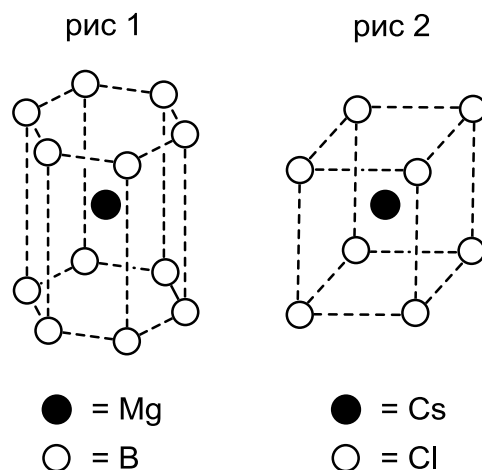


ЗАДАНИЯ

1. Одной из интереснейших областей современной физики и химии является создание сверхпроводников – материалов с нулевым сопротивлением для электрического тока. В 2001 году была обнаружена сверхпроводимость бинарного соединения магния с бором. Определите брутто-формулу этого вещества, исходя из представленного на рис. 1 повторяющегося фрагмента кристаллической структуры. На рис. 2 для примера показан повторяющийся фрагмент кристаллической структуры CsCl.



2. В 100 г сливочного масла содержится: 1.0 г белков, 72.5 г жиров, 1.4 г углеводов (остальное - вода). Энергетическая

ценность 100 г масла составляет 662 ккал. Исходя из этих данных, попробуйте *приблизительно* (с точностью $\pm 20\%$) оценить теплоту сгорания 1 кг бензина. Обоснуйте свой ответ.

3. Взаимодействие органических веществ **X** ($M = 26$ г/моль) и **Y** ($M = 60$ г/моль) в присутствии катализатора дает вещество **Z** ($M = 86$ г/моль). Вещество **Z** обесцвечивает бромную воду, но не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра. В кислом водном растворе **Z** гидролизует, причем продукты гидролиза не обесцвечивают бромную воду, но реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, давая «серебряное зеркало» и ацетат аммония, в качестве единственного органического продукта. Приведите формулы веществ **X**, **Y** и **Z**, а также уравнения упомянутых в задаче реакций. Напишите название популярного клея, получаемого при полимеризации **Z**.

4. Аккуратное нагревание смеси веществ **A** (белый порошок, 16,7 г) и **B** (серые кристаллы, 25,4 г) дает смесь трех продуктов в равном мольном соотношении: **C** (желтый порошок, 23,5 г), **D** (бесцветная жидкость, 14,2 г) и **E** (бесцветный газ, 2,24 л при н.у.). Вещество **A** растворимо в воде; при добавлении к полученному раствору водного аммиака образуется осадок, который при дальнейшем добавлении *избытка* водного аммиака растворяется. Вещество **B** нерастворимо в воде; при реакции спиртового раствора **B** с водным аммиаком в осадок выпадают взрывчатые кристаллы. Вещество **C** нерастворимо в воде, однако заметно растворяется в водном аммиаке. Жидкость **D** не смешивается с водой, но взаимодействует с водным аммиаком. Газ **E** слабо растворим в воде, но легко поглощается водным аммиаком. Напишите формулы зашифрованных веществ и уравнения реакций, упомянутые в задаче.

5. $C_8H_{10} \rightarrow \dots \rightarrow \dots \rightarrow \dots \rightarrow \dots \rightarrow CH_3COCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2COOCH_3$

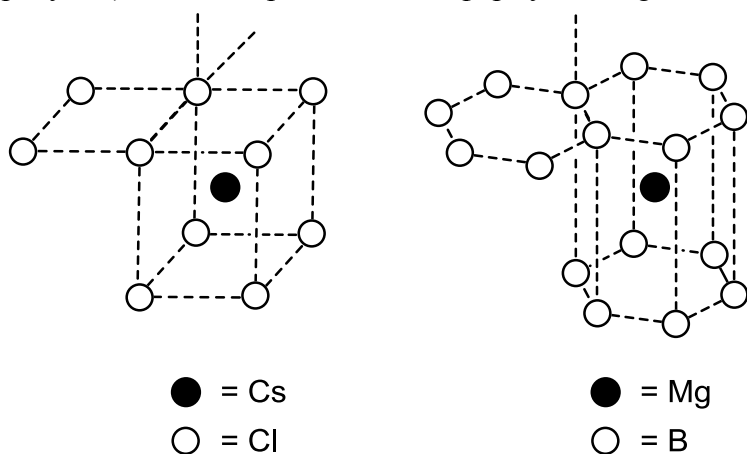
Расшифруйте цепочку превращений расставив приведенные ниже реагенты в *правильном порядке*: (a) $KMnO_4$, H_2SO_4 , нагревание; (b) KOH , спирт, нагревание; (c) CH_3OH , H_2SO_4 , нагревание; (d) H_2 , Pt-катализатор; (e) Br_2 на свету. Приведите структурные формулы всех органических продуктов.

