Н.Е.Кузьменко, В.В.Еремин

ХИМИЯ. 2400 ЗАДАЧ ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ И ПОСТУПАЮЩИХ В ВУЗЫ

М.: Дрофа, 1999. — 560 с.

Книга представляет собой наиболее полный на сегодняшний день задачник по химии для школьников и абитуриентов. Задачи составлены по всем основным разделам школьной программы, а также по важнейшим аспектам программ по химии для поступающих в ведущие вузы России. Ко всем задачам даны ответы или указания к решению, а к 300 типовым и экзаменационным задачам приведены подробные решения.

Книга предназначена для школьников 8—11 классов и абитуриентов, а также может быть полезна учителям химии, репетиторам и студентам младших курсов.

Оглавление

От авторов

1. Теоретические основы химии

Глава 1. Предмет химии. Важнейшие понятия и законы химии 4
§ 1.1. Типовые задачи с решениями 6
§ 1.2. Задачи и упражнения 11
Глава 2. Строение атома и периодический закон. Радиоактивные превращения 15
§ 2.1 Типовые задачи с решениями г 17
§ 2.2. Задачи и упражнения 25
Глава 3. Химическая связь, строение и свойства молекул 29
§ 3.1. Типовые задачи с решениями 31
§ 3.2. Задачи и упражнения 37
Глава 4. Газы, жидкости и твердые вещества 41
§ 4.1. Типовые задачи с решениями 44
§ 4.2. Задачи и упражнения 49
Глава 5. Изменения энергии в химических реакциях 53
§ 5.1. Типовые задачи с решениями 58
§ 5.2. Задачи и упражнения 61
Глава 6. Химическая кинетика и катализ 65
§ 6.1. Типовые задачи с решениями 68
§ 6.2. Задачи и упражнения 71
Глава 7. Химическое равновесие 77
§ 7.1. Типовые задачи с решениями 79
§ 7.2. Задачи и упражнения 83
Глава 8. Растворы 88
§ 8.1. Типовые задачи с решениями 90
§ 8.2. Задачи и упражнения 98
Глава 9. Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах 103
§ 9.1. Типовые задачи с решениями 110
§ 9.2. Задачи и упражнения 115
Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции 121
§ 10.1. Типовые задачи с решениями 126
§ 10.2. Задачи и упражнения 138

2. Неорганическая химия

Глава 11. Общая характеристика неорганических соединений, классификация, номенклатура 151
§ 11.1. Типовые задачи с решениями 152
§ 11.2. Задачи и упражнения 155
Глава 12. Водород. Вода и пероксид водорода 160
§ 12.1. Типовые задачи с решениями 161
§ 12.2. Задачи и упражнения 163
Глава 13. Галогены 167
§ 13.1. Типовые задачи с решениями 167
§ 13.2. Задачи и упражнения 171
Глава 14. Халькогены 176
§ 14.1. Типовые задачи с решениями 177
§ 14.2. Задачи и упражнения 181
Глава 15. Подгруппа азота 187
§ 15.1. Типовые задачи с решениями 189
§ 15.2. Задачи и упражнения 195
Глава 16. Подгруппа углерода и кремния 201
§ 16.1. Типовые задачи с решениями 202
§ 16.2. Задачи и упражнения 206
Глава 17. Свойства s-металлов и их соединений 211
§ 17.1. Типовые задачи с решениями 213
§ 17.2. Задачи и упражнения 217
Глава 18. Главная подгруппа III группы 222
§ 18.1. Типовые задачи с решениями 224
§ 18.2. Задачи и упражнения 228
Глава 19. Главные переходные металлы 233
§ 19.1. Типовые задачи с решениями 236
§ 19.2. Задачи и упражнения 241
Глава 20. Промышленное получение важнейших неорганических веществ 254
§ 20.1. Типовые задачи с решениями 258
§ 20.2. Задачи и упражнения 261

3. Органическая химия

Глава 21 Основные понятия органической химии 267
§ 21.1. Типовые задачи с решениями 271
§ 21.2. Задачи и упражнения 276
Глава 22. Предельные углеводороды 282
§ 22.1. Типовые задачи с решениями 283
§ 22.2. Задачи и упражнения 288

Глава 23. Углеводороды с двойными связями 293
§ 23.1. Типовые задачи с решениями 295
§ 23.2. Задачи и упражнения 300
Глава 24. Ацетиленовые углеводороды 307
§ 24.1. Типовые задачи с решениями« 308
§ 24.2. Задачи и упражнения 313
Глава 25. Ароматические углеводороды. 319
§ 25.1. Типовые задачи с решениями 320
§ 25.2. Задачи и упражнения 325
Глава 26. Спирты и фенолы. 333
§ 26.1. Типовые задачи с решениями 334
§ 26.2. Задачи и упражнения 339
Глава 27. Альдегиды и кетоны 346
§ 27.1. Типовые задачи с решениями 347
§ 27.2. Задачи и упражнения 350
Глава 28. Карбоновые кислоты и их производные 356
§ 28.1. Типовые задачи с решениями 358
§ 28.2. Задачи и упражнения 364
Глава 29. Нитросоединения и амины 375
§ 29.1. Типовые задачи с решениями 376
§ 29.2. Задачи и упражнения 380
Глава 30. Аминокислоты, пептиды и белки 385
§ 30.1. Типовые задачи с решениями 388
§ 30.2. Задачи и упражнения 391
Глава 31. Углеводы 396
§ 31.1. Типовые задачи с решениями 397
§ 31.2. Задачи и упражнения 399
Глава 32. Азотсодержащие гетероциклические соединения. Нуклеиновые кислоты 404
§ 32.1. Типовые задачи с решениями 406
§ 32.2. Задачи и упражнения 408
Глава 33. Природные источники и промышленные способы получения органических веществ 411
§ 33.1. Типовые задачи с решениями 414
§ 33.2. Задачи и упражнения 417
4. Химия на вступительных экзаменах в вуз
Глава 34. Варианты билетов на вступительных экзаменах по химии 1998 г. 420
§ 34.1. Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова 420
Химический факультет 420
Биологический факультет 424
Факультет фундаментальной медицины 426
Факультет почвоведения 428
Высший колледж наук о материалах 429
§ 34.2. Московская, медицинская академия им. И. М. Сеченова 432
Лечебный факультет 432
§ 34.3. Решения избранных вариантов билетов на вступительных экзаменах по химии в МГУ и ММА 442
Глава 35. Ответы и указания к решениям задач гл. 1 — 34 462
Рекомендуемая литература 557

От авторов

Книга представляет собой наиболее полный на сегодняшний день задачник по химии, предназначенный в первую очередь для школьников и абитуриентов. В ней представлены задачи, охватывающие все основные разделы школьной программы, а также важнейшие аспекты программ по химии для поступающих в ведущие вузы России (всего 2400 задач).

Каждая глава начинается с теоретического введения, в котором в максимально сжатой форме изложены основные теоретические положения. Затем следуют образцы решения типовых задач с использованием основных методических приемов, а также на примере задач подробно разобраны некоторые теоретические вопросы. В конце каждой главы даны ссылки на теоретический материал.

Основное содержание каждой главы составляют задачи для самостоятельного решения: от простейших школьных до сложных задач для абитуриентов (сложные задачи, превосходящие уровень школьной программы, отмечены звездочками). *Ко всем задачам даны ответы или указания к решению.*

Несколько глав в книге занимают особое положение. Главы 20 и 33 посвящены промышленным способам получения важнейших неорганических и органических веществ. Они наглядно демонстрируют важность теоретических разделов химии для практических нужд общества.

В главе 34 представлена самая новая информация для абитуриентов: экзаменационные варианты заданий по химии 1998 г., предлагавшиеся в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова и Московской медицинской академии им. И. М. Сеченова. Варианты ММА составлены профессором В. А. Попковым и профессором С. А. Пузаковым, которые любезно разрешили нам включить этот материал в нашу книгу.

Большинство задач, опубликованных в книге, составлено авторами книги. Некоторые задачи придуманы нашими коллегами — сотрудниками Московского университета: доц. С. С. Чурановым, доц. С. Б. Осиным, проф. Н. В. Зыком. Эти задачи опубликованы нами с их разрешения.

Авторы будут признательны читателям за любые замечания и пожелания, присланные по адресу: 119899, Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, химический факультет. С нами можно связаться также по электронной почте. Наши электронные адреса:

kuzmenko@educ.chem.msu.ru или kuzmenko@phys.chem.msu.ru
vadim@educ.chem.msu.ru

1

Теоретические основы химии

ГЛАВА 1

Предмет химии. Важнейшие понятия и законы химии

Важнейшей частью современного естествознания является *химия* — наука о веществах, их свойствах и превращениях друг в друга.

Предмет химии — *вещества*, из которых состоит окружающий нас мир. К настоящему времени известно примерно пятнадцать миллионов *сложных* и *простых* веществ, и это число непрерывно увеличивается. Все вещества изучаются, классифицируются и получают свое название.

Превращения одних веществ в другие принято называть *химическими реакциями (химическими явлениями)*, которые отличаются от *физических явлений*; например, горение водорода в атмосфере кислорода, в результате которого образуется вода, — это *химическая реакция*, а плавление льда и переход его в жидкую воду или испарение воды в результате кипения — это *физические явления*.

Все химические вещества состоят из *частиц*, классификация которых в химии (и физике!) достаточно сложна; химические превращения связывают прежде всего с такими частицами, как *атом, молекула, ядро, электрон, протон, нейтрон, атомные и молекулярные ионы, радикалы*.

Для изучения данной главы необходимо знать все выделенные курсивом понятия.

Напомним, что определенный вид атомов, характеризующийся одинаковым зарядом ядра, называется *химическим элементом*. Каждый элемент имеет свое *название* и свой *символ* (см. периодическую таблицу Д. И. Менделеева). Наименования и символы элементов — химическая азбука, позволяющая описать состав любого вещества *химической формулой*.

Химические формулы (для всех веществ) позволяют изображать *химические реакции* посредством *химических уравнений*.

При изучении химии чрезвычайно важно знать наиболее характерные *признаки химической реакции*.

Глава 1. Предмет химии. Важнейшие понятия и законы химии

В настоящей главе будут рассмотрены также важнейшие понятия и законы, связанные со *стехиометрией* — разделом химии, в котором рассматриваются массовые или объемные отношения между реагирующими веществами. Исключительное значение для эффективного изучения химии имеют три стехиометрических закона: 1) *закон сохранения массы веществ*; 2) *закон постоянства состава веществ*; 3) *закон эквивалентов* (формулировка закона и его практическое использование даны на примере типовой задачи 1-10). Открытие стехиометрических законов позволило приписать атомам (и молекулам) строго определенную массу. Значения масс атомов, выраженные в стандартных единицах массы (*абсолютная атомная масса* m_A), очень малы, поэтому для удобства введены понятия об *относительных атомной и молекулярной массах* (обозначают соответственно A_r и M_r, где r — начальная буква английского слова relative (относительный)).

Кроме отмеченных величин (m_A, A_r, m_M, M_r) чрезвычайное значение имеет особая величина — *количество вещества*, которая выражается в *молях* и обозначается обычно ν.

Определение моля базируется на числе структурных единиц, содержащихся в 12 г углерода (1 моль углерода). Установлено, что данная масса углерода содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов углерода. Более того, оказалось, что любое вещество количеством 1 моль содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (атомов, молекул, ионов).

Число частиц $6{,}02 \cdot 10^{23}$ называется *числом Авогадро* или *постоянной Авогадро* и обозначается N_A.

Известно, что реальные газы ведут себя в определенных границах температур и давлений подобно *идеальному* газу. В частности, они подчиняются *закону Авогадро*:

При одинаковых условиях в равных объемах любых газов содержится равное число частиц.

Чрезвычайное значение имеет как сам *закон*, так и следствия из него.

Первым *следствием* из закона Авогадро является утверждение: *при одинаковых условиях равные количества различных газов занимают равные объемы.*

В частности, при *нормальных условиях* (н. у.) — при температуре $T = 273$ K (0 °C) и давлении $P = 101{,}325$ кПа (1 атм, или 760 мм рт. ст.) — любой газ, количество которого равно 1 моль, занимает объем 22,4 л. Этот объем называется *молярным объемом газа* при н. у.

Вторым следствием оказывается, что *два различных газа одинаковых объемов при одинаковых условиях*, хотя и содержат одинаковое число молекул, *имеют неодинаковые массы*: масса одного газа во столько раз больше массы другого, во сколько раз относительная молекулярная масса первого больше, чем относительная молекулярная масса второго, т. е. *плотности газов относятся как их относительные молекулярные массы*:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}} = D_i,$$

где ρ — плотность газа (г/л или г/мл), M_r — относительная молекулярная масса, D_i — относительная плотность одного газа по другому, i — индекс, указывающий формулу газа, по отношению к которому проведено определение. Например, D_{H_2} — относительная плотность газа по водороду, D_{He} — относительная плотность газа по гелию, $D_{возд}$ — относительная плотность газа по воздуху (в этом случае подразумевается средняя относительная молекулярная масса смеси газов — воздуха; она равна 29).

Основные химические представления, рассмотренные выше, формировались на протяжении многих столетий, начиная с древнегреческих философских учений Левкиппа, Демокрита, Эпикура (первые понятия об атомах и молекулах) и окончательно были сформулированы и приняты на первом Международном съезде химиков, состоявшемся в Карлсруэ (Германия) в 1860 г.

Система химических представлений, принятых на этом съезде, составляет основу так называемой *атомно-молекулярной теории*, основные положения которой нужно знать очень хорошо.

Рекомендуемая литература[1]: [Кузьменко, Дрофа, 1997, гл. 1], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 1], [Третьяков, § 1—6], [Фримантл, т. 1, с. 169—203], [Еремина, Дрофа, 1998, гл. 1].

§ 1.1. Типовые задачи с решениями

Задача 1-1. Сколько молей составляют и сколько молекул содержат 22 г углекислого газа?

Р е ш е н и е. Число молей углекислого газа ν легко рассчитать по формуле $\nu = m/M$, где m — масса вещества в граммах, M — мо-

[1] См. список в конце книги.

лярная масса в г/моль. Отсюда ν = 22 г /44 г/моль = 0,5 моль. Число молекул CO_2 получим умножением числа молей CO_2 на постоянную Авогадро:

$N(CO_2) = \nu \cdot N_A = 0{,}5 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 3{,}01 \cdot 10^{23}$.

Ответ. 0,5 моль; $3{,}01 \cdot 10^{23}$ молекул.

Задача 1-2. Рассчитайте, каковы массы в граммах: а) одной молекулы озона и б) двух атомов аргона.

Решение. а) $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул O_3 (1 моль) имеют массу 48 г,

1 молекула O_3 имеет массу x г.

$x = 48 / 6{,}02 \cdot 10^{23} = 7{,}97 \cdot 10^{-23}$ г;

б) $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов аргона (1 моль) имеют массу 40 г,

2 атома Ar имеют массу y г.

$y = 2 \cdot 40/6{,}02 \cdot 10^{23} = 1{,}33 \cdot 10^{-22}$ г.

Ответ. а) $7{,}97 \cdot 10^{-23}$ г; б) $1{,}33 \cdot 10^{-22}$ г.

Задача 1-3. Какой объем при нормальных условиях (н. у.) занимают 1,5 моль метана?

Решение. Одним из следствий закона Авогадро оказывается простая и очень важная формула, применимая при н. у.:

$\nu = V/22{,}4$, где V — объем, занимаемый газом при н. у.

Отсюда $V(CH_4) = \nu \cdot 22{,}4 = 1{,}5 \cdot 22{,}4 = 33{,}6$ л.

Ответ. 33,6 л.

Задача 1-4. Рассчитайте среднюю молярную массу *воздуха*, имеющего следующий состав (в % по объему): 21% O_2, 78% N_2, 0,5% Ar и 0,5% CO_2.

Решение. Поскольку объемы газов пропорциональны их количествам (закон Авогадро), то среднюю молярную массу смеси можно выражать как через объемы, так и через количества веществ:

$$M_{ср} = (M_1V_1 + M_2V_2 + M_3V_3 + \ldots)/(V_1 + V_2 + V_3 + \ldots), \qquad (1)$$

$$M_{ср} = (\nu_1M_1 + \nu_2M_2 + \nu_3M_3 + \ldots)/(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots). \qquad (2)$$

Возьмем 1 моль воздуха, тогда $\nu(O_2) = 0{,}21$ моль, $\nu(N_2) = 0{,}78$ моль, $\nu(Ar) = 0{,}005$ моль и $\nu(CO_2) = 0{,}005$ моль. Подставляя эти значения в формулу (2), получаем $M_{ср}$ (возд) $= (0{,}21 \cdot 32 + 0{,}78 \cdot 28 + 0{,}005 \cdot 40 + 0{,}005 \cdot 44)/(0{,}21 + 0{,}78 + 0{,}005 + 0{,}005) = 28{,}98$ г/моль ≈ 29 г/моль.

Именно поэтому в многочисленных расчетных задачах, связанных с относительной плотностью газов по воздуху $D_{возд}$, всегда *подразумевается средняя молярная масса воздуха, равная 29 г/моль.*

Ответ. $M_{ср}$ (возд) = 29 г/моль.

Задача 1-5. Определите формулу химического соединения, если массовые доли (%) составляющих его элементов равны: H — 1,59%, N — 22,22%, O — 76,19%.

Решение. *1-й способ.* Формула соединения в общем виде может быть записана как $H_xN_yO_z$. Для решения задачи необходимо определить значения x, y и z. Для этого следует разделить массовую долю каждого элемента на его относительную атомную массу и найти соотношение между числами атомов H, N и O в молекуле:

$x : y : z = 1{,}59/1 : 22{,}22/14 : 76{,}19/16 = 1{,}59 : 1{,}59 : 4{,}76.$

Наименьшее из чисел (1,59) принимаем за единицу и находим отношение:

$$x : y : z = 1 : 1 : 3.$$

Оно означает, что в молекуле химического соединения на 1 атом водорода приходится 1 атом азота и 3 атома кислорода, следовательно, формула искомого соединения — HNO_3.

2-й способ. Допустим, что в 1 моль искомого соединения содержится 1 моль атомов водорода, масса которого 1 г. Тогда, зная массовое отношение элементов в соединении, можно рассчитать, сколько граммов азота и кислорода приходится на 1 моль водорода.

Расчет для азота: 1 г водорода составляет 1,59%. Следовательно, на 1% приходится в 1,59 раза меньше граммов водорода, т. е. 1/1,59 г, тогда на 22,22% азота приходится масса больше в 22,22 раза:

$$m(N) = \frac{1\text{г} \cdot 22{,}22\%}{1{,}59\%} = 13{,}98\text{ г} \approx 14\text{ г (т. е. 1 моль N)}.$$

Расчет для кислорода:

$$m(O) = \frac{1\text{г} \cdot 76{,}19\%}{1{,}59\%} = 47{,}92\text{ г} \approx 48\text{ г (т. е. 3 моль O)}.$$

Таким образом, на 1 моль кислорода приходится 1 моль азота и 3 моль кислорода, а поскольку число атомов в моле любого элемента одинаково (и равно $6{,}02 \cdot 10^{23}$ — числу Авогадро), следовательно, формула искомого соединения — HNO_3.

Ответ. Формула соединения — HNO_3.

Задача 1-6. Массовая доля (ω) фосфора в одном из его оксидов равна 43,7%. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 9,8. Установите молекулярную формулу оксида.

Р е ш е н и е. *1-й способ.* Действуя так же, как и в предыдущей задаче, можно найти относительные количества элементов и определить простейшую формулу оксида:

$\nu(P) : \nu(O) = 43{,}7/31 : 56{,}3/16 = 1{,}4 : 3{,}5 = 2 : 5.$

Простейшая формула оксида — P_2O_5. Молярная масса оксида равна $M(P_xO_y) = D_{возд} \cdot M(возд) = 9{,}8 \cdot 29 = 284$ г/моль. Простейшей формуле соответствует молярная масса $2 \cdot 31 + 5 \cdot 16 = 142$ г/моль. Следовательно, истинная формула оксида равна простейшей формуле, умноженной на 2, т. е. P_4O_{10}.

2-й способ. Возьмем 1 моль оксида, масса которого равна $9{,}8 \cdot 29 = 284$ г, и найдем число молей фосфора и кислорода:

$m(P) = m(P_xO_y) \cdot \omega(P) = 284 \cdot 0{,}437 = 124$ г, $\nu(P) = 124 / 31 = 4$ моль,

$m(O) = m(P_xO_y) - m(P) = 284 - 124 = 160$ г, $\nu(O) = 160/16 = 10$ моль.

В 1 моль оксида фосфора содержится 4 моль фосфора и 10 моль кислорода. Это означает, что формула оксида — P_4O_{10}.

О т в е т. P_4O_{10}.

Задача 1-7. Имеется два сосуда, заполненных смесями газов: а) H_2 и Cl_2; б) H_2 и O_2. Как изменится давление в сосудах при пропускании через эти смеси электрической искры?

