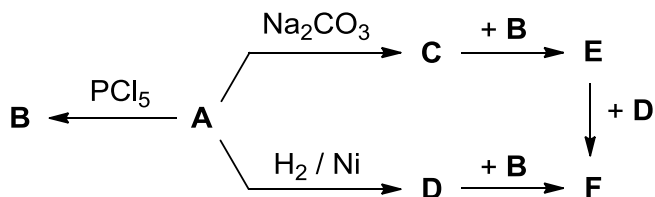
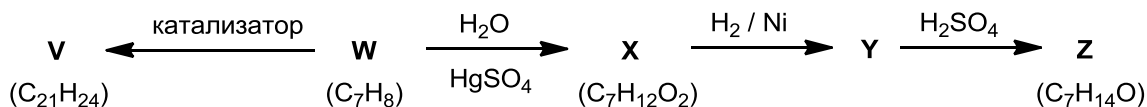


ЗАДАНИЯ

- При взаимодействии двух жидких веществ образовались: а) только твердое вещество (или вещества); б) только жидкое вещество (или вещества); в) только газообразное вещество (или вещества). Приведите по одному примеру реакций соответствующих вариантам а), б) и в). Агрегатные состояния веществ даны при 25 °С и давлении 1 атм.
- Приведите формулы веществ, зашифрованных в схеме буквами А–F, если известно, что массовая доля углерода в А составляет 48,65 %.



- Энергии связей Н–Н, Cl–Cl и Н–Cl равны соответственно 432, 240 и 428 кДж/моль. Оцените энергию, которую необходимо затратить для электролиза водного раствора 1 моль NaCl до полного выделения хлора, если тепловой эффект реакции $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ составляет 55 кДж/моль. Почему используя эти данные можно получить только приблизительный ответ?
- Для полного сгорания 1 моль органического вещества потребовался 1 моль кислорода. Единственным продуктом сгорания является смесь газов (25 °С; давление 1 атм) с плотностью по водороду 19,5, которая полностью поглощается при пропускании через раствор Na_2CO_3 . Напишите формулу органического вещества и предложите метод его получения из неорганических соединений.
- Взаимодействие 3,29 г соли серебра Q и 1,83 г бромида R дает 4,12 г AgBr и 1,00 г соединения S. При разложении 1,00 г S образуется 655 мл (н.у.) бесцветного газа T и 0,181 г вещества U по твердости близкого к алмазу. Приведите формулы упомянутых в задаче соединений и предложите пространственное строение веществ S и U. Для чего может использоваться реакция разложения S на практике?
- Расшифруйте приведенную схему превращений, если известно, что соединение Z имеет в своей структуре шестичленный цикл, а соединение V, в отличие от W, не обесцвечивает бромную воду. Предложите способ получения W из какого-либо циклоалкана и неорганических веществ. Приведите формулы всех трех возможных пространственных изомеров Z.

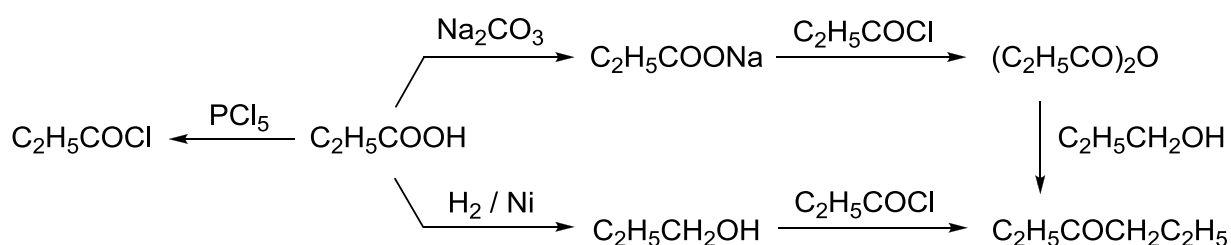


РЕКОМЕНДАЦИИ К РЕШЕНИЮ

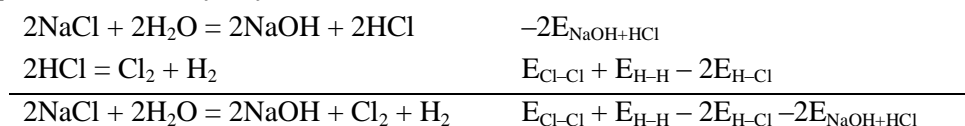
1. Для решения этой задачи необходимо проявить химическое творчество. Полезно вспомнить все известные вам по школьной программе жидкие вещества. Среди неорганических соединений это: Br_2 , Hg , H_2O , галогениды неметаллов и др. Органическое соединение практически любого класса может быть жидким (в зависимости от молекулярной массы). Возможные ответы: а) $\text{Hg} + \text{Br}_2 = \text{HgBr}_2$ б) $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ в) $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$.