6. При термическом разложении при $200^\circ C$ одного грамма неорганической соли происходит выделение 464,5 мл (н.у.) смеси газов и остается 0,1566 г белого порошка. Полученный порошок тугоплавок и химически весьма инертен, хотя и реагирует с концентрированными растворами кислот и щелочей. Полученная смесь газов хорошо поддерживает горение, образует взрывчатые смеси с водородом, а при пропускании через водный раствор щелочи теряет свою слабую желто-зеленую окраску и 22.(2)% своего объема. Определите состав исходной неорганической соли и напишите уравнение ее разложения.

РЕКОМЕНДАЦИИ К РЕШЕНИЮ

1. Для решения этой задачи необходимо подсчитать, какая часть каждого атома-шарика принадлежит данной кристаллической ячейке. Проведем этот подсчет сначала на примере CsCl. Атом цезия в центре куба целиком принадлежит кристаллической ячейке. В то же время каждый из восьми атомов хлора в вершинах куба принадлежит данной кристаллической ячейке лишь на 1/8, так как остальные 7/8 «шарика» расположены в соседних ячейках (см. рисунок). Таким образом, общая формула: $1\text{Cs} + 8 \times (1/8\text{Cl}) = \text{CsCl}$.

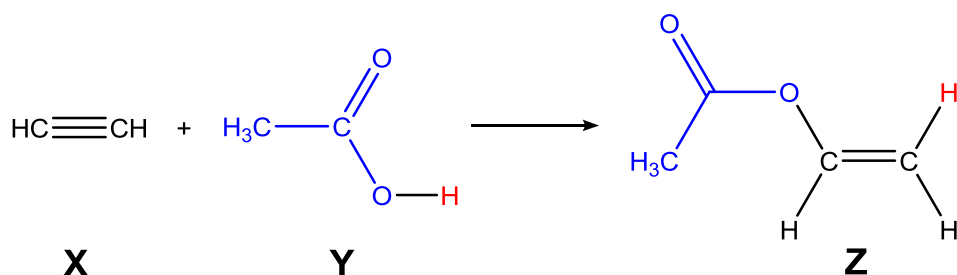
Теперь проведем аналогичный расчет для заданного соединения магния с бором. Атом магния в центре шестигранной призмы целиком принадлежит кристаллической ячейке. В то же время каждый из двенадцати атомов бора в вершинах призмы данной кристаллической ячейке лишь на 1/6 (см. рисунок). Таким образом, общая формула: $1\text{Mg} + 12 \times (1/6\text{B}) = \text{MgB}_2$.