Р е ш е н и е. При пропускании искры газы реагируют по уравнениям:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl, \quad (1)$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O. \quad (2)$$

Из уравнения (1) видно, что 1 моль водорода и 1 моль хлора образуют 2 моль хлороводорода. Следовательно, количество вещества (в молях) газа после реакции (1) остается без изменения, объем газовой смеси также не меняется, поэтому и давление в сосуде не изменится.

Количество вещества газа после окончания реакции (2) уменьшается в 1,5 раза, следовательно, уменьшается и давление. В условии задачи намеренно не оговорено, приводится ли смесь к нормальным условиям или нет. Для ответа на поставленный вопрос это несущественно: допустим, что смесь останется при высокой температуре, тогда образовавшаяся вода будет находиться в парообразном состоянии и давление после реакции уменьшится для стехиометрической

смеси в 1,5 раза; если же смесь будет приведена к нормальным условиям, давление еще более уменьшится за счет конденсации воды.

О т в е т. а) Давление не изменится; б) давление уменьшится.

Задача 1-8. Масса 12 л газовой смеси (н. у.), состоящей из аммиака и оксида углерода (IV), равна 18 г. Сколько литров каждого из газов содержит смесь?

Р е ш е н и е. Пусть $V(NH_3) = x$ л, $V(CO_2) = y$ л.

Массы газов равны: $m(NH_3) = x/22{,}4 \cdot 17$ г, $m(CO_2) = y/22{,}4 \cdot 44$ г (см. задачу 1-3).

Составим систему уравнений:

$x + y = 12$ (объем смеси),

$x/22{,}4 \cdot 17 + y/22{,}4 \cdot 44 = 18$ (масса смеси).

Решая систему, находим: $x = 4{,}62$ л, $y = 7{,}38$ л.

О т в е т. 4,62 л NH_3, 7,38 л CO_2.

Задача 1-9. Сколько граммов воды образуется при реакции 4 г водорода с 48 г кислорода?

Р е ш е н и е. Запишем уравнение реакции:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

В случае, если количества реагирующих веществ не соответствуют отношению стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции, расчет необходимо проводить по тому веществу, которое находится в *недостатке* и первым заканчивается в результате реакции. При определении *«избытка-недостатка» необходимо учитывать коэффициенты в уравнении реакции.*

Найдем количества исходных веществ по формуле $\nu = m/M_r$: : $\nu(H_2) = 4{,}0/2 = 2{,}0$ моль, $\nu(O_2) = 48/32 = 1{,}5$ моль. Хотя количество водорода больше, чем кислорода, тем не менее водород находится в относительном недостатке, так как для реакции с 1,5 моль кислорода необходимо $1{,}5 \cdot 2 = 3{,}0$ моль водорода, а у нас есть всего лишь 2 моль. Таким образом, расчет количества воды в данном случае надо вести по водороду: $\nu(H_2O) = \nu(H_2) = 2{,}0$ моль, $m(H_2O) = 2{,}0 \cdot 18 = 36$ г.

О т в е т. 36 г H_2O.

Задача 1-10. При взаимодействии 0,91 г некоторого металла с раствором соляной кислоты выделилось 0,314 л водорода. Определите этот металл.

Р е ш е н и е. Для решения удобно воспользоваться законом эквивалентов:

Элементы соединяются друг с другом и замещают один другого в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Согласно закону эквивалентов можно записать:

$$\frac{m_{Me}}{m_H} = \frac{Э_{Me}}{Э_H},$$

где m_{Me} и m_H — масса металла и масса замещенного водорода соответственно; $Э_{Me}$ и $Э_H$ — эквиваленты металла и водорода соответственно. Учитывая условия задачи, запишем:

$$\frac{0{,}91}{0{,}314 \cdot \frac{2}{22{,}4}} = \frac{Э_{Me}}{Э_H} = \frac{Э_{Me}}{1},\ Э_{Me} = 32{,}5.$$

Эквивалент элемента Э, валентность элемента В и его атомная масса связаны между собой соотношением: Э = А/В. Предположим, что валентность искомого металла равна 1, тогда его атомная масса равна А = 32,5. Металла с такой атомной массой не существует. Предполагая последовательно, что валентность металла равна 2, 3 и т. д., находим, что искомым металлом является цинк с атомной массой А = 65, который является двухвалентным.

Заметим, что если бы в условии задачи было указано, что металл является двухвалентным в образуемом соединении, то задачу можно решить и другим, более традиционным способом. Для этого нужно записать уравнение реакции между искомым металлом и кислотой:

$$Me + 2HCl = MeCl_2 + H_2\uparrow.$$

По условию задачи

$$\nu(Me) = \frac{0{,}91}{A\,(Me)} = \nu(H_2) = \frac{0{,}314}{22{,}4},$$

отсюда A(Me) = 65.

Ответ. Цинк.

§ 1.2. Задачи и упражнения

1-1. Приведите символы следующих химических элементов: литий, гелий, кремний, хлор, медь, платина, уран, ксенон.

1-2. Назовите следующие химические элементы: He, Br, B, C, N, Zn, S, Fe.

1-3. Какие из перечисленных признаков характеризуют химические реакции: а) изменение агрегатного состояния индивидуального вещества; б) выделение газа; в) образование осадка; г) изменение

формы твердого вещества; д) изменение цвета; е) выделение или поглощение теплоты?

1-4. По каким физическим свойствам можно различить: а) воду и бензин; б) сахар и поваренную соль; в) сероводород и углекислый газ?

1-5. Докажите, что тонко измельченный белый порошок (например, тщательно растертый в ступке), состоящий из сахара и мела, представляет собой смесь.

1-6. Из перечисленных индивидуальных веществ и смесей (или материалов) выпишите названия веществ: бензол, бензин, молочная кислота, молоко, железо, чугун, медь, бронза.

1-7. Среди перечисленных явлений укажите те, которые относятся к химическим: а) горение серы; б) плавление льда; в) радиоактивный α-распад атомов урана $^{238}_{92}U$; г) ржавление железа; д) образование инея на деревьях.

1-8. Безводный сульфат меди — белого цвета. При растворении безводного сульфата меди в воде наблюдается разогревание и раствор окрашивается в голубой цвет. Происходит ли при этом физическое или химическое явление? Ответ обоснуйте.

1-9. При добавлении концентрированной серной кислоты к воде происходит сильное разогревание раствора. Обоснуйте, какое явление при этом происходит — химическое или физическое.

1-10. При нагревании кристаллического иода при атмосферном давлении иод не плавится, а сразу переходит в газообразное состояние (сублимируется). Относится ли данное превращение к химическому?

1-11. Имеет ли место химическое превращение при получении кислорода: а) из жидкого воздуха; б) из пероксида водорода; в) из дихромата калия? Ответ обоснуйте.

1-12. Имеет ли место химическое превращение при получении азота: а) из жидкого воздуха; б) из нитрита аммония; в) из дихромата аммония? Ответ обоснуйте.

1-13. В каком случае говорится о физическом явлении и в каком — о химическом: а) при пропускании электрического тока через водный раствор сульфата меди на аноде выделяется кислород; б) при нагревании холодной ключевой воды из нее выделяется кислород? Ответ поясните.

1-14. В каком случае говорится о физическом явлении и в каком — о химическом: а) при приливании серной кислоты в водный раствор соды выделяется углекислый газ; б) при нагревании бокала

с газированным напитком кока-кола из него выделяется углекислый газ? Ответ поясните.

1-15. Какие признаки, сопутствующие радиоактивному превращению, свидетельствуют о том, что это явление — физико-химическое?

1-16. Рассчитайте молярные массы (в г/моль) для: а) бензола; б) карбоната кальция; в) перманганата калия; г) пентагидрата сульфата меди.

1-17. Рассчитайте массы: а) двух атомов кальция и б) одной молекулы толуола.

1-18. Рассчитайте абсолютные молекулярные массы для: а) H_2SO_4; б) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; в) $K_4[Fe(CN)_6]$.

1-19. Где содержится больше атомов: в 5 г железа или в 3 л гелия (н. у.)?

1-20. Где содержится больше атомов водорода: в 90 г воды или в 80 г метана?

1-21. Сколько атомов азота содержится: а) в 17 моль аммиака; б) в 17 г аммиака; в) в 17 л аммиака (н. у.)?

1-22. Одинаковое ли число молекул: а) в 0,5 г азота и 0,5 г метана; б) в 0,5 л азота и 0,5 л метана при одинаковых условиях; в) в смесях 1,1 г CO_2 с 2,4 г O_3 и 1,32 г CO_2 с 2,16 г O_3?

1-23. Чему равна масса 1 $м^3$ воздуха при н. у.?

1-24. Какой объем занимают 29 кг воздуха при н. у.?

1-25. Сколько молекул кислорода находится в 1 $м^3$ воздуха при н. у.?

1-26. Имеются образцы магния и свинца массой 2 кг каждый. Сколько атомов содержится в каждом образце металла?

1-27. Какой воздух легче: сухой или влажный?

1-28. Установите простейшую формулу химического соединения, зная массовые доли составляющих его элементов: S — 40%, O — 60%.

1-29. Определите простейшую формулу вещества, если известно, что мольная доля в нем Ag = 7,69%, N = 23,08%, H = 46,15%, O = 23,08%.

1-30. Определите простейшую формулу щавелевой кислоты, если известно, что в 20 г этой кислоты содержится 0,444 г водорода, 5,33 г углерода, остальное — кислород.

1-31. При взаимодействии 6,85 г металла с водой выделилось 1,12 л водорода (при н. у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

1-32. При разложении 21 г карбоната двухвалентного металла выделилось 5,6 л оксида углерода (IV) (при н. у.). Установите формулу соли.

1-33. При сгорании металла массой 3 г образуется его оксид массой 5,67 г. Степень окисления металла в оксиде равна +3. Что это за металл?

1-34. В результате сильного нагревания 11,8 г двухосновной кислоты, образованной шестивалентным элементом, выделилось 10 г ангидрида этой кислоты. Определите формулу кислоты.

***1-35.** При сжигании 0,05 моль неизвестного простого вещества образовалось 67,2 л (н. у.) газа, который в 2,75 раза тяжелее метана. Установите формулу сжигаемого вещества.

***1-36.** При сжигании 0,02 моль некоторого простого вещества образовалось 3,584 л (н. у.) газа, который в 2 раза тяжелее кислорода. Установите формулу сжигаемого вещества.

***1-37.** При сжигании 0,1 моль некоторого простого вещества образовалось 0,1 моль оксида, массовая доля кислорода в котором равна 43,6%. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 7,6. Установите молекулярную формулу сжигаемого вещества и образующегося оксида.

***1-38.** В некоторой порции кристаллогидрата сульфата меди (II) содержится $1{,}204 \cdot 10^{23}$ атомов серы и $1{,}084 \cdot 10^{24}$ атомов кислорода. Установите формулу кристаллогидрата и рассчитайте число атомов водорода в этой порции кристаллогидрата.

1-39. Выведите формулу кристаллогидрата сульфата натрия, если известно, что массовая доля кристаллизационной воды в нем равна 55,9%.

1-40. Выведите формулу кристаллогидрата хлорида кобальта (II) красного цвета, если известно, что при прокаливании 20,2 г кристаллогидрата масса уменьшилась на 7,2 г.

***1-41.** Широко известный лекарственный препарат — аспирин (ацетилсалициловая кислота) имеет следующий состав: 4,5% водорода, 35,5% кислорода и 60% углерода. Молярная масса аспирина равна 180 г/моль. Установите формулу аспирина и напишите его возможную структурную формулу, учитывая, что в состав аспирина входит бензольное кольцо.

1-42. Какова масса 1 л (н. у.) смеси оксидов углерода (II) и (IV), если объемная доля первого газа составляет 35%?

1-43. 50 мл смеси оксида углерода (II) и метана были взорваны с 60 мл кислорода. После взрыва и приведения газов к исходным условиям объем их оказался равным 70 мл. Определите содержание оксида углерода (II) в исходной смеси (в % по объему).

1-44. Каких атомов — железа или магния — больше в земной коре и во сколько раз? Массовые доли железа и магния в земной коре равны 5,1% и 2,1% соответственно.

1-45. Каких атомов — азота или меди — больше в земной коре и во сколько раз? Массовые доли азота и меди в земной коре примерно равны между собой и составляют 0,01%.

1-46. Каких атомов — натрия или калия — больше в земной коре и во сколько раз? Массовые доли натрия и калия в земной коре примерно равны между собой и составляют 2,6%.

1-47. Каких атомов — кремния или кислорода — больше в земной коре и во сколько раз? Массовые доли кремния и кислорода в земной коре равны 27,6% и 47,2% соответственно.

***1-48.** При действии избытка соляной кислоты на 8,24 г смеси оксида марганца (IV) с неизвестным оксидом $ЭO_2$, который не реагирует с соляной кислотой, получено 1,344 л газа (н. у.). В ходе другого опыта установлено, что мольное отношение оксида марганца (IV) к неизвестному оксиду равно 3 : 1. Установите формулу неизвестного оксида и вычислите его массовую долю в смеси.

ГЛАВА 2

Строение атома и периодический закон. Радиоактивные превращения

Многие химические и физические процессы могут быть объяснены с помощью простых *моделей* строения атома, предложенных Резерфордом, Бором и другими учеными. Каждая из таких моделей, чем-то отличаясь, тем не менее предполагает, что каждый атом состоит из трех видов субатомных частиц[1]: *протонов, нейтронов* и *электронов*. Это далеко не полная картина, но для наших целей этого пока достаточно. Протоны и нейтроны образуют *ядро* атомов. Ядро намного тяжелее электронов. В ядре сосредоточена почти вся масса атома, но ядро занимает лишь ничтожную часть объема. *Электроны* движутся (часто говорят «вращаются») вблизи ядра по определенным законам. Ядро может быть описано всего лишь двумя числами — *порядковым номером* атома в *периодической системе* элементов (его называют *атомным номером* и обозначают символом Z) и *массовым числом* (символ A).

[1] *Субатомными* называются элементарные частицы, входящие в состав атома.

В соответствии с законом, который получил название *принцип Паули*, для полного описания электрона необходимо использовать четыре *квантовых числа*, позволяющие представить все электроны любого атома в виде *электронной конфигурации*. Таким образом, зная заряд ядра Z, массовое число A и квантовые числа, можно охарактеризовать любой атом периодической системы. Различные виды атомов получили общее название — *нуклиды*. Нуклиды с одинаковыми значениями Z, но различными значениями A и различным числом нейтронов в ядре (обозначают N) называют *изотопами*. Большинство элементов существует в природе как смесь изотопов.

Некоторые изотопы определенных элементов неустойчивы: их ядра распадаются *самопроизвольно*. Такие изотопы называются *радиоактивными*. В процессе распада таких ядер испускаются α- или β-*частицы*, иногда сопровождающиеся γ-*излучением*. Такой радиоактивный распад происходит *естественно* и не вызывается какими-либо внешними причинами. Время, за которое распадается половина ядер от первоначального их числа, называется *периодом полураспада*. Впоследствии выяснилось, что радиоактивные превращения бывают не только естественные, но могут быть вызваны искусственно: например, путем «бомбардировки» атомов протонами, нейтронами или α-частицами.

Надо помнить, что в ядерных реакциях (как в случае естественного, так и искусственного превращения элементов) соблюдается закон сохранения массы и заряда, поэтому *сумма масс и сумма зарядов левой части уравнения должна быть равна соответственно сумме масс и зарядов правой части уравнения.*

Знание электронного и ядерного строения атомов позволило провести исключительно полезную систематизацию *химических* факторов, что облегчило понимание и изучение химии. В химических реакциях именно «внешние» части атомов взаимодействуют друг с другом, поэтому электроны для химиков являются наиболее важными частицами.

Так, расположение элементов по рядам и столбцам в периодической системе — прямое следствие электронного строения атомов. Число электронов внешнего слоя определяет номер *группы*. Номер заполняемого внешнего *слоя* определяет *период*.

Рекомендуемая литература: **[Кузьменко, Дрофа, 1997, § 2], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 2], [Третьяков, § 7—9], [Фримантл, т. 1, с. 11—80], [Еремина, 1998, § 2].**

§ 2.1. Типовые задачи с решениями

Задача 2-1. Определите число нейтронов в ядре атома натрия $^{23}_{11}Na$.

Р е ш е н и е. Из периодической системы элементов находим для натрия $Z = 11$, $A = 23$. Число нейтронов N в ядре атома натрия находим по формуле $N = A - Z = 23 - 11 = 12$.

О т в е т. 12 нейтронов.

Задача 2-2. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержат следующие атомы: $^{79}_{35}Br$, $^{81}_{35}Br$?

Р е ш е н и е. Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента и одинаково для всех изотопов данного элемента. Число нейтронов равно массовому числу (указываемому слева вверху от номера элемента) за вычетом числа протонов. Разные изотопы одного и того же элемента имеют разные числа нейтронов.

Состав ядер указанных изотопов: ^{79}Br: $35\ ^1_1p + 44\ ^1_0n$; ^{81}Br: $35\ ^1_1p + 46\ ^1_0n$.

Поскольку атом представляет собой электронейтральную частицу, то каждый из изотопов брома содержит по 35 электронов.

Задача 2-3. Рассчитайте среднюю относительную атомную массу элемента хлора, зная, что в природном хлоре содержится 75,77% (по массе) изотопа $^{35}_{17}Cl$ и 24,23% изотопа $^{37}_{17}Cl$.

Р е ш е н и е. Среднюю относительную атомную массу хлора A_r (Cl) составит масса одного моля смеси природных изотопов. Предположим, что на долю $^{35}_{17}Cl$ приходится x молей, на долю $^{37}_{17}Cl$ — y молей. Тогда

$$x + y = 1,$$

$$\frac{35x}{35x + 37y} = 0{,}7577.$$

Отсюда $x = 0{,}77$ моль, $y = 0{,}23$ моль и

$$A_r\,(_{17}Cl) = 0{,}77 \cdot 35 + 0{,}23 \cdot 37 = 35{,}46 \approx 35{,}5.$$

Обратите внимание на тот факт, что *хлор — единственный* в периодической таблице *элемент, атомная масса которого никогда не округляется до целого числа.*

О т в е т. $A_r\,(_{17}Cl) = 35{,}5$.

Задача 2-4. Какова должна быть скорость движения электрона ($m_e = 9{,}1 \cdot 10^{-31}$ кг), чтобы соответствующая ей длина волны де Бройля составила $1{,}03 \cdot 10^{-9}$ м = 1,03 нм (1 *нано*метр = 10^{-9} м)?

Р е ш е н и е. Луи де Бройль пришел к выводу, что двойственная природа характерна не только для фотонов и что каждая микрочастица, имеющая массу покоя (электрон, протон, нейтрон, α-частица и т. д.), обладает также и *волновыми свойствами*. Длина волны λ, возникающая при движении материальной частицы, зависит от ее массы покоя m, скорости v и определяется уравнением

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \qquad (1)$$

где h — постоянная Планка, равная $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Волны, возникающие при движении частиц, получили название *волн де Бройля*.

Скорость движения электрона рассчитывается по уравнению (1):

$$v = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}}{1{,}03 \cdot 10^{-9} \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31}} = 7{,}07 \cdot 10^{7} \text{ м/с}.$$

Уравнение де Бройля применимо и к частицам с бóльшими массами. Но волны, связанные с макроскопическими телами, *практически невозможно наблюдать*, так как их длины гораздо меньше расстояний между штрихами любой дифракционной решетки. Это объясняет, почему уравнение де Бройля так важно для самых легких микрочастиц.

О т в е т. $7{,}07 \cdot 10^{7}$ м/с.

Задача 2-5. Опишите электронные конфигурации элементов с порядковыми номерами 25 и 75.

Р е ш е н и е. В подавляющем большинстве атомов и ионов энергия орбиталей увеличивается в ряду: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$. Для запоминания этого довольно сложного ряда существует удобный метод, суть которого ясна из следующей таблицы:

			1*s*
			2*s*
		2*p*	3*s*
		3*p*	4*s*
	3*d*	4*p*	5*s*
	4*d*	5*p*	6*s*
4*f*	5*d*	6*p*	7*s*
5*f*	6*d*	7*p*	8*s*

Таблица читается по строчкам сверху вниз, каждая строчка читается слева направо.

Очень важным оказывается значение разницы в энергии орбиталей. Общее правило здесь таково: *чем больше главное квантовое число, тем меньше разница в энергии соседних орбиталей*. Примерная энергетическая схема изображена на рис. 2.1. Из рисунка видно, что разница в энергии между 2*s*- и 1*s*-орбиталями в несколько раз больше разницы между 3*s*- и 2*s*-орбиталями, а последняя, в свою очередь, в несколько раз больше разницы между 4*s*- и 3*s*-орбиталями.

При заполнении орбиталей электронами используются три правила:

Правило 1. *Принцип наименьшей энергии* — для получения электронной конфигурации основного состояния атома или иона необходимо заполнять электронами свободные орбитали с наименьшей энергией.