2. По реакции с PCl_5 и Na_2CO_3 можно практически однозначно установить, что вещество **A** – карбоновая кислота с формулой RCOOH . Определим формулу заместителя **R** по массовой доле углерода в **A**: $M(\text{A}) = (12/48,65\%) \times 100\% \times n = 24,666 \times n$, где n – целое число. Целочисленная молярная масса **A** получается при $n = 3$, а именно $M(\text{A}) = 74$ г/моль. Тогда $M(\text{R}) = 74 - M(\text{COOH}) = 74 - 45 = 29$ г/моль. То есть $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, а $\text{A} = \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

A - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; **B** - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$; **C** - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$; **D** - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; **E** - $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$;
F - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



3. По закону Гесса тепловые эффекты реакций можно суммировать для получения теплового эффекта суммарной реакции. Таким образом, тепловой эффект реакции электролиза водного раствора NaCl можно представить как сумму:



Таким образом, тепловой эффект реакции электролиза 2 моль NaCl составляет

$240 + 432 - 2 \times 428 - 2 \times 55 = -294$ кДж. На один моль NaCl – 147 кДж. Знак минус указывает на то, что энергия была затрачена, а не выделялась в виде тепла.

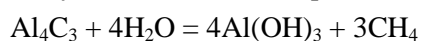
Точно определить энергию, необходимую для электролиза, невозможно по нескольким причинам. В частности, при электролизе NaCl протекают побочные процессы, в первую очередь, электролиз воды $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}_2$. Кроме того данные об энергии связей даны для газовой фазы, а реакция протекает в растворе, т.е. при решении не учитывается энергия гидратации HCl , H_2 и Cl_2 .

4. Из условий задачи следует, что при сгорании органического вещества образуется только смесь газов с кислотными свойствами. Один из этих газов очевидно CO_2 , другим может быть галогеноводород или оксид неметалла. Последнее маловероятно, поскольку для образования одновременно CO_2 и оксида неметалла потребуется более 1 моль кислорода. Таким образом, разумно предположить, что в задаче описана реакция:

$\text{CH}_2\text{X}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{HX}$, где X – галоген. Определим HX по данным о плотности смеси газов:

$19,5 \times 2 = (2 \times M(\text{HX}) + 44)/3$, откуда $M(\text{HX}) = 36,5$ г/моль. То есть $\text{X} = \text{Cl}$.

Получить CH_2Cl_2 из неорганических соединений можно, например, так:





5. Сначала, проще всего определить молярную массу газа **T** по закону сохранения массы:

$M(\mathbf{T}) = (1,00 - 0,181)/(0,655/22,4) = 28$ г/моль. Такую молярную массу имеют C_2H_4 , CO , N_2 , причем в реакции термического разложения образование этилена маловероятно. Попробуем теперь разгадать формулу соли **Q**, по массовой доле серебра в ней:

$w(\text{Ag в Q}) = 4,12 \times (108/188)/3,29 = 0,720$ или 72%, откуда молярная масса **Q**:

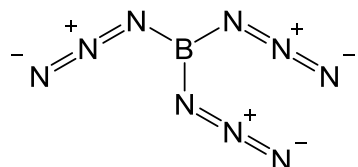
$M(\mathbf{Q}) = (108/0,72) \times n = 150 \times n$ г/моль, где n – целое число соответствующее количеству атомов серебра в молекуле **Q**. При $n = 1$, масса аниона соли **Q** составляет: $150 - 108 = 48$ г/моль. Отметим, что анион должен содержать азот, углерод или кислород, поскольку эти элементы содержатся в газе **T** (CO или N_2). Учитывая это, можно предположить, что анионом **Q** является азид N_3^- , а сама соль – азид серебра AgN_3 .

Определим массовую долю брома в **R** и аналогичным образом попытаемся разгадать состав:

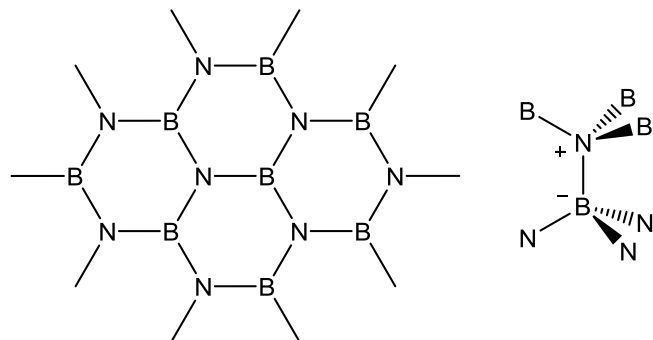
$w(\text{Br в R}) = 4,12 \times (80/188)/1,83 = 0,958$ или 95,8%, откуда молярная масса **R**:

$M(\mathbf{R}) = (80/0,958) \times n = 83,5 \times n$ г/моль, где n – целое число, соответствующее количеству атомов брома в молекуле **R**. Таким образом, молярная масса, приходящаяся на остаток **R** (не бром) в молекуле, очень мала и составляет $(83,5 - 80) \times n = 3,5 \times n$ г/моль. При $n = 1$ и 2 масса остатка слишком мала, но при $n = 3$ она приблизительно соответствует массе бора $10,8$ г/моль, т.е. $\mathbf{R} = \text{BBr}_3$. Таким образом, в задаче описана реакция $3\text{AgN}_3 + \text{BBr}_3 = 3\text{AgBr} + \text{B}(\text{N}_3)_3$ (соотношение реагентов можно получить из их масс). Разложение $\text{B}(\text{N}_3)_3$ (как можно рассчитать из масс **S**, **T** и **U**) протекает по уравнению: $\text{B}(\text{N}_3)_3 = \text{BN} + \text{N}_2$.

Вещество **S** = $\text{B}(\text{N}_3)_3$ имеет строение азиды бора (можно написать несколько резонансных структур):

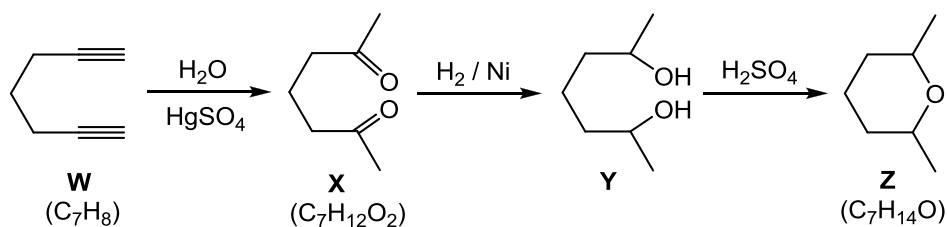


Поскольку указано, что вещество **U** (BN) имеет твердость, близкую к алмазу, можно предположить, что оно имеет алмазо- или графито-подобную структуру:

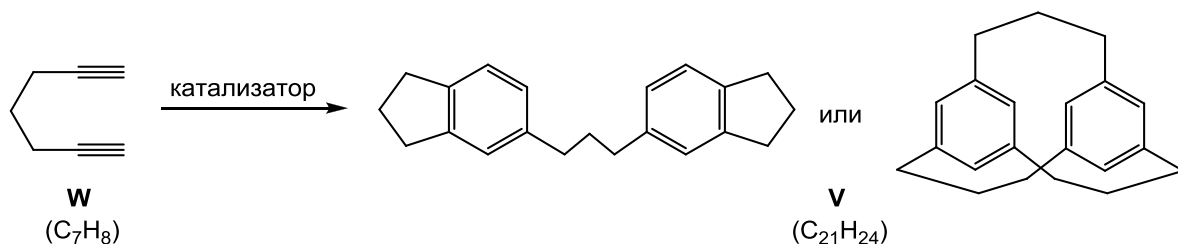


Поскольку при разложении $\text{B}(\text{N}_3)_3$ выделяется большой объем газа, это вещество может применяться в качестве взрывчатки. Также можно предложить использовать $\text{B}(\text{N}_3)_3$ для покрытия поверхностей твердой пленкой пленкой BN .

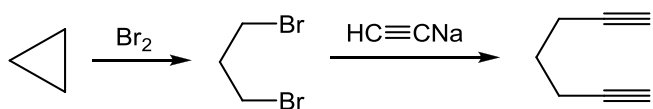
6. Реакция присоединения воды в присутствии HgSO_4 указывает на наличие в молекуле **W** тройных связей. Разница брутто формул **W** и **X** соответствует H_4O_2 , т.е. **W** – это диалкин, к которому присоединилось две молекулы воды с образованием diketона **X**. Дальнейшие реакции **X** – это, очевидно, восстановление до диспирта **Y** (H_2/Ni) и отщепление одной молекулы воды или, что более вероятно, образование простого эфира **Z**. Таким образом, можно предложить схему:



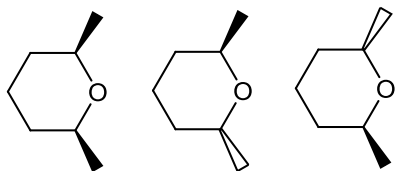
Сравнение состава веществ показывает $\mathbf{V} = 3 \times \mathbf{W}$, т.е. под действием катализатора происходит тримеризация алкина **W** с образованием производного бензола **V**. В веществе **V** отсутствуют свободные тройные связи, поскольку оно не реагирует с бромной водой. Можно предложить две такие структуры:



Простейший способ получения **W** из какого-либо циклоалкана – использование реакции расщепления циклопропана бромом:



Простой эфир **Z** может существовать в виде двух энантиомеров с *транс*-расположением метильных групп и одного оптически-неактивного *цис*-изомера:



В итоге:

