

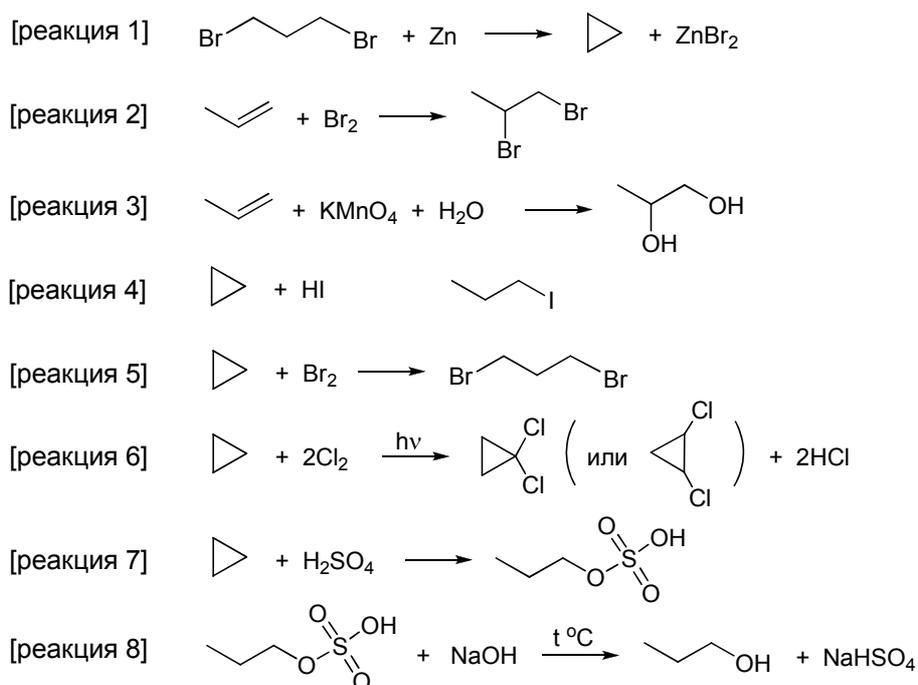
При $T = 300\text{K}$ константа равна $K_p = 6,2 * 10^{-31}$, доля разложившегося NO равна $\alpha = 1 - 4 * 10^{-16} \approx 1,000000$, состав равновесной смеси: по 50%(объемн.) N_2 и O_2 .

При $T = 3000\text{K}$ константа равна $K_p = 1,847 * 10^{-2}$, доля разложившегося NO равна $\alpha = 1 - 6 * 10^{-2} \approx 0,94$, равновесная смесь имеет состав 6%(объемн.) NO и по 47%(объемн.) N_2 и O_2 .

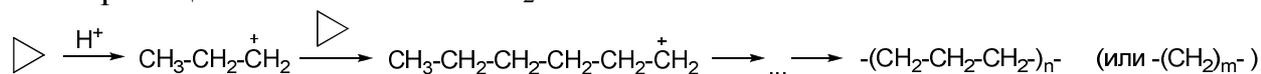
Можно сделать вывод, что синтез NO из простых веществ происходит только при очень высоких температурах. Существование NO при комнатной температуре обусловлено инертностью молекул этого соединения, однако «взрывоподобное разложение может быть инициировано запалом из взрывчатого вещества» (Неницеску К. Общая химия. М., Мир, 1968. С. 414).

5. Тема: «Химия алифатических углеводородов»

Судя по приведённым в условии реакциям, современное название триметилена – циклопропан.



Уплотнение – это устаревшее название полимеризации. Очевидно, что при полимеризации циклопропана должен образоваться полимер с повторяющимися звеньями $-\text{CH}_2-$:

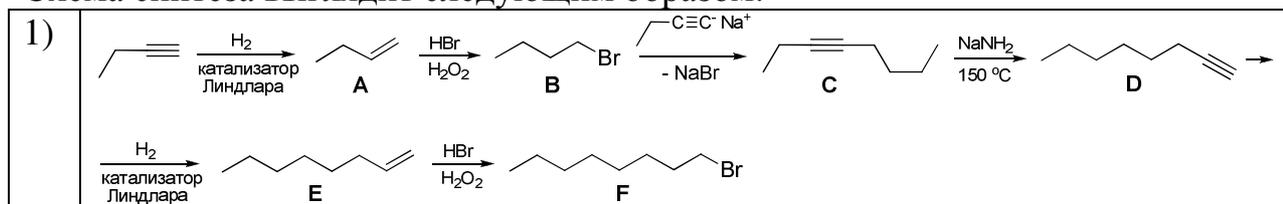


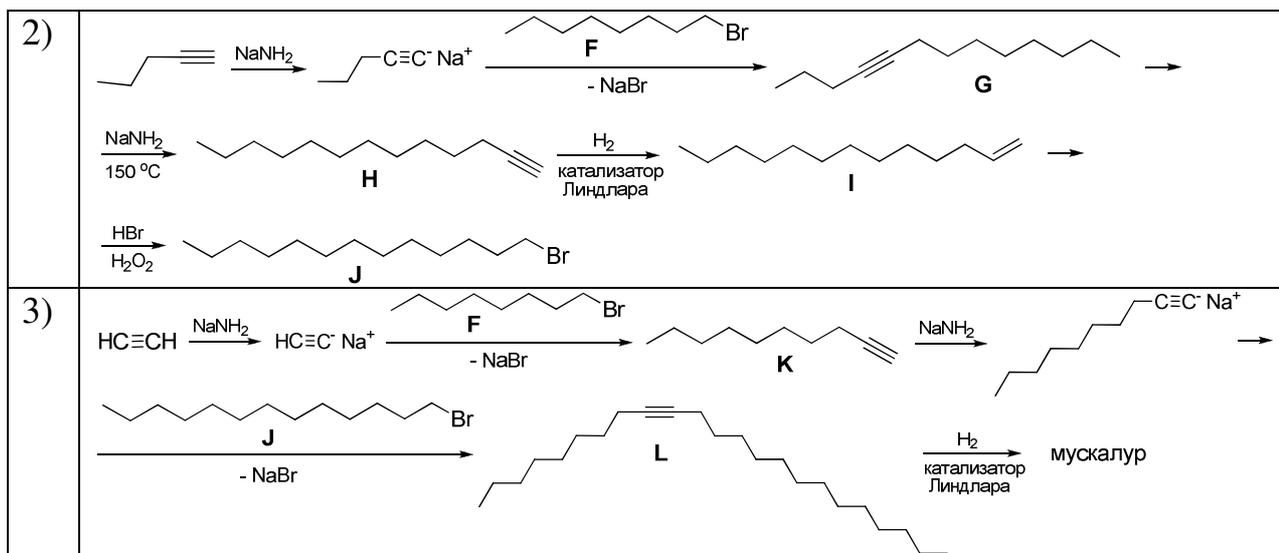
6. Тема: «Химия алифатических углеводородов»

Ключевые стадии синтеза:

- неполное восстановление алкина до алкена с помощью катализатора Линдлара;
- присоединение HBr к алкену в присутствии перекиси водорода (или органического пероксида) происходит против правила Марковникова и приводит к первичному алкилбромиду;
- получение ацетиленидов натрия под действием амида натрия и их реакция с алкилгалогенидами с образованием дизамещённого алкина;
- действие амида натрия при нагревании на дизамещённые ацетилены приводит к их изомеризации в терминальные (концевые) ацетилены (реакция «ацетиленовой молнии»).

Схема синтеза выглядит следующим образом:





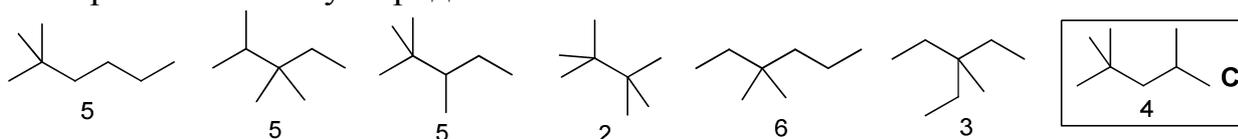
7. Тема: «Химия алифатических углеводородов»

Для **A** и **B**: $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 85,7/12 : 14,3/1 = 7,14 : 14,3 = 1 : 2$, т.е. общая брутто-формула углеводородов **A** и **B** – $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$, она отвечает алкенам или циклоалканам.

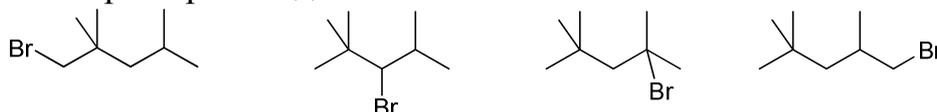
Для **C**: $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 84,2/12 : 15,8/1 = 7,02 : 15,8 = 1 : 2,25$. Однако число атомов должно быть целым, а число атомов водорода, кроме того, чётным. Умножаем полученное отношение на 8, получаем $8 : 18$, т.е. (простейшая) брутто-формула углеводорода **C** – C_8H_{18} .

Поскольку при гидрировании (переход **A** → **C** или **B** → **C**) число атомов углерода не меняется ($n = 8$), получаем, что брутто-формула углеводородов **A** и **B** – C_8H_{16} . Так как эти углеводороды гидрируются в мягких условиях, то это алкены, а не циклоалканы, для которых этот процесс проводится при значительном нагревании. Кроме того, видно, что процесс образования **A** и **B** – это димеризация (брутто-формула изобутилена – C_4H_8).

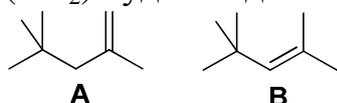
Существует 18 структурных изомеров C_8H_{18} , из них только 7 имеют четвертичный атом углерода:



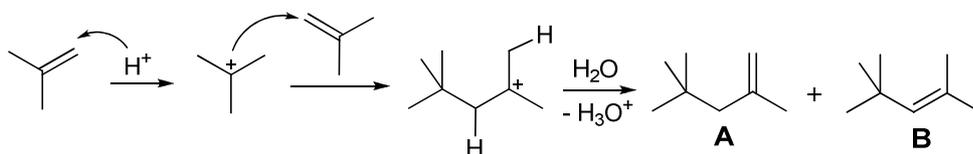
И только **2,2,4-триметилпентан (изооктан)** может образовать 4 монобромпроизводных:



Тогда единственными возможными структурами для алкенов **A** и **B** являются следующие (отнесение производим на основе реакции с KMnO_4 –газ (CO_2) будет выделяться при окислении алкена с концевой CH_2 -группой):



К структуре 2,2,4-триметилпентана можно было прийти и по-другому, исходя из механизма реакции димеризации изобутилена:



Вещество **C** – 2,2,4-триметилпентан (или изооктан) – обладает высокими антидетонационными свойствами, его *октановое* число (отсюда и название) принято за 100 единиц (за 0 принята антидетонационная стойкость *n*-гептана).