Правило 2. *Принцип запрета Паули*. Согласно этому принципу *на любой орбитали могут находиться не более двух электронов*. Таким образом, на *s*-оболочке (1 орбиталь) могут находиться 2 электрона, на *p*-оболочке (3 орбитали) — 6 электронов, на *d*-оболочке (5 орбиталей) — 10 электронов, на *f*-оболочке (7 орбиталей) — 14 электронов.

Правило 3. *Правило Хунда* — в основном состоянии (т. е. в состоянии с наименьшей энергией) атом (или ион) имеет максимально возможное число неспаренных электронов в пределах одной орбитали.

Применив эти правила к элементу с порядковым номером 25 (25 электронов), получим электронную конфигурацию: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$, в которой все 3*d*-электроны — неспаренные (рис. 2.1).

По этим же правилам конфигурация 75-го элемента:
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^5$.

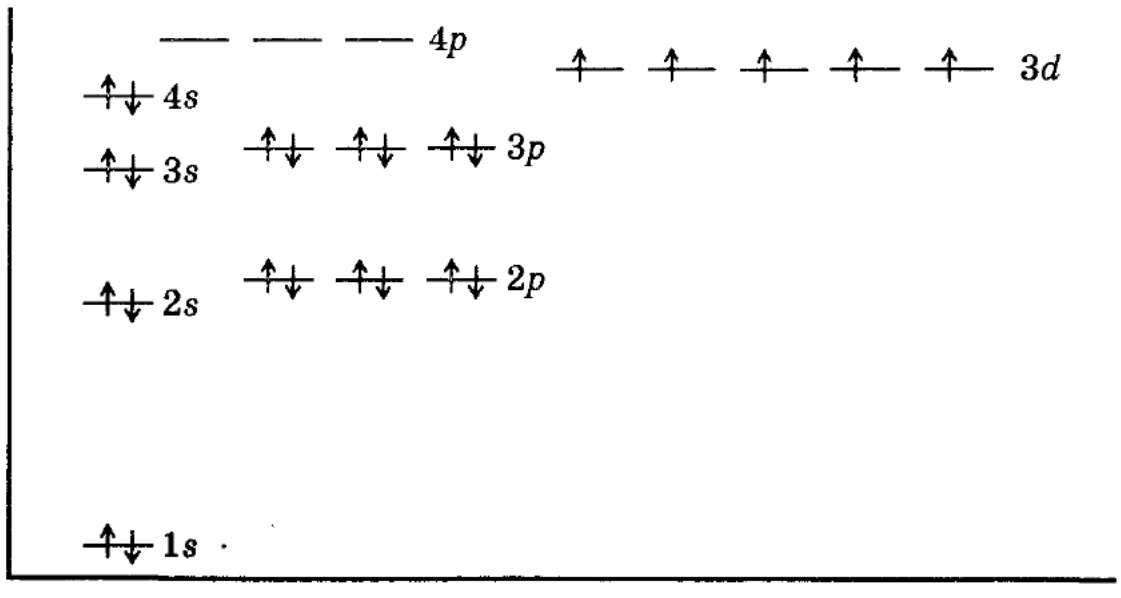


Рис. 2.1. **Энергетическая диаграмма распределения электронов по орбиталям для 25-го элемента ($_{25}$Mn)**

Задача 2-6. Какова электронная конфигурация атома азота в основном состоянии? Сколько электронных пар имеется в атоме азота и какие орбитали они занимают? Сколько в атоме неспаренных электронов и какие орбитали они занимают?

Р е ш е н и е. Электронная конфигурация атома имеет структуру $1s^2 2s^2 2p^3$. Изображая эту конфигурацию при помощи квантовых ячеек



видим, что в атоме азота содержатся две электронные пары (занимают $1s$- и $2s$-орбитали). В соответствии с правилом Гунда неспаренных электрона три, они занимают $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-орбитали соответственно.

Задача 2-7. Какой инертный газ и ионы каких элементов имеют одинаковую электронную конфигурацию с частицей, возникающей в результате удаления из атома магния всех валентных электронов?

Р е ш е н и е. Электронная оболочка атома магния имеет структуру $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$. При удалении двух валентных электронов образуется ион Mg^{2+} с конфигурацией $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. Такую же электронную конфигурацию имеют атом Ne и ионы O^{2-}, F^-, Na^+, Al^{3+} и др.

Задача 2-8. Напишите электронную конфигурацию атома калия в первом возбужденном состоянии.

Р е ш е н и е. Электронная конфигурация атома калия в основном состоянии — $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Первое возбужденное состояние получается при переходе одного электрона с высшей занятой орбитали ($4s$) на низшую свободную орбиталь ($3d$). Электронная конфигурация атома калия в первом возбужденном состоянии — $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 3s^2 3p^6 3d^1$ (см. таблицу энергий орбиталей в задаче 2-5).

Задача 2-9. Запишите значения магнитного квантового числа m_l и спина для каждого из десяти электронов, расположенных на третьем энергетическом уровне ($n = 3$) и занимающих все десять квантовых ячеек $3d$-орбиталей ($l = 2$).

Р е ш е н и е. Руководствуясь принципом Паули (см. выше задачу 2-5), решение удобно представить в табличном виде:

Число электронов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m_l	−2		−1		0		1		2	
s	−1/2	1/2	−1/2	1/2	−1/2	1/2	−1/2	1/2	−1/2	1/2

Задача 2-10. а) Изотоп какого элемента образуется при испускании изотопом $^{131}_{53}I$ β-частицы? б) Изотоп какого элемента образуется при испускании изотопом $^{222}_{86}Rn$ α-частицы? Напишите уравнения ядерных превращений для а) и б).

Р е ш е н и е. а) Составим схему ядерной реакции:

$$^{131}_{53}I \longrightarrow {}^{0}_{-1}\beta + Э.$$

Поскольку сумма верхних и нижних символов у элементов в обеих частях уравнения должна быть постоянной, то находим, что искомый элемент должен обладать порядковым номером 54 (следовательно, это ксенон) с массовым числом 131. Следовательно:

$$^{131}_{53}I \longrightarrow {}^{131}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}\beta.$$

б) Составим схему ядерной реакции, учитывая, что α-частицы представляют собой положительные двухзарядные ионы гелия (обозначаются символом $^{4}_{2}He$):

$$^{222}_{86}Rn \longrightarrow {}^{4}_{2}He + Э.$$

Рассуждая аналогично (или используя правило Содди—Фаянса), записываем окончательно:

$$^{222}_{86}Rn \longrightarrow {}^{218}_{84}Po + {}^{4}_{2}He.$$

Таким образом, в результате такого радиоактивного превращения образуется изотоп полония.

Задача 2-11. В 1919 г. Э. Резерфорд впервые осуществил искусственную ядерную реакцию, бомбардируя атомы азота $^{14}_{7}N$ α-частицами высокой энергии. В результате ядерной реакции образовывались изотопы нового элемента и протоны. Напишите схему происходящего ядерного превращения.

Р е ш е н и е. Составим схему искусственной ядерной реакции:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow Э + {}^{1}_{1}p.$$

Рассуждая аналогично тому, как это сделано в предыдущей задаче, находим, что образовался изотоп кислорода:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}p.$$

Задача 2-12. Для определения возраста предметов органического происхождения часто используется метод геохронологии. Для этого измеряют активность β-излучения (число распадов в минуту) в расчете на 1 г содержащегося в предмете углерода. Период полураспада изотопа $^{14}_{6}C$ равен 5730 лет. Известно, что живая ткань (например, древесина) содержит изотоп углерода $^{14}_{6}C$, распадающийся со скоростью 15,3 атома в минуту в расчете на 1 г углерода. Установлено, что древесина деревьев, засыпанных пеплом при извержении вулкана Ключевская Сопка на Камчатке, дает 8,9 распадов атомов углерода-14 в минуту в расчете на 1 г углерода. Когда произошло извержение вулкана?

Р е ш е н и е. Задача может быть решена при использовании так называемой *постоянной распада*, которая характеризует неустойчивость ядер радиоактивного изотопа. Постоянная распада рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{c_1}{c_2}, \qquad (1)$$

где c_1 — начальная активность изотопа; c_2 — активность изотопа по истечении времени $\tau_{1/2}$; $\tau_{1/2}$ — период полураспада изотопа.

$$k = \frac{1}{5730} \ln 2 = 1{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ лет}^{-1}.$$

По условию задачи интенсивность изотопа $^{14}_{6}C$ уменьшилась в 15,3/8,9 = 1,72 раза, т. е. $c_1 = 1{,}72c_2$. В уравнение (1) подставим значение активности изотопа, полученное значение константы и определим время извержения вулкана:

$$t = \frac{\ln 1{,}72}{1{,}2 \cdot 10^{-4}} = 4{,}52 \cdot 10^3 = 4520 \text{ лет}.$$

Задача 2-13. Дайте определение понятиям *энергия связи* ядра и *дефект массы*. Каким образом можно рассчитать эту энергию через дефект массы? Рассчитайте энергию связи, приходящуюся на один нуклон в ядре атома гелия.

Р е ш е н и е. В настоящее время хорошо известно, что экспериментальные значения изотопных масс оказываются меньше значений, вычисленных как суммы масс всех входящих в ядро элементар-

ных частиц. Разность между вычисленным и экспериментальным значением атомной массы называют *дефектом массы* — разность эта соответствует энергии, необходимой для преодоления сил отталкивания между частицами с одинаковым зарядом в атомном ядре и связывания их в единое целое. По этой причине такая энергия называется *энергией связи*.

Энергию связи ядра можно рассчитать через дефект массы при помощи уравнения Эйнштейна

$$E = mc^2. \qquad (1)$$

Так как значение c^2 очень велико, то даже небольшое уменьшение массы эквивалентно выделению очень большого количества энергии. Это и является причиной того, что ядро связано столь прочно, а ядерные реакции оказались *«неисчерпаемым»* источником энергии. Обычно энергию связи выражают в *мегаэлектронвольтах* на одну ядерную частицу (нуклон) (1МэВ = $1{,}602 \cdot 10^{-13}$ Дж).

Рассчитаем энергию связи, приходящуюся на один нуклон в ядре гелия $^4_2\mathrm{He}$. Изотоп гелия содержит 2 протона, 2 электрона и 2 нейтрона. Атомная масса гелия $A_r\,(^4_2\mathrm{He}) = 4{,}0026$, атомная масса водорода $A_r\,(^1_1\mathrm{H}) = 1{,}007825$, масса нейтрона $m\,(^1_0n) = 1{,}00866$ а. е. м., 1 а. е. м. = $1{,}66057 \cdot 10^{-27}$ кг.

Значения масс атомов $^4_2\mathrm{He}$ и $^1_1\mathrm{H}$ приведены с учетом массы электронов.

Масса 2 протонов + масса 2 электронов = $2\,A_r\,(^1_1\mathrm{H}) = 2 \cdot 1{,}0078 =$ $= 2{,}01565$ а. е. м.

Масса 2 нейтронов = $2 \cdot 1{,}00866 = 2{,}01732$ а. е. м.

Полная масса частиц (*рассчитанная*) = $2{,}01565 + 2{,}01732 =$ $= 4{,}03297$ а. е. м.

Экспериментальное значение атомной массы $^4_2\mathrm{He} = 4{,}0026$ а. е. м.

Дефект массы = $4{,}03297 - 4{,}0026 = 0{,}03037$ а. е. м.

Из уравнения Эйнштейна (1) следует, что

$E = 0{,}03037 \cdot (2{,}9979 \cdot 10^8\ \text{м} \cdot \text{с}^{-1})^2 \cdot 1{,}66057 \cdot 10^{-27}$ кг = $= 4{,}53 \cdot 10^{-12}$ Дж, следовательно, энергия связи в пересчете на один нуклон $E_{\text{связи}} = 4{,}53 \cdot 10^{-12}/4 = 1{,}1325 \cdot 10^{-12}$ Дж $\cdot$ нуклон$^{-1}$ = $= 1{,}1325 \cdot 10^{-12}/1{,}602 \cdot 10^{-13} = 7{,}07$ МэВ.

Подобные расчеты можно выполнить и для других ядер. Чем больше энергия связи на один нуклон, тем больше устойчивость ядра. На рисунке 2.2 показана зависимость энергии связи, отнесенной к нуклону, от массового числа ядра A.

Обращает на себя внимание тот факт, что элементы первого длинного периода периодической системы, расположенные между цинком и хромом, находятся *вблизи максимума кривой* — это наиболее устойчивые элементы. Массовые числа этих элементов близки к 60: $^{56}_{26}Fe$, $^{59}_{27}Co$, $^{59}_{28}Ni$, $^{64}_{29}Cu$. Элементы с более тяжелыми ядрами должны быть способны к *делению* с образованием более легких и более устойчивых ядер и *с выделением энергии*. При $Z > 84$ уже не существует стабильных ядер. Элементы, ядра которых легче 60, способны к *слиянию* (если удается преодолеть силы отталкивания между ядрами) с образованием более тяжелых ядер и с *выделением энергии*. На практике, однако, оказывается возможным увеличивать массовые числа *только наиболее легких элементов*, таких, как водород. Гелий обладает аномально высокой устойчивостью — энергия связи нуклонов в ядре не укладывается на кривую, изображенную на рис. 2.2. Процессы расщепления ядер принято называть *ядерным делением*, процессы образования более тяжелых ядер — *ядерным синтезом*.

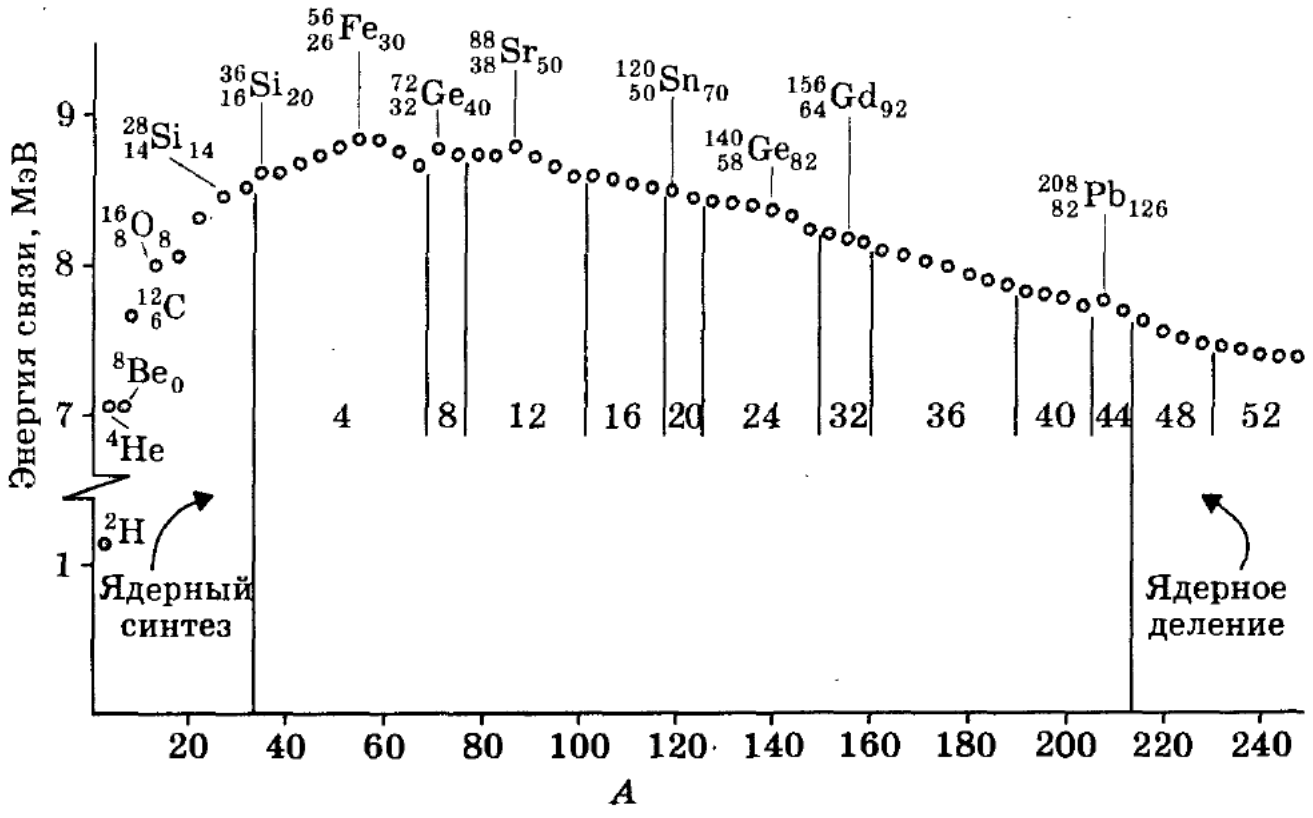


Рис. 2.2. **Энергия связи в расчете на один нуклон в устойчивых четно-четных ядрах со значениями массового числа A, кратными 4**

§ 2.2. Задачи и упражнения

2-1. Перечислите опытные факты, накопленные к концу XIX — началу XX столетия, которые указывали на сложное строение атома.

2-2. Что представляют собой α- и β-частицы, возникающие при радиоактивном распаде?

2-3. Перечислите в хронологической последовательности предлагавшиеся учеными модели строения атома, начиная с модели Томсона. Очень коротко сформулируйте суть каждой из моделей.

2-4. Назовите хотя бы одно экспериментальное подтверждение волновой природы электрона. Кто из ученых впервые высказал идею о двойственной природе электрона?

***2-5.** Рассчитайте длину волны де Бройля, которая соответствует электрону с массой $9{,}1 \cdot 10^{-31}$ кг, движущемуся со скоростью $6{,}5 \cdot 10^{6}$ м/с.

***2-6.** Рассчитайте скорость, с которой должна двигаться α-частица с массой $6{,}64 \cdot 10^{-27}$ кг, если ей отвечает длина волны де Бройля $\lambda = 1{,}42 \cdot 10^{-3}$ нм (1нм $= 10^{-9}$ м).

2-7. Состояние каждого электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами — назовите и укажите физический смысл каждого из них.

2-8. Известны четыре стабильных изотопа бария с массовыми числами 135, 136, 137 и 138. Сколько протонов и нейтронов в ядрах каждого из изотопов?

2-9. Назовите изотопы элемента, массовые числа которых отличаются в полтора и более раза.

2-10. Каков атомный номер и примерная атомная масса элемента, ядро которого состоит из 81 протона и 122 нейтронов? Напишите полное обозначение этого нуклида с указанием химического символа, атомного номера и массового числа.

2-11. Вычислите среднюю относительную атомную массу элемента кремния, зная, что он обнаруживается в природных соединениях с таким изотопным содержанием: 92,28% (по массе) ^{28}Si, 4,67% ^{29}Si и 3,05% ^{30}Si.

2-12. Природный таллий представляет собой смесь изотопов $^{203}_{81}Tl$ и $^{205}_{81}Tl$. На основании относительной атомной массы природного таллия, равной 204,38, рассчитайте изотопный состав таллия.

2-13. Вычислите среднюю относительную атомную массу элемента меди, зная, что в природной меди содержится 71,87% (по массе) изотопа $^{63}_{29}Cu$ и 28,13% $^{65}_{29}Cu$.

2-14. Обоснуйте, почему аргон с относительной атомной массой 39,9 располагается в периодической системе перед калием, атомная масса которого меньше A_r (K) = 39,1 (элементы расположил в таблице правильно еще Д. И. Менделеев!).

2-15. Запишите значения всех квантовых чисел для двух электронов, которые находятся на 4*s*-орбитали.

2-16. Напишите наборы всех четырех квантовых чисел для каждого из электронов, которые находятся на 3*p*-орбиталях:



2-17. На каком энергетическом уровне и на какой орбитали может находиться электрон, для которого $n = 3$ и $l = 1$? Какую форму имеет искомая орбиталь (другими словами — какова форма электронного облака, занимающего искомую орбиталь)?

2-18. Напишите электронные конфигурации в основном состоянии следующих элементов: C, Al, Fe, La.

2-19. Почему в группы лантаноидов и актиноидов входит по 14 элементов?

2-20. Запишите электронные конфигурации в основном состоянии атомов хрома и меди. Почему в учебниках можно встретить рассуждения об «аномалиях» в распределении электронов для этих атомов?

2-21. Какова электронная конфигурация атома кремния в основном состоянии? Сколько электронных пар имеется в атоме кремния, какие орбитали они занимают? Сколько в нем неспаренных электронов, какие орбитали они занимают?

2-22. Напишите электронную конфигурацию атома кремния в первом возбужденном состоянии. Сколько электронных пар имеется в таком атоме кремния, какие орбитали они занимают? Сколько в нем неспаренных электронов, какие орбитали занимают такие электроны?

***2-23.** Сколько электронов и протонов содержат следующие частицы: а) нитрат-ион NO_3^-; б) катион Fe^{2+}; в) молекула NH_3?

***2-24.** Сколько электронов и нейтронов содержат следующие частицы: а) перманганат-ион MnO_4^-; б) катион NH_4^+; в) молекула SO_2?