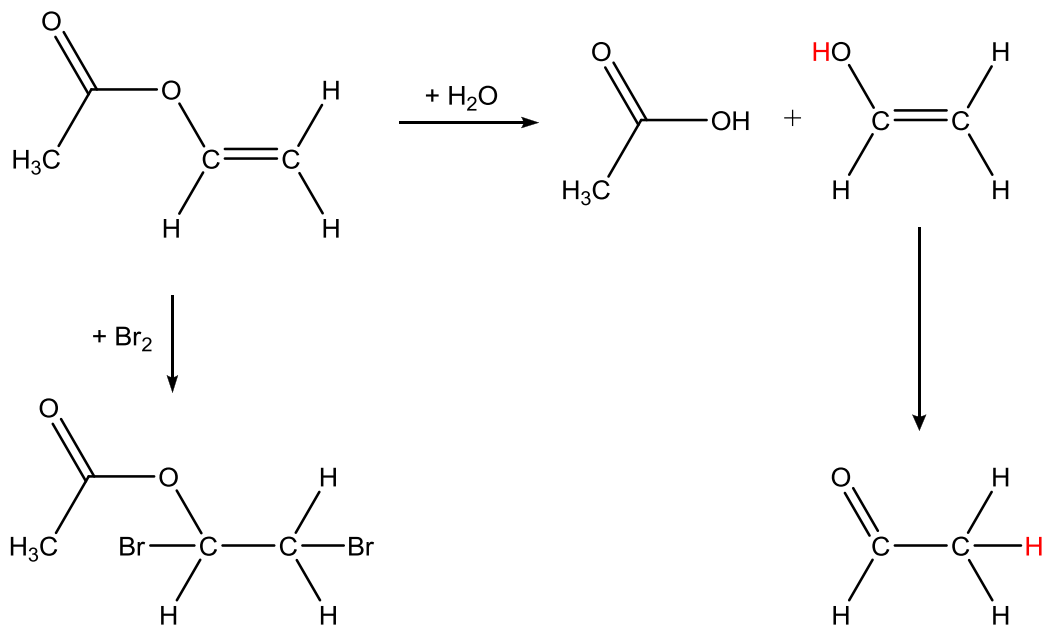
2. Бензин представляет собой смесь алканов. Молекулы жира (основного компонента масла) также содержат длинные алкильные цепочки и лишь небольшую их часть составляют сложноэфирные группы. Поэтому можно считать, что теплота сгорания 1 кг бензина приблизительно равна теплоте сгорания (энергетической ценности) 1 кг жира.

Определим это значение: $662 \text{ ккал} \times (1000 \text{ г} / 72.5 \text{ г}) = 9131 \text{ ккал}$.

3. Приступая к решению задачи, сразу можно отметить, что органическое вещество **X** с такой малой молярной массой $M = 26 \text{ г/моль}$ существует только одно – это ацетилен. Теперь обратим внимание на то, что при реакции продуктов гидролиза **Z** с аммиачным раствором оксида серебра, образуется только ацетат аммония. Следовательно, продукты гидролиза **Z** могли быть только уксусным альдегидом, уксусной кислотой или их смесью. Исходя из этого, можно предположить, что вещество **Y** с молярной массой $M = 60 \text{ г/моль}$ – это и есть уксусная кислота. Она может реагировать с ацетиленом, давая продукт присоединения **Z** (по аналогии с реакцией ацетилена с водой или спиртом):



Гидролиз **Z** дает уксусную кислоту и енол, который быстро превращается в уксусный альдегид:



Популярный клей, получаемый при полимеризации **Z**, называется поливинилацетат, сокращенно – ПВА.

4. Сначала по закону сохранения массы рассчитаем массу газа **E**: $16,7 + 25,4 - 23,5 - 14,2 = 4,4$ г; следовательно, молярная масса **E**: $4,4 \text{ г} / (2,24 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}) = 44 \text{ г/моль}$. Простейший газ, обладающий такой молярной массой, это CO_2 . В соответствии с условием задачи CO_2 - **E** слабо растворим в воде, но легко поглощается водным аммиаком: $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Далее, вычислим молярную массу серых кристаллов **B**: $n \times 25,4 \text{ г} / (2,24 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}) = n \times 254 \text{ г/моль}$ (где n – стехиометрическое соотношение между **B** и **E** в реакции). В простейшем случае $n = 1$ массе **B** соответствует I_2 , который нерастворим в воде, а при реакции в спиртовом растворе с водным аммиаком дает осадок взрывчатых кристаллов NI_3 (точнее $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$): $3\text{I}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{NI}_3 + 3\text{NH}_4\text{I}$

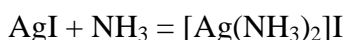
Аналогичным образом рассчитаем молярные массы веществ **A**, **C** и **D**:

$$M(\text{A}) = n \times 16,7 \text{ г} / (2,24 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}) = n \times 167 \text{ г/моль}$$

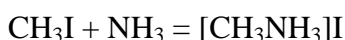
$$M(\text{C}) = 23,5 \text{ г} / (2,24 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}) = 235 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{D}) = 14,2 \text{ г} / (2,24 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}) = 142 \text{ г/моль}$$