2-25. Какой инертный газ и ионы каких элементов имеют одинаковую электронную конфигурацию с частицей, возникающей в результате удаления из атома фосфора всех валентных электронов?

2-26. Электронная конфигурация атома гелия совпадает с электронными конфигурациями нескольких ионов. Приведите три таких иона. Ответ мотивируйте.

2-27. Напишите уравнение реакции образования соединения, в состав которого входят только ионы с конфигурацией внешних электронов $2s^2 2p^6$.

2-28. Могут ли электроны иона Ca^{2+} находиться на следующих орбиталях: а) $3s$; б) $2d$; в) $4p$? Ответ мотивируйте.

2-29. Могут ли электроны иона Mg^{2+} находиться на следующих орбиталях: а) $2s$; б) $3f$; в) $4d$? Ответ мотивируйте.

2-30. Изотоп стронция ^{90}Sr испускает β-частицы. Изотоп какого элемента образуется в результате этого процесса? В свою очередь, образовавшийся изотоп также испускает β-лучи. К образованию какого элемента приводит последний процесс?

2-31. Радиоактивный изотоп висмута $^{210}_{83}Bi$ испускает β-частицы. Образующийся при этом изотоп нового элемента испускает α-частицы. Напишите уравнения радиоактивных превращений.

2-32. Вставьте пропущенные номера и нуклонные числа:

а) $^{14}_{6}C \longrightarrow N + {}^{0}_{-1}\beta$;

б) ${}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}Rn + {}^{4}_{2}He$.

***2-33.** Первым из трансурановых элементов был получен изотоп нептуния $^{239}_{93}Np$. Этот изотоп удалось получить в 1940 г. Э. М. Макмиллану и П. Х. Абелсону следующим образом. Сначала бомбардировкой урана-238 атомами дейтерия высокой энергии им удалось получить изотоп урана-239, который, самопроизвольно испуская β-частицы, давал изотоп нептуния-239. Напишите уравнения происходивших ядерных реакций.

2-34. Период полураспада свинца с массовым числом 210 равен 19,7 года. Спустя какое время после получения образца этого изотопа в нем останется $^1/_{10}$ его исходной массы?

2-35. Период полураспада радия $^{226}_{88}Ra$ равен 1590 лет. Чему равно значение константы скорости распада (постоянной распада)? Какая часть радия распадается за один год?

2-36. Приведите примеры использования изотопов для выяснения механизма органической реакции или решения медицинских проблем.

2-37. Изотоп ^{83}Rb имеет период полураспада 86,2 дня. 4 г этого изотопа прореагировали со взрывом с избытком воды. Каков период полураспада рубидия в образовавшемся соединении? Ответ обоснуйте.

***2-38.** В результате археологических раскопок стойбищ самых древних поселений были найдены многочисленные образцы органических материалов, древесного угля и других углеродсодержащих веществ. Для определения «возраста» этих предметов был использован метод геохронологии (см. задачу 2-12 раздела § 2.1). Было установлено, что обнаруженные предметы дают 4,4 распадов атомов углерода-14 в минуту в расчете на 1 г углерода. Определите возраст древних поселений (необходимые данные см. в задаче 2-12).

***2-39.** Рассчитайте дефект массы изотопа бериллия $^{9}_{4}Be$ и энергию связи, приходящуюся на один нуклон в ядре бериллия.

***2-40.** Энергия связи, приходящаяся на один нуклон в ядре изотопа хлора $^{35}_{17}Cl$, равна 8,5 МэВ · нуклон$^{-1}$. Рассчитайте дефект массы изотопа хлора-35.

2-41. Приведите примеры изотопов, способных участвовать в реакциях ядерного деления или ядерного синтеза (см. рис. 2.2).

2-42. Перечислите наиболее важные металлические свойства. В какой части периодической системы располагаются элементы с металлическими свойствами? Какие из перечисленных ниже элементов являются металлами, металлоидами или неметаллами: калий, мышьяк, алюминий, ксенон, бром, кремний, фосфор.

2-43. В статье «Химия», опубликованной в девятом издании Британской энциклопедии (вышедшем в 1878 г.), Армстронг пишет, что Менделеев недавно предложил приписать урану атомный вес 240 вместо старого значения 120, которое было установлено для урана Берцелиусом; автор статьи отдает предпочтение величине 180. Менделеев был прав. Точная формула урановой смолки — уранита, важной руды урана, — имеет вид U_3O_8. Какую формулу принимали для урановой смолки а) Берцелиус и б) Армстронг?

ГЛАВА 3

Химическая связь, строение и свойства молекул

Хорошо известно, что атомы лишь немногих элементов в обычных условиях находятся в состоянии одноатомного газа — это *инертные* (более точное название *благородные*[1]) газы. Свободные атомы остальных элементов могут взаимодействовать между собой или с атомами других элементов, образуя более сложные частицы, которые подразделяют обычно на три типа: *молекулы*, *молекулярные ионы* и *свободные радикалы*. Существование таких частиц оказывается следствием образования между атомами *химических связей*.

В. Коссель и Г. Льюис, основываясь на том, что внешняя электронная оболочка благородных газов, за исключением гелия, состоит из восьми электронов, обосновали химическую стабильность благородных газов именно такой электронной конфигурацией их внешнего электронного слоя. Они предположили, что атомы других элементов стремятся приобрести восьмиэлектронную конфигурацию внешнего электронного слоя, теряя или принимая электроны при образовании соединений в процессе химической реакции (*правило октета*). Атомы немногих легких элементов способны образовывать соединения, приобретая конфигурацию атома гелия с двумя электронами во внешнем слое.

Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить многими способами и приводить к молекулам различного строения, поэтому различают несколько *типов химической связи*. Таковы *ионная*, *ковалентная* (*полярная* и *неполярная*), *металлическая*, *водородная* и *ван-дер-ваальсова* связи.

Химические связи характеризуются прежде всего способностью «разрываться» и возникать при протекании химической реакции. Определяющими факторами при этом оказываются две очень важные физические величины — *межатомное* (точнее — *межъядерное*) расстояние и *энергия взаимодействия* (или противоположная этой величине по знаку — *энергия диссоциации связи*) атомов. Обе эти величины используются в квантово-механическом методе *молекулярных орбиталей*, суть которого заключается в следующем. При

---

[1] Современное название не случайно. Оказалось, что гелий, неон и аргон не способны образовывать обычных химических соединений.

образовании молекулы из атомов входящие в их состав электроны становятся общими для молекулы в целом. Образовавшиеся таким путем молекулярные орбитали (МО) представляют собой результат сложения или вычитания атомных орбиталей (АО), поэтому и сам метод МО часто называют методом линейной комбинации атомных орбиталей. При определении последовательности заполнения электронами МО соблюдаются правила, уже рассмотренные при ознакомлении с порядком заполнения электронами энергетических уровней атомов, а именно принцип Паули и правило Гунда (см. гл. 2). Различают *связывающие* и *разрыхляющие* МО. Например, при сложении атомных 1*s*-орбиталей образуется двухцентровая МО, которую называют связывающей и обозначают символом $\sigma^{св}1s$. Энергия электрона связывающей МО меньше по сравнению с исходной АО, что способствует образованию химической связи. Наоборот, разрыхляющая МО $\sigma^{разр}1s$ оказывается результатом вычитания атомных 1*s*-орбиталей. Энергия электрона на разрыхляющей МО больше по сравнению с исходными АО, поэтому она энергетически менее выгодна.

Для образования связи между атомами необходимо, чтобы число электронов на связывающих орбиталях было больше, чем на разрыхляющих. В случае молекулярного иона H_2^+ химическая связь образуется даже одним электроном, находящимся на связывающей МО. Метод МО позволяет определить так называемый порядок, или *кратность связи* как полуразность числа электронов на связывающих и разрыхляющих МО. При равном числе электронов на связывающих и разрыхляющих МО кратность связи равна нулю, т. е. химическая связь не образуется. С увеличением кратности связи ее прочность увеличивается.

Для атомов, входящих в состав молекул, молекулярных ионов или радикалов характерно образование *вполне определенного* числа химических связей. Это число называется *валентностью*, оно играет исключительную роль в химии. Современные представления о природе химической связи основаны на *электронной (спиновой) теории* валентности, в соответствии с которой валентность атома определяется числом его *неспаренных* электронов, которые называют *валентными*. Так как число неспаренных электронов у атома всегда ограничено (см. предыдущую главу), то *валентность выражается* всегда *небольшими целыми числами*.

Наряду с валентностью широко используется *формальная* величина — *степень окисления* атома в молекуле (формальная потому, что очень часто эта величина не имеет ясного физического смысла).

Огромное число химических соединений (например, практически все органические молекулы) образованы ковалентными связями, которые являются *направленными*. Благодаря этому молекулы с ковалентной связью имеют вполне определенное геометрическое (*пространственное*) строение. «Геометрию» (структуру) молекул в первую очередь определяют электронные конфигурации атомов, образующих молекулу; для объяснения структуры многих молекул оказывается очень важным понятие *гибридизации атомных орбиталей* (sp^3, sp^2, sp и др.). Структура молекул, в свою очередь, определяет *полярность молекулы* (не путать с полярностью отдельной химической связи!), количественно выражаемую *дипольным моментом*. Для оценки полярности связи очень полезным оказалось понятие *электроотрицательности* (ЭО) атомов. Л. Полинг определил ЭО как способность атомов в молекуле притягивать электроны.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 3], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 3], [Третьяков, § 10—14], [Фримантл, т. 1, гл. 2], [Бабков, 1998, гл. 5], [Еремина, 1998, § 3].

§ 3.1. Типовые задачи с решениями

Задача 3-1. Чем определяется различие в энергиях разрыва связей в молекуле H_2 и в молекулярном ионе H_2^+, которые составляют соответственно 436 и 258 кДж/моль?

Р е ш е н и е. Ковалентная связь в молекуле H_2 образуется *двумя* электронами с антипараллельными спинами (т. е. *двухцентровая* связь — см. выше), расположенными на *связывающей* молекулярной орбитали $\sigma^{св}1s$. Для разрыва связи в ионе H_2^+, образуемом *одним* 1*s*-электроном на такой же связывающей МО (*одноцентровая* связь), естественно, требуется меньшее количество энергии. Следовательно, кратность связи (К) в молекуле H_2 должна быть выше, чем в ионе H_2^+, что и подтверждается простым расчетом: $К(H_2) = \frac{2-0}{2} = 1$, $К(H_2^+) = \frac{1-0}{2} = 0{,}5$.

Задача 3-2. Дайте определение валентности и степени окисления. Приведите структурные формулы: 1) 3-аминобензойной кислоты, 2) гидроксохлорида кальция и 3) оксида фтора. Укажите валентности и степени окисления всех элементов.

Р е ш е н и е. Валентность и степень окисления — суть разные понятия, характеризующие способность элементов образовывать химические соединения.

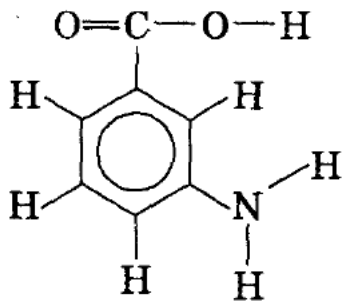
Валентность — это число связей атома данного элемента с атомами других элементов в данном химическом соединении. Валентность всегда имеет положительное целочисленное значение.

Степень окисления — это формальный заряд, которым обладает атом в данном химическом соединении при условии, что все связи имеют ионный характер. Именно последнее требование обусловливает формальность этого понятия. Степень окисления может быть как положительной, так и отрицательной величиной, как дробной, так и целочисленной.

Структурные формулы показывают последовательность соединения атомов в молекуле с соблюдением валентности элементов.

1) 3-Аминобензойная кислота.

Все связи в молекуле 3-аминобензойной кислоты — ковалентные полярные, кроме связей С—С в бензольном кольце, которые являются ковалентными неполярными:



Валентности элементов равны: С — IV, О — II, Н — I, N — III.

Для определения степеней окисления используем следующие правила: 1) сумма степеней окисления атомов в молекуле равна 0; 2) степень окисления Н равна +1 в соединениях с неметаллами; 3) степень окисления О равна −2, *кроме соединений со фтором и перекисных соединений*; 4) степень окисления F равна −1; 5) степень окисления металла равна заряду иона металла. Руководствуясь этими правилами, находим степени окисления: H^{+1}, O^{-2}, N^{-3}. Степени окисления атомов углерода различны. Атомы С в бензольном кольце при связях С—Н имеют степень окисления −1 (так как углерод — более электроотрицательный элемент, чем водород), атом С при связи С—N имеет степень окисления +1 (азот более электроотрицателен, чем углерод), у атома С при связи С—С — степень окисления 0 (связь между одинаковыми атомами). Наконец, атом С в группе —СООН связан тремя связями с более электроотрицательными атомами О и имеет степень окисления +3.

2) Гидроксохлорид кальция Cl — Ca — O — H

Элемент	Степень окисления	Валентность
Cl	−1	I
Ca	+2	II
O	−2	II
H	+1	I

3) Оксид фтора F — O — F

Элемент	Степень окисления	Валентность
F	−1	I
O	+2	II

Задача 3-3. Опишите пространственное строение молекулы четыреххлористого углерода. Как распределены валентные электроны в молекуле CCl_4? Каково значение валентного угла Cl — C — Cl в этой молекуле? Какой тип гибридизации атомных орбиталей реализуется у атома углерода?

Р е ш е н и е. Распределение электронов в молекуле CCl_4 можно представить с помощью электронной формулы (рис. 3.1). Вокруг центрального атома углерода расположены *четыре группы* электронов — четыре электронные пары, образующие ковалентные связи. Поскольку одноименные заряды отталкиваются, эти группы электронов располагаются так, чтобы быть на максимально возможном удалении друг от друга.

Такое расположение электронных пар достигается в том случае, если угол между связями Cl — C — Cl равен 109°28′; понятно, что при этом молекула CCl_4 не может быть плоской и иметь форму знака «+»: при таком расположении атомов угол между связями был

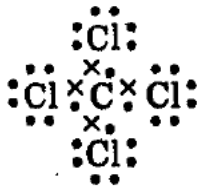


Рис. 3.1. Электронная формула, показывающая связи в молекуле CCl_4

бы равен лишь 90°. Угол, равный 109°28′, получается только при условии, что молекула CCl_4 имеет тетраэдрическую форму с атомами Cl, расположенными в вершинах фигуры, и атомом углерода — в ее центре (рис. 3.2).

Химиками разработан метод изображения трехмерных структур в плоскости, на листе бумаги — этот метод использован на рисунке 3.2. Связи, лежащие в плоскости листа, изображают обычным образом, сплошными линиями. Связи, направленные от нас, за плоскость листа бумаги, изображаются пунктирными линиями. Связи, направленные от листа бумаги к вам, изображаются клинообразными линиями.



Рис. 3.2. Молекула CCl_4 имеет тетраэдрическую форму

Любой атом углерода, имеющий четыре одинарные связи, имеет тетраэдрическое расположение связей, и, следовательно, валентный угол X — C — X (X = H, F, Cl, Br и т. д.) в соответствующих молекулах всегда равен 109°28′. Так, например, на рисунке 3.3 изображена молекула этана, в которой оба атома C имеют тетраэдрическое расположение связей. Теоретическое обоснование структуры подобных молекул впервые было предложено Л. Полингом на базе гибридизации атомных орбиталей — в данном случае в атоме углерода реализуется sp^3-гибридизация (см. также следующую задачу).

Задача 3.4. Обоснуйте пространственную структуру следующих молекул: $AlCl_3$, BeF_2, PH_3.

Р е ш е н и е. Хлорид алюминия $AlCl_3$. Пространственная структура этой молекулы определяется тем, что при образовании связей Al — Cl происходит гибридизация одной *s*- и двух *p*-орбиталей атома Al (sp^2-гибридизация), при этом образуются три одинаковые sp^2-гибридные орбитали, расположенные под углом 120° друг к другу. Таким образом, $AlCl_3$ — ***плоская молекула*** с углом 120° между связями.

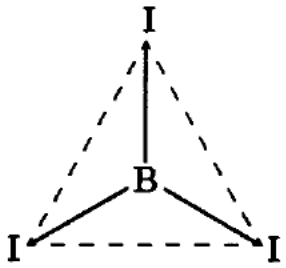
Фторид бериллия BeF_2. При образовании молекул типа ZnX_2, BeX_2 (X — галоген или водород) происходит *sp*-гибридизация орбиталей центрального атома и возникают химические связи, направленные под углом 180° друг к другу. ***Молекулы данного типа линейны.***

Фосфин PH_3. При образовании связей P—H происходит гибридизация одной *s*- и трех *p*-орбиталей атома фосфора; три sp^3-гибридные орбитали участвуют в образовании трех связей P—H, а четвертая орбиталь занята неподеленной электронной парой. *Молекула имеет форму треугольной пирамиды с атомом фосфора в вершине.* Значение угла между связями P—H существенно отличается от характерного для sp^3-гибридизации значения 109°28′ — она равна 94° (чем это объясняется? — см. с. 96 [Кузьменко, ФКК, гл. 3]).

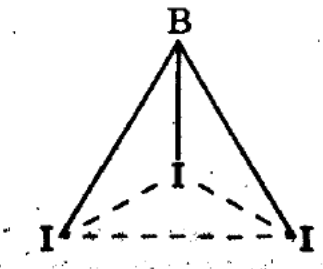
Разобранные примеры показывают, что *гибридизация* электронных орбиталей *характерна не только для соединений углерода, но и для соединений любых элементов*, когда химическая связь образуется электронами, принадлежащими *к разным*, но *близким по энергии орбиталям*. Заметим, однако, что структуры молекул типа NH_3, PH_3, H_2O, H_2S и др. могут быть объяснены и без привлечения модели гибридизации орбиталей.

Задача 3-5. Для определения структуры молекул в газовой фазе широко используют спектроскопический метод, который позволяет найти межъядерные расстояния по спектрам молекул. По спектроскопическим данным были рассчитаны межъядерные расстояния в молекуле BI_3: r(B—I) = 0,210 нм, r(I—I) = 0,364 нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Какой тип гибридизации центрального атома позволяет описать строение данной молекулы?

Р е ш е н и е. Все три связи B—I в молекуле BI_3 одинаковы. Молекула может иметь форму правильного треугольника, если атом бора находится в плоскости, образованной тремя атомами иода:

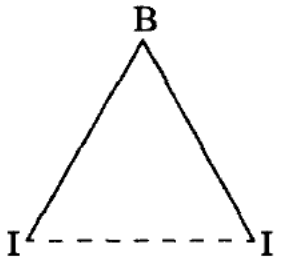


Если атом бора лежит вне этой плоскости, то молекула имеет форму треугольной пирамиды:



В первом случае угол между связями равен $\angle I-B-I = 120°$, во втором случае $\angle I-B-I \neq 120°$.

Для нахождения этого угла рассмотрим равнобедренный треугольник $\Delta I-B-I$.



По *теореме косинусов*

$$r(I-I)^2 = r(B-I)^2 + r(B-I)^2 - 2r(B-I)^2 \cos \angle I-B-I,$$

откуда

$$\cos \angle I-B-I = 1 - 0{,}364^2/(2 \cdot 0{,}21^2) = -0{,}502, \angle I-B-I = 120°.$$

Это означает, что молекула представляет собой равносторонний треугольник с атомом бора в центре. Центральный атом бора находится в состоянии sp^2-гибридизации.

Комментарий: *Решение этой задачи показывает, что если вы по-настоящему увлечены химией, то для успешного ее изучения совершенно обязательна хорошая подготовка по* ***математике*** *(а также по* ***физике****). В этом можно убедиться при анализе и многих других решенных в этой книге задач.*

Задача 3-6. Длина диполя молекулы фосфина равна $1{,}125 \times 10^{-2}$ нм. Рассчитайте дипольный момент молекулы PH_3 в Кл · м и в дебаях (Д).

Р е ш е н и е. Дипольный момент μ является произведением длины диполя l — расстояния между двумя равными по значению и противоположными по знаку зарядами $+q$ и $-q$ — на абсолютную величину заряда: $\mu = lq$. Дипольные моменты молекул обычно выражают либо в Кл · м, либо в *дебаях* (Д).

Абсолютное значение заряда электрона $q = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл, поэтому дипольный момент молекулы PH_3 составляет

$$\mu = lq = 1{,}125 \cdot 10^{-11} \text{ м} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 1{,}8 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Поскольку $1 \text{ Д} = 3{,}34 \cdot 10^{-30}$ Кл · м, то $\mu(PH_3) = 1{,}8 \times 10^{-30}$ Кл · м $= 0{,}54$ Д.

Задача 3-7. Вычислите разницу электроотрицательностей (ЭО) следующих пар «связанных» атомов: H—S, H—N, H—Ge, H—K (см. таблицу ЭО в любой из рекомендованных выше книг). Какая из этих связей наиболее полярна («ионна») и в сторону какого из атомов смещено электронное облако связи?

Р е ш е н и е. Разность ЭО составляет: Δ(H—S) = 0,5; Δ(H—N) = = 0,9; Δ(H—Ge) = −0,1 и Δ(H—K) = −1,3. Следовательно, наиболее полярной оказывается связь H—K (в *гидриде* калия). Электронное облако в первых двух связях смещено в сторону атомов S и N, в последних — в сторону H.

§ 3.2. Задачи и упражнения

3-1. Назовите условия возможного соединения атомов элементов с образованием ионной связи. Приведите примеры двух соединений с ионной связью.

3-2. В каких из перечисленных ниже соединений присутствуют ионные связи: RbCl, $MgCl_2$, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $BaSO_4$, $Fe(NO_3)_2$, KNO_3?

3-3. Приведите по два примера соединений: а) с полярной; б) с неполярной ковалентной связью.

3-4. Приведите примеры четырех неполярных соединений, имеющих полярные ковалентные связи.

3-5. Приведите формулы трех соединений, имеющих одновременно ионную и ковалентную связи.

3-6. Мерой чего является *электроотрицательность* (ЭО) элемента? Укажите, какой элемент обладает наибольшей ЭО.

3-7. Исходя из значений ЭО элементов, определите степень ионности связей (в %) в иодидах щелочноземельных металлов от бериллия к барию. Каков характер связей в каждом из иодидов?

3-8. Исходя из значений ЭО элементов, определите степень ионности (в %) связей в следующих оксидах: MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5. Каков характер связей в каждом из оксидов?

3-9. В чем заключается суть донорно-акцепторного механизма образования ковалентной связи? В каких из перечисленных ниже соединений присутствуют связи, образованные по этому механизму: CCl_4, NH_4NO_3, $Al(OH)_3$, $K[Al(OH)_4]$, AgCl, $[Ag(NH_3)_2]OH$, Fe_3O_4?

3-10. Назовите элемент-донор и элемент-акцептор в каждом из перечисленных ниже соединений: а) $K[Cr(OH)_4]$; б) NH_4Cl; в) $NH_3 \cdot BF_3$; г) $[Cu(NH_3)_2]Cl$.

3-11. Назовите центральный атом и координационное число в каждом из перечисленных ниже комплексных соединений: а) $K[Al(OH)_4]$; б) $K_3[Fe(CN)_6]$; в) $Na[Ag(CN)_2]$; г) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

3-12. Перечислите элементы, наиболее склонные к образованию водородных связей.

3-13. Приведите не менее пяти примеров образования водородных связей.

3-14. Назовите главные характеристики атомов элементов, склонных к образованию *металлической* связи.

3-15. Можно ли кусок металла рассматривать как одну большую молекулу?

3-16. Объясните различие в значениях энергии диссоциации (D) молекулы N_2 и молекулярного иона N_2^+, которые составляют соответственно 945 и 840 кДж/моль. Какова кратность связей в каждом из этих соединений?

3-17. Объясните различие в значениях D молекулы F_2 и молекулярного иона F_2^+, которые составляют соответственно 151 и 355 кДж/моль. Какова кратность связей в каждом из этих соединений?

3-18. Рассчитайте кратность связей для частиц O_2, O_2^+ и O_2^-. У какой из этих частиц наибольшая и наименьшая энергия диссоциации?

***3-19.** Как известно, молекула O_2 *парамагнитна* (содержит два неспаренных электрона), при этом кратность связи в ней равна 2. Дайте объяснение этим фактам в рамках теории МО.

***3-20.** Рассчитайте кратность связей (К) в молекуле CO и в молекулярном ионе CO^+. У какой из этих частиц энергия разрыва связей больше?

***3-21.** Энергия разрыва связей в ряду молекул Cl_2, Br_2, I_2 уменьшается (239, 192 и 149 кДж/моль соответственно). Из общей закономерности выпадает значение энергии диссоциации молекулы F_2 (151 кДж/моль). Дайте объяснение этим фактам.

***3-22.** Чем объясняется: а) почему существует молекулярный ион He_2^+ и не существует молекулы He_2; б) почему существует ион NH_4^+ и не существует ион CH_5^+?

3-23. Чему равна энергия кванта: а) желтого света с длиной волны 589 нм; б) фиолетового света с длиной волны 400 нм? Можно ли с помощью того или другого света разорвать химическую связь в молекуле Cl_2 (см. задачу 3-21)?

3-24. Можно ли с помощью зеленого света с длиной волны 500 нм добиться диссоциации молекулярного иода в газовой фазе на атомы?

3-25. Напишите структурные формулы иона аммония, молекулы пероксида водорода.

3-26. Напишите структурные формулы оксидов углерода (IV) и (II).

3-27. Напишите структурные формулы фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата кальция.

3-28. Напишите структурные формулы следующих солей калия: перхлората, хлората, гипохлорита и хлорида.

3-29. Приведите не менее пяти примеров молекул, в которых численные значения степени окисления атома и его валентность не совпадают.

3-30. Почему для элементов P, S и Cl максимальная валентность в их соединениях совпадает с номером группы периодической системы, а для элементов N, O и F она меньше номера группы?

3-31. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: а) $K_2Cr_2O_7$; б) $Ca(OCl)_2$; в) $CaOCl_2$; г) $BaHPO_4$; д) NH_4NO_3.

3-32. Обоснуйте, какие значения валентности могут проявлять в своих соединениях элементы: фтор, иод, теллур, кислород, криптон.

3-33. Приведите структурные формулы 3-хлорбензойной кислоты и гидроксокарбоната меди (II). Укажите валентности и степени окисления всех элементов.

3-34. Приведите структурные формулы 4-нитрофенола и гидросульфата аммония. Укажите характер химических связей в каждом из соединений, валентности и степени окисления элементов.

3-35. Опишите пространственную структуру молекул: BF_3, NH_3, H_2S, $ZnBr_2$.

3-36. В какой из молекул — H_2O, H_2S или H_2Se — и почему угол между валентными связями больше всего отклоняется от 90°?

3-37. Как и почему изменяется значение угла в вершинах пирамидальных молекул при переходе от NH_3 к AsH_3?

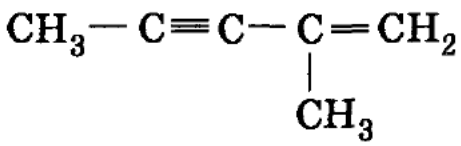
3-38. На основании каких фактов можно сделать выбор между плоскостной и пирамидальной моделью при определении пространственной структуры молекул BF_3 и NF_3?

***3-39.** По данным спектроскопического эксперимента межъядерные расстояния в молекуле NF_3 равны: $r(N-F) = 0{,}137$ нм, $r(F-F) = 0{,}213$ нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома.

***3-40.** Известны межъядерные расстояния в молекуле NCl_3: $r(N-Cl) = 0{,}176$ нм, $r(Cl-Cl) = 0{,}283$ нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома.

3-41. Какой тип гибридизации орбиталей атома кремния предшествует образованию молекул силана и тетрагалогенидов кремния? Какова их пространственная структура и каковы значения их валентных углов?

3-42. Углеводород имеет структурную формулу:



Укажите тип гибридизации атомных орбиталей каждого атома углерода.

3-43. Дипольный момент молекулы HBr равен $2{,}6 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Рассчитайте длину диполя молекулы бромоводорода.

3-44. Длина диполя молекулы HCl равна 0,219 нм. Рассчитайте дипольный момент молекулы хлороводорода.

3-45. Какова пространственная структура молекул CO_2 и CS_2, дипольные моменты которых равны нулю?

3-46. Можно ли предположить, что молекула SO_2 обладает линейной структурой, учитывая ее полярный характер (дипольный момент молекулы равен $5{,}4 \cdot 10^{-30}$ Кл · м)?

3-47. Длины диполей молекул H_2S и NH_3 равны соответственно 0,019 и 0,0308 нм. Какая из молекул более полярна?

3-48. Вычислите разности относительных электроотрицательностей обеих связей в молекуле HOCl и определите, какая из них характеризуется бо́льшим процентом ионности.

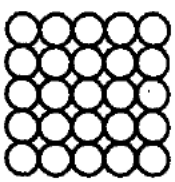
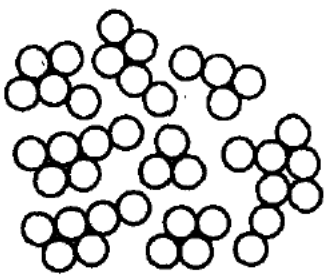
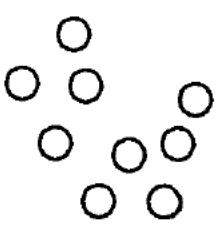
ГЛАВА 4

Газы, жидкости и твердые вещества

В повседневной практике химику редко приходится иметь дело с отдельными, не взаимодействующими друг с другом частицами (атомами, молекулами или ионами) и гораздо чаще — с реальными *веществами*, представляющими собой совокупность большого числа взаимодействующих между собой частиц. В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре агрегатных состояния: *твердое*, *жидкое*, *газообразное* и *плазменное*. Жидкости имеют промежуточную природу между твердыми веществами и газами.

Таблица

Различные агрегатные состояния вещества в зависимости от природы частиц и характера взаимодействия между ними

Агрегатное состояние	Твердое вещество	Жидкость	Газ
Притяжение между частицами	Сильное	Умеренное	Слабое
Движение частиц	Отсутствует	Умеренное	Сильное
Расстояния между частицами	Пренебрежимо малое	Малое	Большое
Упорядоченность структуры	Высокая (кристаллическая упаковка)	Невысокая (кластеры частиц)	Отсутствует
			

Например, силы притяжения между частицами (атомами, ионами или молекулами) в жидкости имеют промежуточные значения между этими силами в твердых веществах и в газах. Частицы

жидкости могут удерживаться вместе в определенном объеме, поэтому *жидкости*, в отличие от газов, *имеют* вполне определенный *собственный объем*. Однако в отличие от твердых веществ силы притяжения не так велики, чтобы соединить частицы в упорядоченную структуру. Поэтому *жидкости не имеют определенной формы*. Тем не менее получены надежные экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что небольшие группы частиц в жидкостях все же упорядочиваются в небольшие и малоустойчивые *кластеры*. Это гораздо более характерно для полярных жидкостей, чем для неполярных. В жидком состоянии могут находиться соединения с металлическими, ионными и ковалентными связями; в качестве соответствующих примеров назовем ртуть, хлорную кислоту и бензол. Сжимаемость жидкостей очень мала, и, для того чтобы заметно сжать жидкость, требуется очень высокое давление.

В *твердом состоянии* при обычных условиях находятся почти *все вещества с металлическими или ионными связями*; вещества с *ковалентными связями* могут быть *в любом агрегатном состоянии*.

Большинство твердых веществ, в свою очередь, подразделяют на *кристаллические* (их подавляющее большинство) и *аморфные*. Кристаллическое состояние характеризуется строго упорядоченной структурой, поэтому каждый кристалл образует пространственную *кристаллическую решетку*. В зависимости от характера частиц, образующих кристалл, и от типа химической связи между ними различают четыре класса кристаллических решеток: *металлические, ионные, молекулярные* и *макромолекулярные*.

Большинство *газов* — ковалентные соединения (за исключением благородных газов) или простые вещества. Наиболее характерным свойством газов является их *сжимаемость* и способность *расширяться*; они не имеют собственной формы и расширяются до тех пор, пока не заполнят равномерно весь сосуд, куда их поместили. По этой же причине газы не имеют собственного объема, объем газа определяется объемом сосуда, в котором он находится. Газ оказывает на стенки равномерное давление. Именно поэтому на практике так важны *газовые законы* — математические соотношения между температурой, давлением и объемом газов. *Их правильное применение зависит от правильного выбора единиц измерения соответствующих величин.*

При измерении **температуры** чаще всего используются две шкалы. ***Абсолютная шкала температур*** **использует в качестве единицы измерения кельвин (К). В абсолютной шкале нулевая точка (0 К) называется *абсолютным нулем*.**

Температурная шкала Цельсия не является абсолютной шкалой, поскольку в ней существуют отрицательные значения температуры. Обе температурные шкалы сопоставляются на рис. 4.1. В международной системе единиц СИ единицей **температуры** является *кельвин*; *эта единица используется во всех химических расчетах с участием температуры*. Перевод температуры из шкалы Цельсия в абсолютную шкалу производится добавлением к первой числа 273,15 (часто округляется до целочисленного значения 273).

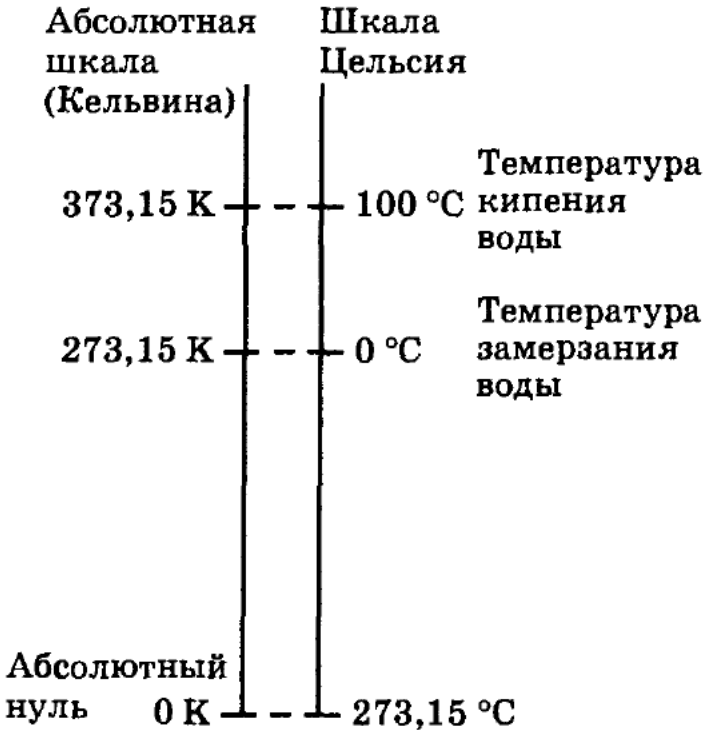


Рис. 4.1. Температурные шкалы

В системе СИ единицей **давления** является *паскаль* (Па), который определяется как давление, создаваемое силой в один ньютон, действующей перпендикулярно к поверхности площадью в 1 м^2 (1 Па = 1 Н/м^2). Наряду с паскалем до настоящего времени часто используется внесистемная единица измерения давления — *атмосфера* (атм). Давление, равное 1 атм, создает земная атмосфера на уровне моря при температуре 0 °С, поддерживая столбик ртути высотой 760 мм; поэтому давление выражают также в *миллиметрах ртутного столба* (мм рт. ст.). Взаимосвязь всех трех единиц измерения давления следующая:

760 мм рт. ст. = 1 атм = 101 325 Па ≈ 101,3 кПа.

Единицей объема в системе СИ является *кубический метр* (м^3), а производными единицами — см^3 и дм^3. Один литр равен 1 дм^3 (1 л = 1 дм^3); соответственно 1 м^3 = 10^3 дм^3 = 10^3 л, 1 л = 10^3 см^3.

Из всех газовых законов наибольшее значение имеет объединенный газовый закон, описываемый *уравнением Клапейрона—Менделеева* (К—М):

$$pV = \nu RT, \qquad (4.1)$$

где ν — число молей газа, R — универсальная газовая постоянная, численное значение которой в системе СИ равно 8,314 Дж · $К^{-1}$ · $моль^{-1}$.

Уравнение К—М часто называют *уравнением состояния идеального газа*. Уравнение состояния — это уравнение, связывающее между собой *параметры состояния* вещества — давление, объем и температуру. Газ, который полностью подчиняется уравнению состояния (4.1), называется *идеальным*. Такой газ не существует в действительности. *Реальные* газы хорошо подчиняются уравнению К—М при низких давлениях и высоких температурах.

Агрегатное состояние любого индивидуального вещества определяется, прежде всего, температурой и давлением: если давление мало и температура достаточно высока, то вещество может находиться в виде газа, при низкой температуре вещество может стать твердым, при промежуточных температурах — жидким. Влияние температуры и давления на агрегатное (фазовое) состояние вещества очень наглядно демонстрируется с помощью диаграмм состояния (фазовых диаграмм). С важнейшими особенностями таких диаграмм можно ознакомиться на примере фазовой диаграммы воды, которая приводится в любом учебнике.

Состояние некоторых веществ трудно отнести к одной из трех рассмотренных выше категорий. Так, свойства *плазмы* настолько существенно отличаются от свойств газов, что иногда ее рассматривают как четвертое состояние вещества. Кроме того, особыми свойствами обладают *стекла* и *жидкие кристаллы*.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 4], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 4], [Третьяков, § 13], [Фримантл, т. 1, гл. 3, гл. 6.1], [Еремина, 1998, § 3.2].

§ 4.1. Типовые задачи с решениями

Задача 4-1. Сероводород при обычной температуре — газ, а вода — жидкость. Чем можно объяснить различие в агрегатных состояниях этих веществ?

Решение. Кислород — более электроотрицательный элемент, чем сера. Поэтому между молекулами воды возникают более прочные водородные связи, чем между молекулами сероводорода.

Разрыв этих связей, необходимый для перехода воды в газообразное состояние, требует значительной затраты энергии, что и приводит к аномальному повышению температуры кипения воды.

Задача 4-2. Ниже приведены температуры плавления (в K) благородных газов:

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
1,2	24,1	84,1	116,1	161,1	202,4

Чем объясняется повышение температуры плавления с возрастанием порядкового номера благородного газа?

Р е ш е н и е. С ростом порядкового номера благородных газов увеличиваются размеры их атомов при сохранении аналогичной структуры внешнего электронного слоя атома. Поэтому поляризуемость атомов возрастает, вследствие чего возрастают и силы ван-дер-ваальсова взаимодействия между ними; удаление атомов друг от друга, происходящее при переходе вещества из твердого в жидкое состояние, требует все большей затраты энергии. Это и приводит к повышению температуры плавления.

Задача 4-3. Газ массой 1,236 г при температуре 20 °C и давлении 1 атм занимает объем 512 см^3. Вычислите относительную молекулярную массу газа.

Р е ш е н и е. Подстановкой в уравнение К—М (4.1) выражения для числа молей $\nu = m/M$ (где m — масса вещества в граммах, M — его молярная масса) получаем уравнение

$$pV = \frac{m}{M}RT. \qquad (4.2)$$

Уравнение (4.2) позволяет, при известных массе и объеме газа, при определенных температуре и давлении, вычислить его молярную массу M. Поскольку $M = M_r$ г · моль$^{-1}$, полученный результат соответствует относительной молекулярной массе M_r.

Подставляя в (4.2) все данные в условии задачи значения величин в системе СИ, находим

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{(1{,}236\ \text{г})(8{,}314\ \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(293{,}15\ \text{К})}{(101\,325\ \text{Дж} \cdot \text{м}^{-3})(0{,}000512\ \text{м}^3)} =$$

= 58 г/моль.

Ответ. $M_r = 58$.

Задача 4-4. Определите плотность пентана при выбранных вами условиях.

Р е ш е н и е. Необходимо выбрать условия, при которых пентан является газом и не подвергается термическому разложению. Возьмем $T = 200$ °С и $p = 100$ кПа. 1 моль газообразного пентана при этих условиях занимает объем $V = RT/p = 8{,}31 \cdot 473/100 = 39{,}31$ л, а плотность $\rho = m/V = 72/39{,}31 = 1{,}83$ г/л.

Задача 4-5. Газ, полученный при прокаливании 4,9 г бертолетовой соли, смешали в сосуде вместимостью 4 л с газом, полученным при взаимодействии 6 г кальция с водой. Определите давление газовой смеси в сосуде при температуре 27 °С.

Р е ш е н и е. Запишем уравнения реакций разложения бертолетовой соли и взаимодействия кальция с водой:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow, \quad (1)$$

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow. \quad (2)$$

При разложении $4{,}9/122{,}5 = 0{,}04$ моль $KClO_3$ в результате реакции (1) образуется 0,06 моль O_2; по реакции (2) $6/40 = 0{,}15$ моль Ca позволяют получить 0,15 моль H_2. Следовательно, в сосуд вместимостью 4 л было помещено 0,21 моль смеси газов. Подставляя все значения в уравнение Клапейрона—Менделеева, находим

$$p = \frac{\nu RT}{V} = \frac{0{,}21 \cdot 8{,}314 \cdot 300{,}15}{4} = 131 \text{ кПа}.$$

О т в е т. $p = 131$ кПа.

Задача 4-6. Рассчитайте объем и радиус атома хрома, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара, а объем шаров составляет 68% от общего объема. Плотность хрома равна 7,19 г/см^3.

Р е ш е н и е. Исходя из определения плотности вещества ($\rho = m/V$, где m — масса вещества, V — объем, занимаемый веществом), можно рассчитать объем одного моля хрома (молярный объем) $V_м$:

$$V_м = \frac{M}{\rho} = \frac{52 \text{ г}}{7{,}19 \text{ г/см}^3} = 7{,}232 \text{ см}^3.$$

По условию $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов хрома занимают объем, равный $7{,}232 \cdot 0{,}68 = 4{,}918$ см^3, следовательно, объем одного атома хрома составит

$$v = 4{,}918 \text{ см}^3/6{,}02 \cdot 10^{23} = 8{,}17 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 = 8{,}17 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3.$$

Радиус атома хрома (R) рассчитывается исходя из формулы

$$\upsilon = \frac{4}{3}\pi R^3.$$

Отсюда $R(\mathrm{Cr}) = \sqrt[3]{\dfrac{\upsilon}{\frac{4}{3}\pi}} = \sqrt[3]{\dfrac{8{,}17 \cdot 10^{-24}}{4{,}187}} = \sqrt[3]{1{,}95} = 0{,}125$ нм.

Ответ. $\upsilon(\mathrm{Cr}) = 8{,}17 \cdot 10^{-3}$ нм^3; $R(\mathrm{Cr}) = 0{,}125$ нм.

Задача 4-7. На рис. 4.2 представлена *диаграмма состояния воды*. Каков физический смысл каждой *кривой* на диаграмме? Как называется *точка Т* и каким условиям она соответствует? Охарактеризуйте каждую *область*, ограниченную двумя кривыми. Характерен ли наклон кривой *ВТ* для большинства индивидуальных веществ?

Решение. *Области* фазовой диаграммы, ограниченные кривыми, соответствуют тем температурам и давлениям, при которых устойчива только одна фаза вещества. Так, при любых значениях температуры и давления, которые соответствуют точкам диаграммы, ограниченными кривыми *ВТ* и *ТС*, вода существует в жидком

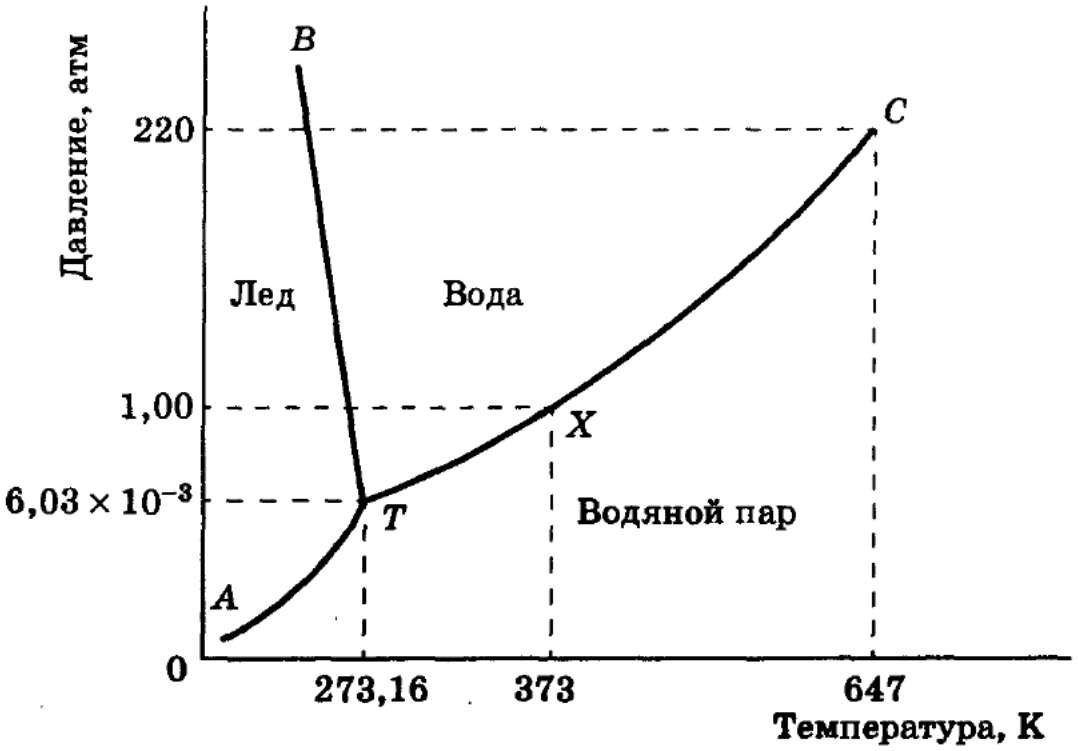


Рис. 4.2. **Фазовая диаграмма воды**

состоянии. При любых температуре и давлении, соответствующих точкам диаграммы, которые расположены ниже кривых *AT* и *TC*, вода существует в парообразном состоянии.

Кривые фазовой диаграммы соответствуют условиям, при которых какие-либо две фазы находятся в равновесии друг с другом. Так, при температурах и давлениях, соответствующих точкам кривой *TC*, вода и ее пар находятся в равновесии. Это и есть кривая давления пара воды. В точке *X* на этой кривой жидкая вода и пар находятся в равновесии при температуре 373 К (100 °С) и давлении 1 атм (101,325 кПа); точка *X* представляет собой точку кипения воды при давлении 1 атм.

Кривая *AT* является кривой давления пара льда; такую кривую обычно называют *кривой сублимации*.

Кривая *BT* представляет собой *кривую плавления*. Она показывает, как давление влияет на температуру плавления льда: если давление возрастает, температура плавления уменьшается. Такая зависимость температуры плавления от давления встречается редко. Обычно возрастание давления благоприятствует образованию твердого вещества. В случае воды повышение давления приводит к разрушению водородных связей, которые в кристалле льда связывают между собой молекулы воды, заставляя их образовывать громоздкую структуру. В результате разрушения водородных связей происходит образование более плотной жидкой фазы.

В точке *Y* на кривой *BT* лед находится в равновесии с водой при температуре 273 К (0 °С) и давлении 1 атм. Она представляет собой точку замерзания воды при давлении 1 атм.

На фазовой диаграмме имеются две точки, представляющие особый интерес. Так, кривая давления пара воды заканчивается точкой *C*. Она называется *критической точкой* воды. При температурах и давлениях выше этой точки пары́ воды не могут быть превращены в жидкую воду никаким повышением давления. Другими словами, выше этой точки паровая и жидкая формы воды перестают быть различимыми. Критическая температура воды равна 647 К, а критическое давление составляет 220 атм.

Точка *T* фазовой диаграммы называется *тройной точкой*. В этой точке лед, жидкая вода и пары́ воды находятся в равновесии друг с другом. Этой точке соответствуют температура 273,16 К и давление $6{,}03 \cdot 10^{-3}$ атм. Лишь при указанных значениях температуры и давления все три фазы воды могут существовать вместе, находясь в равновесии друг с другом.

§ 4.2. Задачи и упражнения

4-1. Может ли абсолютная температура иметь отрицательное значение?

4-2. У какого из соединений температура плавления ниже: а) Br_2 или I_2; б) NaF или KF?

4-3. У какого из соединений температура кипения выше: а) LiCl или CCl_4; б) C_4H_9OH или C_4H_{10}?

4-4. Температуры кипения BF_3, BCl_3, BBr_3 и BI_3 соответственно равны 172, 286, 364 и 483 К. Объясните наблюдаемую закономерность.

4-5. У какого из изомерных соединений — бутана или метилпропана — температура кипения выше?

4-6. Температуры кипения в ряду галогеноводородов HF, HCl, HBr, HI соответственно имеют значения 293, 188, 206, 222 К. Дайте объяснение приведенным фактам.

4-7. Приведите не менее трех примеров образования кислот из двух жидких веществ.

4-8. Приведите не менее трех примеров образования кислот из твердого и жидкого вещества.

4-9. Приведите не менее трех примеров образования кислот из газообразного и жидкого вещества.

4-10. Приведите не менее трех примеров образования соли из двух газообразных веществ.

4-11. Как меняется температура плавления в ряду соединений $CdI_2 \longrightarrow CdBr_2 \longrightarrow CdCl_2 \longrightarrow CdF_2$, если это изменение обусловлено поляризационным эффектом?

4-12. График на рис. 4.3 показывает, каким образом изменяются температуры кипения гидридов элементов при прохождении сверху вниз в группе.

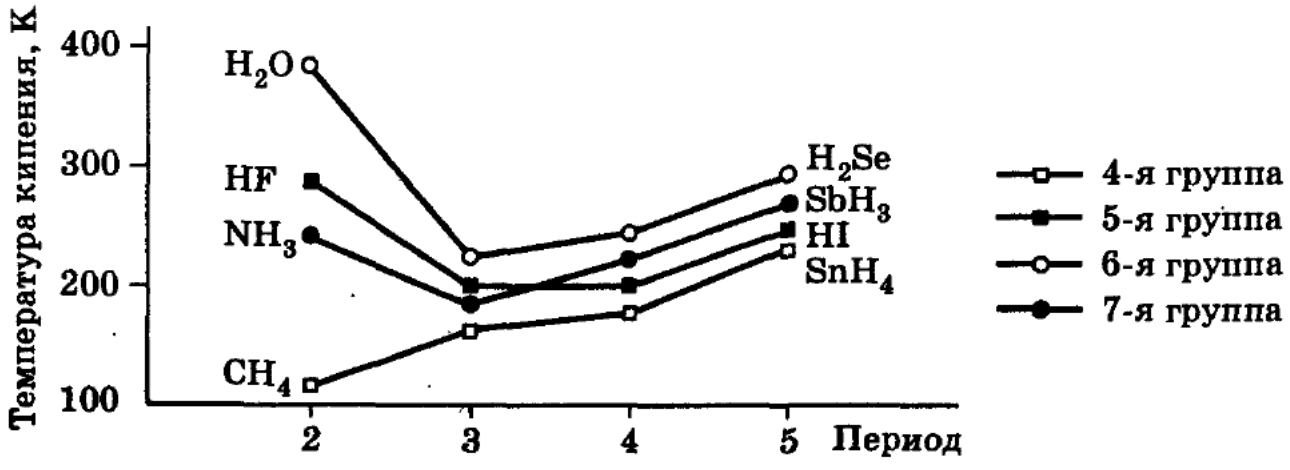


Рис. 4.3. **Изменение температур кипения гидридов некоторых элементов 4, 5, 6 и 7-й групп**

Объясните закономерности изменения температур кипения этих соединений.

4-13. Дайте определение *идеального* газа. Назовите те из реальных газов, которые в наибольшей степени отвечают требованиям идеального газа.

4-14. Что представляет собой универсальная газовая постоянная? Каков ее физический смысл?

4-15. Сформулируйте главные признаки *плазменного* состояния вещества. Приведите примеры существования плазмы в природных или лабораторных условиях.

4-16. Перечислите свойства *стекол*, которые не позволяют отнести их строго ни к твердым, ни к жидким веществам.

4-17. Перечислите свойства *жидких кристаллов*, позволяющие отнести их как к жидкостям, так и к кристаллам (об этом говорит само их название). Приведите примеры использования жидких кристаллов.

4-18. При электроискровом распылении золота образуются частицы со средним диаметром 0,05 мкм. Сколько атомов золота содержится в каждой такой частице, если плотность золота составляет 19,3 г/см^3?

4-19. На сколько понизилось давление кислорода в баллоне вместимостью 100 л, если из него откачали 3 кг газа? Температура газа 17 °С оставалась постоянной.

4-20. Температура на улице минус 13 °С, в помещении — плюс 22 °С. На сколько изменится давление в газовом баллоне, если баллон внести в помещение? В помещении манометр на баллоне показал 1,5 МПа.

4-21. В баллоне вместимостью 100 л при н. у. содержится 178,3 г одноатомного газа. Определите относительную молекулярную массу этого газа. Назовите этот газ.

4-22. Плотность оксида углерода равна 1,165 г/л при давлении 1 атм и температуре 20 °С. Установите формулу оксида.

4-23. Плотность некоторого углеводорода равна 2,34 г/л при давлении 1,3 атм и температуре 25 °С. Установите формулу углеводорода.

4-24. Определите плотность этаналя при выбранных вами условиях.

4-25. Определите плотность этанола при выбранных вами условиях.

4-26. Определите плотность метанола при выбранных вами условиях.

4-27. Какой из галогеноводородов находится в смеси с азотом, если известно, что при нормальном атмосферном давлении и 70 °С плотность смеси составляет 0,886 г/л?

4-28. Рассчитайте объем и радиус атома кальция, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара. Плотность кальция равна 1,55 г/см^3. Объем шаров составляет 74% от общего объема.

4-29. Рассчитайте объем и радиус атома магния, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара, а объем шаров составляет 74% от общего объема. Плотность магния равна 1,74 г/см^3.

4-30. Рассчитайте объем и радиус атома натрия, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара, а объем шаров составляет 68% от общего объема. Плотность натрия равна 0,97 г/см^3.

4-31. Назовите не менее трех металлов, способных плавать на поверхности воды.

4-32. Назовите не менее трех металлов, находящихся в *жидком* состоянии при 30 °С.

4-33. Объясните, почему ионные соединения более устойчивы в виде *кристаллических* решеток, а не в газообразном состоянии.

***4-34.** На рис. 4.4 показана фазовая диаграмма оксида углерода (IV). Она подобна фазовой диаграмме воды (см. рис. 4.2), но отличается от нее *двумя важными особенностями*. Охарактеризуйте эти особенности и сформулируйте следствия, вытекающие из указанных особенностей.

***4-35.** *Иней* может образовываться двумя способами: либо из *росы*, либо непосредственно из влажного воздуха. Руководствуясь фа-

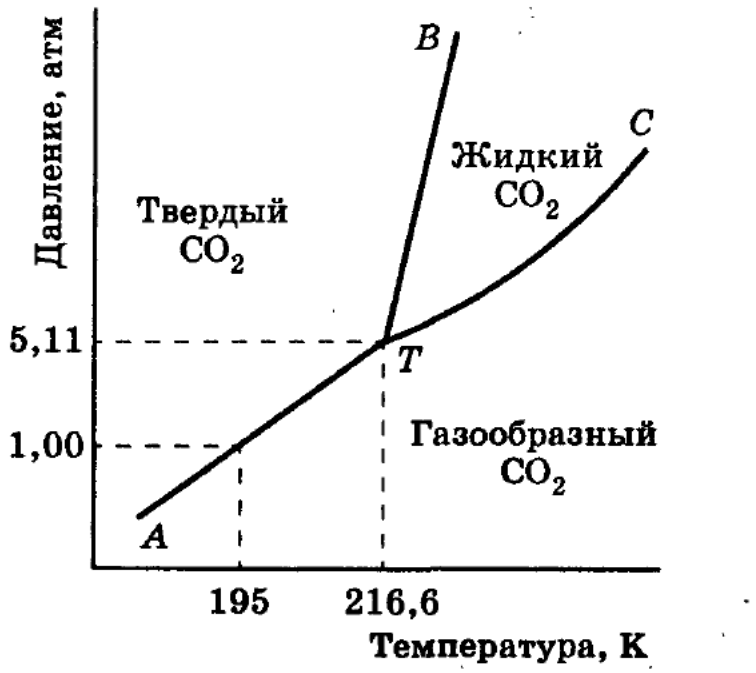


Рис. 4.4. **Фазовая диаграмма диоксида углерода**

зовой диаграммой воды (рис. 4.3), обоснуйте условия образования инея в первом и во втором случаях.

*4-36. Ученик уронил и разбил ртутный термометр. Давление насыщенного пара ртути при 20 °С составляет 0,16 Па. Если разлитое не убрано сразу, какая масса ртути будет содержаться в 1 см^3 воздуха при этой температуре?

4-37. Дайте определение понятию *изоморфизм* и приведите примеры изоморфных соединений.

4-38. Дайте определение понятию *полиморфизм* и приведите примеры полиморфного соединения.

4-39. Объясните смысл термина *аллотропия*. Приведите примеры аллотропов не менее чем для трех элементов.

4-40. Сколько всего типов кристаллических решеток известно для кристаллических веществ? На какие классы подразделяются, в свою очередь, все типы решеток?

*4-41. В металлических структурах атомы металлов существуют либо *в гексагональной плотной упаковке* (ГПУ), либо в *гранецентрированной кубической упаковке* (ГКУ), либо в *объемно-центрированной кубической упаковке* (ОЦКУ). Отнесите каждый из перечисленных ниже металлов к соответствующему виду упаковки: магний, кальций, барий, натрий, цинк, алюминий, железо, титан.

4-42. Кристаллы металлической меди имеют гранецентрированную кубическую элементарную ячейку, в которой находятся четыре атома меди. С помощью рентгеновской дифракции установлено, что длина ребра этой элементарной ячейки составляет 0,361 нм. Плотность меди равна 8,920 г/см^3, ее относительная атомная масса равна 63,54. На основании этих данных рассчитайте число Авогадро.

4-43. Приведите не менее четырех примеров *ионных кристаллических структур*.

4-44. Кристаллы солей легко дают трещины под действием деформирующей силы, а металлы при этом изменяют форму, не давая трещин. Объясните это различие.

*4-45. Для оценки среднего расстояния d между молекулами или атомами в веществе можно использовать простую модель, согласно которой каждая молекула (атом) движется внутри куба с ребром d. Найдите значения d при нормальных условиях для: а) идеального газа; б) воды; в) титана. Необходимые для расчетов значения плотности веществ возьмите из справочной литературы.

4-46. Приведите не менее четырех примеров кристаллических веществ, имеющих *молекулярные структуры*.

4-47. Приведите не менее четырех примеров кристаллов, имеющих *макромолекулярные (атомные) структуры.*

4-48. Сравните температуры плавления кристаллов с молекулярной и атомной структурой.

4-49. Какое вещество — алмаз или графит — обладает большей плотностью и почему?

4-50. Можно ли кусочек металла или алмаза рассматривать как одну большую молекулу?

***4-51.** Плотность газообразного гелия равна 0,17847 г/л при нормальных условиях (температура 273,15 К, давление 101,33 кПа). Вычислите молярные объемы гелия и идеального газа при нормальных условиях. (Универсальная газовая постоянная R = = 8,3144 Дж/(моль · К)). Различие между реальным и идеальным молярными объемами гелия вызвано тем, что в модели идеального газа частицы считаются точками, а атомы гелия имеют конечный размер (межатомным взаимодействием в гелии можно пренебречь). Исходя из этого различия, оцените объем и радиус атомов гелия, считая, что они имеют шарообразную форму (постоянная Авогадро $N_A = 6{,}0221 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$).

ГЛАВА 5

Изменения энергии в химических реакциях

Изменение энергии — это *характерная особенность химических реакций*. Большинство реакций протекает с выделением энергии, и лишь некоторые поглощают ее в ходе реакции. Реакции, которые протекают с выделением энергии и нагревают окружающую среду, называются *экзотермическими*. Реакции, при протекании которых энергия поглощается, а окружающая среда охлаждается, называются *эндотермическими*.

В процессе протекания химической реакции исходные реагенты теряют энергию. Эта энергия расходуется на нагрев *окружающей среды* — воздуха, пробирки, автомобильного двигателя и т. д. Получающиеся продукты имеют меньшую энергию, чем реагенты, а энергия окружающей среды при этом повышается — она нагревается. Возникает вопрос — откуда берется энергия в ходе реакции?

Все химические реакции связаны с разрывом и образованием химических связей. В исходных реагентах связи разрываются, а в продуктах реакции образуются новые связи. Изменения энергии в хими-

ческих реакциях происходят из-за изменения энергии при разрушении и образовании связей.

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (например, в открытой колбе) или при постоянном объеме (например, в автоклаве), т. е. являются соответственно *изобарными* или *изохорными* процессами. Выделяющаяся или поглощающаяся при этом энергия может быть зафиксирована в виде *теплоты, излучения* (чаще упрощенно говорят — *света*), *работы расширения* образующихся газов и т. д. Для того чтобы измерить энергию, используют изменение в *системе* или *внутренней энергии*, или *энтальпии* H. Когда химики говорят об изменении внутренней энергии или энтальпии, очень часто употребляется термин *«система»*. Им обозначаются исходные реагенты и продукты реакции. К окружающей среде относится все остальное — пробирка, воздух и т. д.

После обсуждения основных понятий нам будет легче понять один из важнейших законов естествознания.

Пусть некоторая система за счет поглощения теплоты Q из окружающей среды переходит из состояния *1* в состояние *2*. В общем случае эта теплота расходуется на *изменение* внутренней энергии системы ΔU и на совершение работы против внешних сил A:

$$Q = \Delta U + A. \qquad (5.1)$$

Уравнение (5.1) выражает закон сохранения энергии, т. е. означает, что сумма изменения внутренней энергии и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной ею) теплоте. Так, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, то газ, во-первых, нагревается, т. е. его внутренняя энергия U возрастает, а во-вторых, расширяется, т. е. производит работу подъема поршня A.

Закон сохранения энергии в форме (5.1) называют *первым законом термодинамики*.

Внутренняя энергия U — это общий запас энергии системы, который складывается из энергии движения и взаимодействия атомов и молекул, энергии движения и взаимодействия ядер и электронов в атомах, молекулах и т. п.