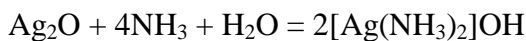
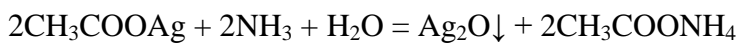
Поскольку **E** не содержит атомы йода, то вещество **C** или **D** должны их содержать. Попробуем вычесть молярную массу йода из молярной массы **C**: $235 - 127 = 108 \text{ г/моль}$, что соответствует массе атома серебра. Таким образом, разумно предположить, что **C** – это AgI – желтый порошок нерастворимый в воде, однако заметно растворимый в водном аммиаке:



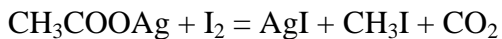
Теперь попробуем вычесть молярную массу йода из молярной массы **D**: $142 - 127 = 15 \text{ г/моль}$, что соответствует массе группы CH_3 . Таким образом, разумно предположить, что **D** – это CH_3I – бесцветная жидкость, которая не смешивается с водой, но взаимодействует с водным аммиаком:



По закону сохранения, оставшееся неразгаданным вещество **A** имеет состав $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$, т.е. CH_3COOAg – растворимое в воде вещество. При добавлении к его раствору водного аммиака образуется осадок, который при дальнейшем добавлении *избытка* водного аммиака растворяется:



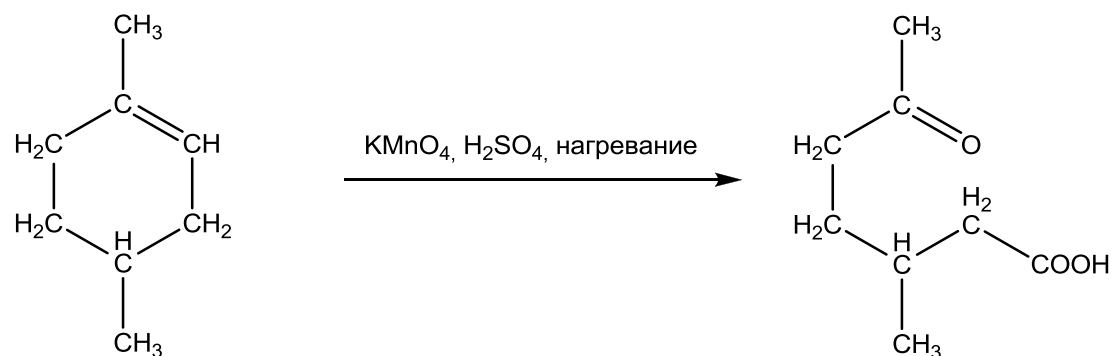
Реакция, описанная в задаче, носит имя Бородина-Хундикера:



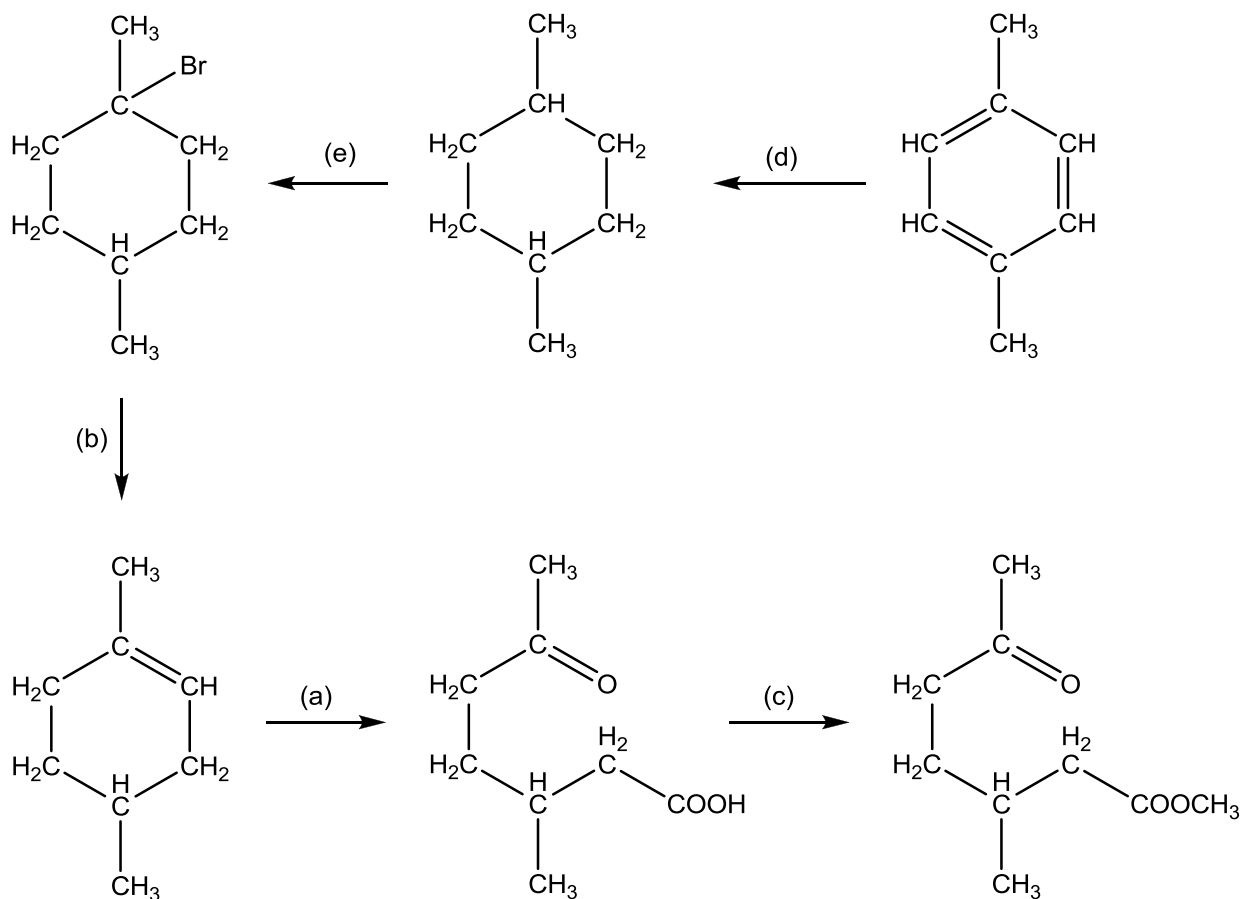
5. Начнем решать задачу с конца. По-видимому, последней реакцией приведшей к образованию продукта, сложного эфира $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, была этерификация метиловым спиртом – (с) CH_3OH , H_2SO_4 , нагревание:



Далее, зададимся вопросом, какой из предложенных реагентов мог привести к образованию требуемой кислоты? – только (а) KMnO_4 , H_2SO_4 , нагревание. Следовательно, произошло окисление с одновременным образованием карбонильной и карбоксильной группы. Это возможно, при окислении циклического алкена:



Оставшуюся часть цепочки продолжим решать в обратном порядке и методом исключения (например, образование алкена возможно только при действии (b) KOH , спирт, нагревание; и т.д.). Получаем:



6. Из распространенных газов только Cl_2 имеет желто-зеленую окраску. Вторым газом в смеси, вероятно, является кислород, который поддерживает горение, образует взрывчатые смеси с водородом. Это предположение можно проверить расчетом: средняя молярная масса газовой смеси составляет $(1,000 \text{ г} - 0,1566 \text{ г}) / (0,4645 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}) = 40,67 \text{ г/моль}$. Поскольку хлор составляет 22,2% смеси, молярная масса второго газа: $40,67 \text{ г/моль} \times (100 - 22,2) / 100 = 31,7 \text{ г/моль}$, что при округлении до целых дает молярную массу O_2 .

Неорганическое вещество, при разложении которого образуется смесь кислорода и хлора, - это, вероятно, перхлорат металла. Сам металл при разложении соли остается в виде оксида, который, по-видимому, обладает амфотерными свойствами, так как реагирует с концентрированными растворами кислот и щелочей. Предположим, что это перхлорат алюминия $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ и проверим это расчетом. Определим, какая масса Al_2O_3 получается при разложении одного грамма $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$:

$(1,000 \text{ г} / 325 \text{ г/моль}) \times 102 \text{ г/моль} / 2 = 0,1569$ - что соответствует условию задачи.

Молярную массу металла можно получить и без предположения строгим расчетом, однако, в данном случае это не требуется. Таким образом, ответ: $4 \text{ Al}(\text{ClO}_4)_3 = 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ Cl}_2 + 21 \text{ O}_2$