Для химических реакций под работой против внешних сил обычно подразумевается работа против внешнего давления. Для изобарных процессов она равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV при переходе ее из состояния *1* в состояние *2*:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V. \qquad (5.2)$$

Подставив значение A из (5.2) в (5.1), получим выражение теплового эффекта Q_p для *изобарного* процесса в виде

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \qquad (5.3)$$

или

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \qquad (5.4)$$

Общепринято обозначение $U + pV = H$, где величину H называют *энтальпией*, приращение которой равно теплоте, полученной системой в *изобарном* процессе.

При *изохорном* процессе изменение объема не происходит, и в соответствии с (5.2) работа расширения $A = 0$. Тогда из первого закона термодинамики (5.1) следует:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \qquad (5.5)$$

Подавляющее большинство химических реакций происходит при постоянном давлении. Поэтому энергетический эффект реакции оценивают именно изменением энтальпии или тепловым эффектом реакции.

Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие этой реакции изменение энтальпии ΔH или тепловой эффект Q_p, называется *термохимическим*.

В **экзотермической** реакции энтальпия реакционной системы **уменьшается**.

Величина ΔH отрицательна.

В **эндотермической** реакции энтальпия реакционной системы **повышается**.

Величина ΔH положительна.

Как и большинство физических и химических величин, ΔH имеет разное значение величины в зависимости от условий. В частности, ΔH зависит от температуры, давления, агрегатного состояния вещества. Поэтому для сопоставления значений ΔH выбраны определенные *стандартные условия*. За *стандартные* принимают давление 101 325 Па и температуру 25 °С (298 К). Стандартные тепловые эффекты принято обозначать ΔH°_{298} (произносится — «дельта аш стандартное, 298»).

Приведенное выше определение *стандартных условий* должно быть дополнено. *Стандартное состояние: для газа — состояние чистого газа при* 10^5 Па; *для жидкости — состояние чистой жидкости при* 10^5 Па; *для твердого вещества — наиболее устойчивое при давлении* 10^5 Па *кристаллическое состояние*, например графит у углерода, ромбическая сера, белый фосфор, O_2 (а не *озон!*) у кислорода и т. п.

Энтальпией образования (ΔH°_{298}) соединения называется *количество теплоты* (Q_p), которое выделяется ($-\Delta H^\circ_{298} = Q_p$) или поглощается ($\Delta H^\circ_{298} = -Q_p$) *при образовании 1 моль соединения из простых веществ при стандартных условиях.*

Согласно определению *теплота (энтальпия) образования простых веществ при стандартных условиях равна нулю.*

Со временем ваши познания в области химии станут более глубокими и вы убедитесь, что энергетические характеристики реакций необходимо оценивать *числами*, т. е. *количественно.* Изменения энтальпии, теплоты и других энергетических характеристик измеряются в *джоулях* (*килоджоулях*) на моль. Например, реакция сгорания метана записывается следующим образом:

$$CH_4\ (\text{газ}) + 2O_2\ (\text{газ}) \longrightarrow CO_2\ (\text{газ}) + H_2O\ (\text{ж.});\ \Delta H = -890\ \text{кДж/моль}.$$

Это означает, что на каждый моль метана, вступающего в эту реакцию, выделяется 890 кДж энергии, которая нагревает окружающую среду. Если в реакцию вступило 2 моль метана, то в окружающую среду выделится $2 \cdot 890 = 1780$ кДж энергии.

Карбонат кальция при нагревании разлагается. Энергия поглощается — это реакция эндотермическая:

$$CaCO_3\ (\text{тв.}) \longrightarrow CaO\ (\text{тв.}) + CO_2\ (\text{газ});\ \Delta H = +572\ \text{кДж/моль}.$$

При разложении каждого моля $CaCO_3$ поглощается 572 кДж энергии. Если подвергнуть разложению 0,1 моль $CaCO_3$, поглотится 57,2 кДж.

Следует особо подчеркнуть, что стехиометрические коэффициенты в термохимическом уравнении показывают не просто соотношение между реагентами и продуктами реакции, но отражают реальные *количества* веществ (в *молях* или *кмолях*). Именно поэтому стехиометрические коэффициенты в термохимических уравнениях *могут быть и дробными.*

Глава 5. Изменения энергии в химических реакциях

В основе термохимических расчетов лежит ключевая идея, сформулированная Г. И. Гессом: *тепловой эффект зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.* Вышеприведенная формулировка впоследствии стала называться законом Гесса. По сути, это — одна из формулировок первого закона термодинамики (см. выше), поскольку в соответствии с ним энергия не возникает из ничего и не исчезает.

Особенно удобно проводить термохимические расчеты, пользуясь положением, непосредственно вытекающим из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ* (суммирование проводится с учетом числа молей веществ, участвующих в реакции, т. е. стехиометрических коэффициентов в уравнении протекающей реакции):

$$Q = \sum_i \nu_i \Delta Q_i - \sum_j \nu_j \Delta Q_j, \qquad (5.6)$$

где Q_i и Q_j — теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно; ν_i и ν_j — стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях термохимического уравнения соответственно.

Аналогичным образом можно записать:

$$\Delta H = \sum_i \nu_i \Delta H_i - \sum_j \nu_j \Delta H_j, \qquad (5.7)$$

где ΔH — изменение энтальпии соответствующей реакции, ΔH_i и ΔH_j — энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Наконец, очень важно отметить, что изменение энтальпии характерно не только для химических реакций, но и при других превращениях. Так, например, *фазовые превращения* (плавление, испарение, сублимация — см. гл. 4) всегда приводят к изменению энтальпии.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 5], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 5], [Третьяков, § 15—16], [Фримантл, т. 1, с. 209—233], [Бабков, 1998, гл. 6.1].

§ 5.1. Типовые задачи с решениями

Задача 5-1. Установлено, что максимальная механическая работа, которая может быть совершена человеком в результате окисления 1 г глюкозы кислородом, равна 6,5 кДж (с учетом КПД живого организма). При этом выделяется теплота, равная 9,5 кДж. Какая масса глюкозы должна окислиться в организме, чтобы человек мог поднять груз массой $m = 15$ кг на высоту $h = 2$ м 10 раз и сколько при этом он потеряет энергии (рис. 5.1)?

Р е ш е н и е. Механическая работа по поднятию груза определяется формулой $A = nmgh$, где n — число поднятий, g — ускорение свободного падения, равное 9,8 м/с^2. Таким образом, $A = 2{,}94$ кДж. Следовательно, для совершения этой работы в организме окисляется в результате реакции

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O + 2800 \text{ кДж/моль}$$

приблизительно 2,94 кДж/6,5 кДж/г ≈ 0,5 г глюкозы и выделяется теплота $Q = 9{,}5$ кДж/г · 0,5 г = 4,75 кДж.

В биологических системах теплота обычно отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии (рис. 5.1). Поэтому первый закон термодинамики (5.1) можно переписать в виде

$$-\Delta U = -Q - A$$

и, следовательно, убыль внутренней энергии организма в результате окисления глюкозы составляет

$$\Delta U = -4{,}75 \text{ кДж} - 2{,}94 \text{ кДж} = -7{,}7 \text{ кДж}.$$

Разобранная задача показывает, что *первый закон термодинамики* применим не только к чисто химическим, но также и к *биологическим системам*! С помощью достаточно несложных расчетов можно получить важные сведения о процессах обмена веществ и энергии в организмах. Интересно отметить, что из наблюдений таких процессов немецкий *врач* (не химик и не физик!) Ю. Майер впервые сформулировал 1-й закон термодинамики (1840).

О т в е т. 0,5 г; 7,7 кДж.

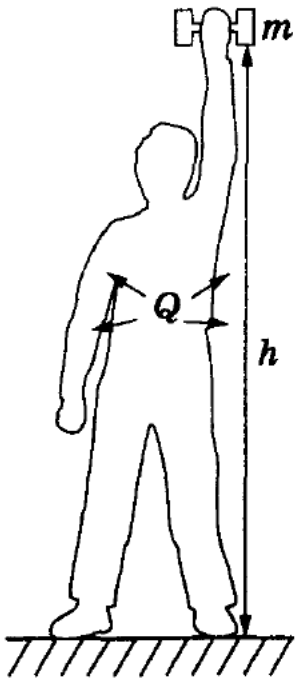


Рис. 5.1. **Энергетика процессов при совершении человеком механической работы**

Задача 5-2. При сгорании одного моля ацетилена в кислороде выделилось 1300 кДж теплоты. Определите теплоту образования ацетилена, если стандартные теплоты образования CO_2 (г) и H_2O(ж) равны 393,5 кДж/моль и 286 кДж/моль.

Р е ш е н и е. Из условий задачи следует, что изменение энтальпии ΔH в реакции сгорания ацетилена равно 1300 кДж/моль. Рассчитываем теплоту образования ацетилена по уравнению:

C_2H_2 (г) + 5/2O_2 (г) = 2CO_2 (г) + H_2O(ж) + 1300 кДж.

Отсюда можно записать:

$\Delta H = -1300$ кДж $= 2\Delta H_{обр}(CO_2) + \Delta H_{обр}(H_2O) - \Delta H_{обр}(C_2H_2) - 5/2\Delta H_{обр}(O_2)$.

Отсюда находим:

$\Delta H^\circ_{обр}(C_2H_2) = 227$ кДж/моль.

О т в е т. Теплота образования C_2H_2 равна −227 кДж/моль.

Задача 5.3. Теплота образования HF составляет $\Delta H^\circ_{298} = -268$ кДж/моль. Вычислить энергию связи HF, если известно, что энергии связи молекул H_2 и F_2 составляют соответственно 436 и 159 кДж/моль.

Р е ш е н и е. Запишем термохимические уравнения образования HF и диссоциации H_2 и F_2:

1) 1/2H_2 + 1/2F_2 = HF; $\Delta H^\circ_{298} = -268$ кДж,

2) 1/2H_2 = H; $\Delta H^\circ_{дисс} = 218$ кДж,

3) 1/2F_2 = F; $\Delta H^\circ_{дисс} = 79{,}5$ кДж.

В соответствии с законом Гесса после вычитания из первого уравнения двух последующих получаем:

H + F = HF; $\Delta H^\circ = -565{,}5$ кДж/моль,

откуда энергия связи $\Delta H^\circ_{связи} = 565{,}5$ кДж/моль.

О т в е т. 565,5 кДж/моль.

Задача 5-4. При стандартных условиях теплота полного сгорания белого фосфора равна 760,1 кДж/моль, а теплота полного сгорания черного фосфора равна 722,1 кДж/моль. Чему равна теплота превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях?

Р е ш е н и е. Реакция сгорания моля черного фосфора имеет вид:

$$P_{(ч)} + 5/4O_2 = 1/2P_2O_5 + 722{,}1 \text{ кДж/моль}.$$

Этот же процесс можно провести в две стадии: сначала превратить моль черного фосфора в моль белого:

$$P_{(ч)} = P_{(б)} + Q,$$

а затем — сжечь белый фосфор:

$$P_{(б)} + 5/4O_2 = 1/2P_2O_5 + 760{,}1 \text{ кДж/моль}.$$

По закону Гесса

$$722{,}1 = Q + 760{,}1,$$

откуда $Q = -38$ кДж/моль.

Ответ. −38 кДж/моль.

Задача 5-5. При сжигании этановой кислоты в кислороде выделилось 235,9 кДж теплоты и осталось 10,0 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 104,1 кПа и температуре 40 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и этановой кислоты составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 484,2 кДж/моль соответственно.

Решение. Этановая (уксусная) кислота сгорает по уравнению

$$CH_3COOH + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + Q.$$

По закону Гесса

$$Q = 2Q_{обр}(CO_2) + 2Q_{обр}(H_2O) - Q_{обр}(CH_3COOH) =$$

$$= 2 \cdot 393{,}5 + 2 \cdot 241{,}8 - 484{,}2 = 786{,}4 \text{ кДж/моль}.$$

При сгорании одного моля уксусной кислоты выделяется 786,4 кДж, а по условию выделилось 235,9 кДж, следовательно, в реакцию вступило 235,9/786,4 = 0,3 моль уксусной кислоты. Таким образом, 0,3 моль CH_3COOH реагируют с 0,6 моль O_2 и в избытке остается $\nu = PV / RT = 104{,}1 \cdot 10{,}0 / (8{,}31 \cdot 313) = 0{,}4$ моль O_2. В исходной смеси содержалось 0,3 моль CH_3COOH (массой $0{,}3 \cdot 60 = 18$ г) и 1 моль O_2 (массой 32 г). Массовые доли веществ в исходной смеси равны:

$\omega(CH_3COOH) = 18/(18 + 32) = 0{,}36$, или 36%,

$\omega(O_2) = 32/(18 + 32) = 0{,}64$, или 64%.

Ответ. 36% CH_3COOH, 64% O_2.

§ 5.2. Задачи и упражнения

5-1. Почему при протекании химических реакций обязательно выделяется или поглощается энергия?

5-2. Объясните смысл термина «система».

5-3. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем: *изолированная, закрытая* и *открытая*. Объясните смысл каждой из систем.

5-4. Перечислите известные вам формы энергии.

5-5. Сформулируйте первый закон термодинамики.

5-6. Запишите математическое соотношение, определяющее первый закон (начало) термодинамики.

5-7. В каких единицах выражаются величины, входящие в соотношение первого начала термодинамики?

5-8. Дайте определение теплового эффекта химической реакции. В каких единицах обычно выражают тепловой эффект реакции?

5-9. Укажите, чем термохимические уравнения отличаются от химических.

5-10. Дайте определение теплоты образования и энтальпии образования химического соединения при стандартных условиях.

5-11. Чему равны стандартные энтальпии образования всех *простых веществ*, находящихся в стандартных состояниях?

5-12. Почему необходимо сравнивать энтальпии образования веществ (теплоты образования) при стандартных условиях?

5-13. В результате протекания химической реакции работа выполняется *над* системой. Приобретает или теряет в этом случае система энергию?

5-14. В результате протекания химической реакции система в целом теряет энергию. Каково будет при этом изменение внутренней энергии системы ΔU (положительное или отрицательное)?

5-15. Что представляет собой внутренняя энергия системы?

***5-16.** Известно, что для химических реакций, в которых участвуют *только* твердые и (или) жидкие вещества, численные значения изменения энтальпии и изменения внутренней энергии примерно одинаковы ($\Delta H \approx \Delta U$). Дайте объяснение этому факту.

5-17. Применим ли первый закон термодинамики и закон Гесса к биологическим системам?

5-18. Единицей измерения энергии в системе СИ является джоуль. Однако до сих пор наряду с джоулем широко используется внесистемная единица — *калория (килокалория)*. Обратите внима-

ние, как часто используется, например, выражение «*калорийность* продуктов». Как связаны между собой джоуль и калория?

5-19. Все мы поглощаем энергию в виде пищи и напитков. По сравнению с этим энергия, поступающая в наши тела в виде теплоты (когда мы сидим у огня или, например, пьем горячий чай), пренебрежимо мала. Рассчитайте, какое количество энергии мы поглощаем, съедая 100 г белого хлеба (в нем содержится ≈ 50 г углеводов, ≈ 8 г белков, ≈ 2 г жиров и около 40 г воды). Калорийность углеводов, белков и жиров составляет соответственно 3,8; 4,1 и 9,1 ккал/г.

5-20. Девушка, соблюдающая фигуру, съела шоколада в 2 раза больше ее обычной ежедневной нормы (9200 кДж). Сколько времени ей придется: а) стирать белье (540); б) ездить на велосипеде (920); в) бегать трусцой (2100), чтобы компенсировать энергетические излишества? В скобках — энергетические затраты организма $\Delta H^\circ_{\text{сгорания}}$ в кДж/ч.

5-21. Пользуясь справочниками, приведите по два примера термохимических уравнений экзотермических и эндотермических реакций.

5-22. Каков физический смысл стехиометрических коэффициентов в термохимических уравнениях?

5-23. Могут ли стехиометрические коэффициенты в термохимическом уравнении иметь дробные значения?

5-24. При стандартных условиях теплота сгорания водорода в кислороде равна 286,2 кДж/моль, а теплота сгорания водорода в озоне равна 333,9 кДж/моль. Чему равна теплота образования озона из кислорода при стандартных условиях?

5-25. При стандартных условиях теплота полного хлорирования графита равна 103,3 кДж/моль, а теплота полного хлорирования алмаза равна 105,6 кДж/моль. Чему равна теплота превращения графита в алмаз при стандартных условиях?

5-26. При стандартных условиях теплота полного бромирования белого фосфора равна 229,1 кДж/моль, а теплота бромирования красного фосфора равна 212,3 кДж/моль. Чему равна теплота превращения красного фосфора в белый при стандартных условиях?

5-27. Теплота сгорания ромбической серы $\Delta H^\circ_{298\ (\text{сгорания})} = -296{,}8$ кДж/моль. Рассчитайте: а) какое количество теплоты выделится при сгорании 64 г серы ромбической при стандартных условиях; б) сколько литров кислорода (н. у.) вступит в реакцию сгорания, если при этом выделяется 59,36 кДж теплоты?

5-28. При сгорании 2 моль этилена в кислороде выделилось 2822 кДж теплоты. Определите теплоту образования этилена, если

стандартные теплоты образования CO_2 и H_2O равны 393 кДж/моль и 286 кДж/моль соответственно.

5-29. Даны три уравнения химических реакций:

$$H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = H_2O_{(ж)} + 68{,}3 \text{ ккал},$$

$$CaO_{(тв)} + H_2O_{(ж)} = Ca^{2+}_{(водн)} + 2OH^-_{(водн)} + 19{,}5 \text{ ккал},$$

$$Ca_{(тв)} + 2H_2O_{(ж)} = Ca^{2+}_{(водн)} + 2OH^-_{(водн)} + H_{2(г)} + 109 \text{ ккал}.$$

Определите тепловой эффект реакции

$$Ca_{(тв)} + 1/2\ O_{2(г)} = CaO_{(тв)} + Q.$$

5-30. Какая из написанных ниже реакций и почему отвечает теплоте образования NO в стандартных условиях (ΔH°_{298}):

а) $1/2N_2 + O = NO$; б) $N + 1/2O_2 = NO$; в) $1/2N_2 + 1/2O_2 = NO$?

5-31. Какие из нижеприведенных реакций являются эндотермическими:

а) $1/2N_2 + O_2 = NO_2$; $\Delta H^\circ_{298} = 33{,}5$ кДж/моль,

б) $1/2N_2 + 3/2H_2 = NH_3$; $\Delta H^\circ_{298} = -46$ кДж/моль,

в) $1/2N_2 + 1/2O_2 = NO$; $\Delta H^\circ_{298} = 90$ кДж/моль,

г) $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$; $\Delta H^\circ_{298} = -246$ кДж/моль?

5-32. Сколько энергии надо затратить для разложения 9 г воды на водород и кислород в стандартных условиях?

5-33. Рассчитайте теплоту перехода графита в алмаз, если известно, что теплота образования CO_2 из графита $\Delta H^\circ_{298} = -393{,}5$ кДж/моль, а из алмаза $\Delta H^\circ_{298} = -395{,}4$ кДж/моль.

5-34. Энергия диссоциации H_2, Cl_2 и энтальпия образования HCl соответственно составляют 436, 243 и −92 кДж/моль. Рассчитайте энергию связи H — Cl.

5-35. Исходя из термохимических уравнений реакций

$$KClO_3 \xrightarrow{t^\circ} KCl + 3/2O_2;\ \Delta H^\circ_{298} = -49{,}4 \text{ кДж/моль};$$

$$KClO_4 \longrightarrow KCl + 2O_2;\ \Delta H^\circ_{298} = 33 \text{ кДж/моль},$$

рассчитайте ΔH°_{298} реакции

$$4KClO_3 \longrightarrow 3KClO_4 + KCl.$$

5-36. Как известно, высокотемпературное пламя ацетилено-кислородных горелок широко используется для сварки и резки металлов. Можно ли для аналогичных целей использовать пламя метано-кислородной горелки? Рассчитайте, в какой из двух указанных типов горелок и во сколько раз выделится больше теплоты при сгорании одинаковых объемов ацетилена и метана. Теплоты образования CH_4, C_2H_2, CO_2 и H_2O равны +75, −230, +393, +286 кДж/моль соответственно.

5-37. Тонкоизмельченную смесь алюминия и железной окалины (Fe_3O_4), часто называемую термитом, применяют для сварки металлических изделий, поскольку при поджигании термита выделяется большое количество теплоты и развивается высокая температура. Рассчитайте минимальную массу термитной смеси, которую необходимо взять для того, чтобы выделилось 665,3 кДж теплоты в процессе алюмотермии, если теплоты образования Fe_3O_4 и Al_2O_3 равны 1117 кДж/моль и 1670 кДж/моль соответственно.

***5-38.** Максимальная механическая работа, которая может быть совершена человеком в результате окисления 2 г фруктозы кислородом, равна 13 кДж (с учетом КПД живого организма). При этом выделяется теплота, равная 19,2 кДж. Какая масса фруктозы должна окислиться в организме, чтобы человек мог поднять груз массой 20 кг на высоту два метра 25 раз и сколько при этом он потеряет энергии?

5-39. Определите теплоту образования XeF_4 из простых веществ, если известно, что энергия связи Xe—F в этом соединении равна 130 кДж/моль, а энергия связи F—F равна 158 кДж/моль.

***5-40.** 48 г минерала, содержащего 46,7% железа и 53,3% серы по массе, сожгли в избытке кислорода, а твердый продукт сгорания прокалили с 18,1 г алюминия. Какое количество теплоты выделилось в результате каждого из этих процессов, если известно, что реакции проводились при постоянной температуре, а теплоты образования при данной температуре равны: сульфида железа 174 кДж/моль, оксида железа (III) 824 кДж/моль, оксида серы (IV) 297 кДж/моль, оксида алюминия 1675 кДж/моль?

5-41. 57,6 г минерала, содержащего 66,7% меди и 33,3% серы по массе, сожгли в избытке кислорода, а твердый продукт сгорания прокалили с 15,4 г алюминия. Какое количество теплоты выделилось в результате каждого из этих процессов, если известно, что реакции проводились при постоянной температуре, а теплоты образования при данной температуре равны: сульфида меди 53 кДж/моль,

оксида меди (II) 165 кДж/моль, оксида серы (IV) 297 кДж/моль, оксида алюминия 1675 кДж/моль.

5-42. При сжигании паров этанола в кислороде выделилось 494,2 кДж теплоты и осталось 19,7 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 101,3 кПа и температуре 27 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этанола составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 277,0 кДж/моль соответственно.

5-43. При сжигании паров этилацетата в кислороде выделилось 410,9 кДж теплоты и осталось 12,2 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 105 кПа и температуре 35,3 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этилацетата составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 486,6 кДж/моль соответственно.

5-44. При сжигании паров этаналя в кислороде выделилось 441,7 кДж теплоты и осталось 14,96 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 102 кПа и температуре 33 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этаналя составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 166,4 кДж/моль соответственно.

5-45. Приведите определение молярных энтальпий плавления и испарения.

5-46. Сформулируйте *эмпирическое правило Трутона* и выразите его в математическом виде. Пользуясь этим правилом, рассчитайте температуру кипения четыреххлористого углерода, если известно, что молярная теплота испарения CCl_4 составляет 30 кДж/моль.

ГЛАВА 6

Химическая кинетика и катализ

Термин *скорость реакции* означает скорость, с которой образуются продукты, либо скорость, с которой расходуются реагенты при протекании химической реакции. Химические реакции происходят с разными скоростями. Одни протекают медленно, месяцами, как, например, коррозия железа или ферментация (брожение) виноградного сока, в результате которой получается вино. Другие завершаются за несколько недель, как спиртовое брожение глюкозы. Третьи

заканчиваются очень быстро, например осаждение нерастворимых солей, а некоторые реакции происходят мгновенно (например, взрывы).

Скорость химической реакции зависит от многих причин — раздел химии, изучающий эти причины (факторы), называют *химической кинетикой*. Такое изучение дает возможность понять *механизмы* реакций. Любые химические превращения происходят в одну, но гораздо чаще — в несколько элементарных стадий. Последовательность этих стадий и называют механизмом реакции. Число взаимодействующих частиц, принимающих участие в реакции на конкретной стадии, называют *молекулярностью* этой стадии (молекулярность отличается от *порядка* реакции!).

Основным понятием в химической кинетике является понятие о *скорости реакции*, которая *определяется изменением количества вещества реагентов (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема*. Если при неизменном объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась (или увеличилась) от значения c_1 до значения c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2, то средняя скорость реакции составит:

$$v = \pm\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm\frac{\Delta c}{\Delta t}. \qquad (6.1)$$

Обычно концентрацию реагента выражают в моль/л, а скорость реакции — в моль/(л · с).

Скорость реакции можно *измерить*, определяя количество реагента или продукта во времени. Количества вещества определяют обычно по какому-нибудь его свойству. За развитием реакции можно следить как с помощью химического анализа (например, путем *титрования* раствора), так и с помощью *физических* методов (например, используя *изменение давления* для наблюдения за газовыми реакциями; часто измеряют *электрическую проводимость* растворов, так как она зависит от концентрации ионов и т. д.).

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из них являются: *концентрация, температура* и *присутствие катализатора*.

Рассмотрим реакцию между веществами A и B, протекающую по схеме:

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \ldots \longrightarrow c\mathrm{C} + d\mathrm{D} + \ldots \qquad (*)$$

Скорость реакции зависит от концентраций A и B, однако заранее нельзя утверждать, что она прямо пропорциональна концентрации того или другого. Количественно зависимость между скоростью реакции и молярными концентрациями реагирующих веществ описывается основным законом химической кинетики — *законом действующих масс*:

$$v = k[\mathrm{A}]^{n_\mathrm{A}}[\mathrm{B}]^{n_\mathrm{B}}. \qquad (6.2)$$

Выражение такого типа называют *кинетическим* уравнением. Показатели степени n_A и n_B *почти никогда не равны стехиометрическим коэффициентам* a и b (совпадение бывает только в одном случае — если реакция (*) представляет *элементарную стадию*!); их называют показателями *порядка реакции* по реагентам A и B. Сумма $n_\mathrm{A} + n_\mathrm{B} = n$ называется *общим порядком реакции*. Порядки реакций определяются только экспериментально; они могут иметь как целочисленные, так и дробные положительные значения, но могут иметь и нулевое значение. Коэффициент пропорциональности k называют *константой скорости*.

Выражение (6.2) записано для фиксированной температуры. Для приближенной оценки изменения скорости широко используется эмпирическое *правило Вант-Гоффа*, в соответствии с которым скорость химической реакции становится ≈ в 2—4 раза больше при повышении температуры на каждые 10 K. Это позволяет предположить, что между скоростью реакции и температурой должна существовать экспоненциальная зависимость. Точное соотношение между скоростью реакций и температурой установил шведский химик Аррениус. Это соотношение, получившее название *уравнения Аррениуса*, имеет вид:

$$k = Ae^{-\frac{E_\mathrm{A}}{RT}}, \qquad (6.3)$$

где k — *константа скорости* реакции; A — постоянная, характеризующая каждую конкретную реакцию (константа Аррениуса или «предэкспонента»); E_A — еще одна постоянная, характерная для каждой реакции и называемая *энергией активации*; R — газовая постоянная и T — температура в кельвинах. Подчеркнем, что это уравнение связывает температуру не со скоростью реакции, а с константой скорости.

Одно из наиболее сильных средств влияния на скорость реакции — присутствие в реагирующей системе *катализатора* — вещества, которое повышает (а иногда и уменьшает — тогда его называют *ингибитором*) скорость химической реакции, но само не расходуется в этом процессе. Катализаторы подразделяют на три типа: *гомогенные, гетерогенные* и *биологические* (*биокатализаторы* или *ферменты*, реже можно встретить название *энзимы*).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 5], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 5], [Третьяков, § 17—18], [Фримантл, т. 1, с. 411—458], [Бабков, 1998, гл. 6.2], [Еремина, 1998, § 4].

§ 6.1. Типовые задачи с решениями

Задача 6-1. Запишите выражения для скорости реакции

$$H_2 + I_2 = 2HI \qquad (**)$$

через изменения молярных концентраций каждого из веществ.

Р е ш е н и е. В результате протекания реакции количество вещества водорода и иода уменьшается на одно и то же значение, тогда как количество вещества HI одновременно возрастает в 2 раза, поэтому:

$$v_1 = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}; \quad v_2 = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}; \quad v_3 = \frac{\Delta[HI]}{\Delta t};$$

$$v_1 = v_2 = 1/2v_3.$$

Задача 6-2. В колбу вместимостью 2 л поместили смесь газообразных водорода и иода. В результате реакции образования иодоводорода количество вещества иода уменьшилось на $2 \cdot 10^{-3}$ моль за 25 с. Рассчитайте скорость реакции по изменениям концентраций каждого из веществ.

Р е ш е н и е. Из предыдущей задачи следует, что для реакции (**):

$$v_1 = v_2 = -\frac{\Delta\nu(I_2)}{V \cdot \Delta t} = -\frac{-2 \cdot 10^{-3}\ \text{моль}}{2\ \text{л} \cdot 25\ \text{с}} = 4 \cdot 10^{-5}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$v_3 = \frac{\Delta\nu(HI)}{V \cdot \Delta t} = \frac{4 \cdot 10^{-3}\ \text{моль}}{2\ \text{л} \cdot 25\ \text{с}} = 8 \cdot 10^{-5}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Задача 6-3. Как изменится скорость реакции $A_2 + 2B \longrightarrow 2AB$, протекающей непосредственно между молекулами в закрытом сосуде, если увеличить давление в 6 раз?

Р е ш е н и е. По закону действующих масс скорость гомогенной химической реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов. Увеличивать концентрации реагирующих веществ можно за счет повышения давления в сосуде.

Обозначим начальные концентрации молекул A_2 и B через a и b соответственно:

$$[A_2] = a, [B] = b.$$

Скорость реакции равна:

$$v_1 = k \cdot [A_2] \cdot [B]^2 = k \cdot a \cdot b^2.$$

При увеличении давления в 6 раз концентрация каждого из веществ также увеличивается в 6 раз. В этом случае:

$$v_2 = k \cdot (6a) \cdot (6b)^2 = 216k \cdot a \cdot b^2 = 216v_1.$$

О т в е т. Скорость реакции возрастет в 216 раз.

Задача 6-4. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 40 до 80 °С, если принять, что температурный коэффициент скорости равен 2?

Р е ш е н и е. Зависимость скорости реакции от температуры часто выражается следующим эмпирическим правилом: *при повышении температуры на каждые 10 °С скорость химической реакции увеличивается в 2—4 раза* (правило Вант-Гоффа):

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{(t_2 - t_1)}{10}}, \qquad (6.4)$$

где v_{t_2} — скорость реакции при повышенной температуре t_2, v_{t_1} — скорость реакции при начальной температуре t_1, γ — температурный коэффициент скорости, показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 10 °С. Подставляя в эту формулу условия задачи, получим:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 16.$$

О т в е т. Скорость реакции увеличится в 16 раз.

Задача 6-5. Растворение образца цинка в соляной кислоте при 20 °С заканчивается через 27 мин, а при 40 °С такой же образец металла растворяется за 3 мин. За какое время данный образец цинка растворится при 55 °С?

Р е ш е н и е. Растворение цинка в соляной кислоте описывается уравнением:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow.$$

Поскольку во всех трех случаях растворяется одинаковая масса образца, то можно считать, что средняя скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции. Следовательно, при нагревании от 20 до 40 °С скорость реакции увеличивается в 27/3 = 9 раз. Это означает, что коэффициент γ в уравнении Вант-Гоффа (6.4) $\left(\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = 9 = \gamma^{\frac{(40-20)}{10}} = \gamma^2\right)$, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции υ при увеличении температуры T на 10°, равен 3. Значит, при нагревании до 55 °С скорость реакции увеличится в $3^{\frac{(55-40)}{10}} = 5{,}2$ раза, а время реакции составит 3/5,2 = = 0,577 мин, или 34,6 с.

О т в е т. 34,6 с.

Задача 6-6. Вещество В в растворе с концентрацией 0,4 моль/л участвует в реакции первого порядка с начальной скоростью $4 \cdot 10^{-3}$ моль · л$^{-1}$ · с$^{-1}$. Рассчитайте константу скорости этой реакции.

Р е ш е н и е. Начальная скорость для реакции первого порядка $\upsilon_0 = k[B]_0$, отсюда

$$k = \frac{\upsilon_0}{[B]_0} = \frac{4 \cdot 10^{-3}\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}}{0{,}4\ \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}} = 10^{-3}\ \text{с}^{-1}.$$

О т в е т. $k = 10^{-3}$ с$^{-1}$.

Задача 6-7. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 76 кДж/моль и при температуре 27 °С протекает с некоторой скоростью k_1. В присутствии катализатора при этой же температуре скорость реакции увеличивается в $3{,}38 \cdot 10^4$ раз. Определите энергию активации реакции в присутствии катализатора.

Р е ш е н и е. Константа скорости реакции в *отсутствие катализатора* равна:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} = Ae^{-\frac{76 \cdot 10^3}{8{,}31 \cdot 300}} = Ae^{-30{,}485}.$$

Константа скорости реакции в *присутствии катализатора* равна:

$$k_2 = Ae^{-\frac{E'_A}{RT}} = Ae^{-\frac{E'_A}{8{,}31 \cdot 300}} = Ae^{-\frac{E'_A}{2493}}.$$

По условию задачи:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-\frac{E'_A}{2493}}}{Ae^{-30{,}485}} = e^{\left(30{,}485 - \frac{E'_A}{2493}\right)} = 3{,}38 \cdot 10^4.$$

Логарифмируем последнее уравнение и получаем:

$$30{,}485 - \frac{E'_A}{2493} = \ln(3{,}38 \cdot 10^4) = 10{,}43.$$

Отсюда $E'_A = 2493 \cdot 20{,}057 = 50$ кДж/моль.

О т в е т. Энергия активации реакции в присутствии катализатора равна 50 кДж/моль.

§ 6.2. Задачи и упражнения

6-1. Как называется раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций?

6-2. В каких единицах выражается: а) скорость и б) константа скорости химической реакции?

6-3. Какие уравнения называют кинетическими?

6-4. Какова размерность константы скорости: а) для реакций первого и б) второго порядка?

6-5. Может ли скорость реакции иметь отрицательное значение? Что означает знак «минус» в выражении (6.1)?

6-6. Как формулируется основной постулат химической кинетики? Каков физический смысл константы скорости реакции?

6-7. Может ли порядок реакции быть нулевым, дробным, отрицательным? Можно ли его предсказать заранее?

6-8. Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции?

***6-9.** Для реакции между веществами A и B было проведено четыре измерения начальной скорости реакции при различных исходных концентрациях реагентов:

Опыт	Концентрация, моль · $л^{-1}$		Начальная скорость, моль · $л^{-1}$ · $с^{-1}$
	A	B	
1	0,5	1,0	2,0
2	0,5	2,0	8,0
3	1,0	3,0	36
4	2,0	3,0	72

Каков порядок реакции по реагентам A и B в отдельности? Напишите кинетическое уравнение реакции. Рассчитайте константу скорости.

***6-10.** Вещества D и C участвуют в реакции второго порядка. Начальная концентрация обоих веществ 0,4 моль · $л^{-1}$. Чему равна константа скорости этой реакции, если ее начальная скорость $6,4 \cdot 10^{-4}$ моль · $л^{-1}$ · $с^{-1}$?

6-11. Поясните термин «молекулярность» реакции. Может ли молекулярность реакции: а) принимать дробные значения; б) превышать численное значение 3?

6-12. За месяц до начала занятий в школе лаборант приготовил водный раствор пероксида водорода с концентрацией 0,3 моль/л и оставил колбу с раствором на открытой полке. Первого сентября учитель химии готовил демонстрационный опыт и обнаружил, что концентрация H_2O_2 в колбе уменьшилась вдвое. Рассчитайте среднюю скорость реакции разложения пероксида водорода.

6-13. Как изменится скорость образования оксида азота (IV) в соответствии с реакцией: $2NO + O_2 = 2NO_2$, если давление в системе увеличить в 3 раза, а температуру оставить неизменной?

6-14. Кинетические измерения показали, что скорость реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ описывается уравнением:

$$v = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2}.$$

Определите, в каком молярном отношении надо ввести NO и O_2 в реакцию, чтобы скорость реакции была максимальной.

6-15. Во сколько раз нужно увеличить давление, чтобы скорость образования NO_2 по реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ возросла в 1000 раз?

6-16. Рассчитайте среднюю скорость химической реакции $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$, если через 80 с после начала реакции молярная концентрация воды была равна 0,24 моль/л, а через 2 мин 7 с стала равна 0,28 моль/л.

6-17. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 3,4 г аммиака, в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 3,4 г фосфина. Какая из реакций идет с большей скоростью?

6-18. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 12,15 г бромоводорода, в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 12,8 г иодоводорода. Какая из реакций идет с большей скоростью?

6-19. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 6,6 г оксида углерода (IV), в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 8,0 г оксида серы (IV). Какая из реакций идет с большей скоростью?

6-20. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 5,1 г сероводорода, в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 4,5 г воды. Какая из реакций идет с большей скоростью?

***6-21.** За реакцией дегидрирования бутана, протекающей по уравнению $C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_8 + H_2$ при температуре 800 К, следили по объему реагирующих газов, занимаемому ими при давлении 101 кПа и 293 К. Вместимость реактора 0,2 л, скорость протекания реакции равна $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ кПа/с. Рассчитайте, через какое время после начала реакции изменение объема достигнет 0,01 л.

6-22. Как влияет температура на скорость химических реакций?

6-23. Как формулируется правило Вант-Гоффа о температурной зависимости скорости реакции?

6-24. Запишите уравнение Аррениуса и сформулируйте физический смысл энергии активации.

6-25. Скорость некоторой реакции увеличивается в 2,5 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 10 до 55 °С?

6-26. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3,9 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 40 до 75 °С?

6-27. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 50 до 85 °С?

6-28. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3,5 раза при повышении температуры реакционной смеси на 10 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 30 до 85 °С?

6-29. Скорость некоторой реакции увеличивается в 3,5 раза при повышении температуры на 20 К. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры от 20 до 85 °С?

6-30. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при повышении температуры от 20 до 170 °С, если было установлено, что при повышении температуры на каждые 25 °С скорость реакции увеличивается в 3 раза?

6-31. Растворение образца карбоната кальция в соляной кислоте при 18 °С заканчивается через 1,5 мин, а при 38 °С такой же образец соли растворяется за 10 секунд. За какое время данный образец карбоната кальция растворится при 53 °С?

6-32. Растворение образца алюминия в растворе гидроксида калия при 20 °С заканчивается через 36 мин, а при 40 °С такой же образец металла растворяется за 4 мин. За какое время данный образец алюминия растворится при 65 °С?

6-33. Растворение образца сульфида цинка в соляной кислоте при 18 °С заканчивается через 2,25 мин, а при 38 °С такой же образец соли растворяется за 15 сек. За какое время данный образец сульфида цинка растворится при 63 °С?

6-34. При повышении температуры от 60 до 70 °С константа скорости реакции возросла в 2 раза. Рассчитайте энергию активации реакции.

6-35. При увеличении температуры от 0 до 13 °С скорость некоторой реакции возросла в 2,97 раза. Чему равна энергия активации этой реакции?

6-36. В каком из двух случаев скорость реакции увеличится в большее число раз: при нагревании от 0 до 11 °С или при нагревании от 11 до 22 °С? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.

6-37. На рис. 6.1 представлен график, иллюстрирующий соотношение между энергией активации и тепловым эффектом реакции A + B = AB + *Q*. Исходя из графика, определите, чему равна энергия активации (кДж/моль) вышеуказанной реакции.

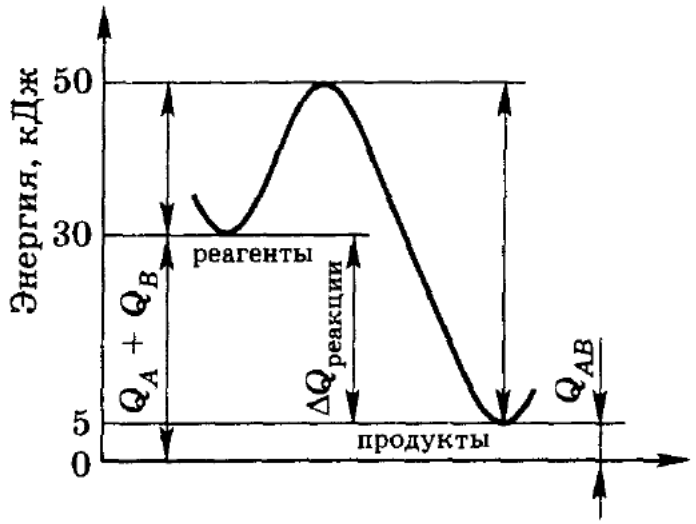


Рис. 6.1. Соотношение между энергией активации и изменением теплового эффекта реакции

***6-38.** Энергия активации некоторой реакции в 3 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости первой реакции увеличилась в *a* раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости второй реакции при нагревании от T_1 до T_2?

***6-39.** Энергия активации некоторой реакции в 1,5 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости второй реакции увеличилась в *a* раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от T_1 до T_2?

***6-40.** Энергия активации некоторой реакции в 3 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости второй реакции увеличилась в *a* раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от T_1 до T_2?

6-41. Какой катализ называют: а) *гомогенным*; б) *гетерогенным*?

6-42. Механизм действия катализатора заключается в том, что он изменяет «путь процесса» реагенты ⟶ продукты, причем новый путь характеризуется меньшей высотой энергетического барьера, т. е. меньшей энергией активации по сравнению с энергией актива-

ции некатализируемой реакции A + B = AB + *Q* (рис. 6.2 сравните с рис. 6.1). Исходя из графика на рис. 6.2, определите, чему равна энергия активации (кДж/моль) вышеуказанной реакции *в присутствии катализатора* (пунктирная кривая).

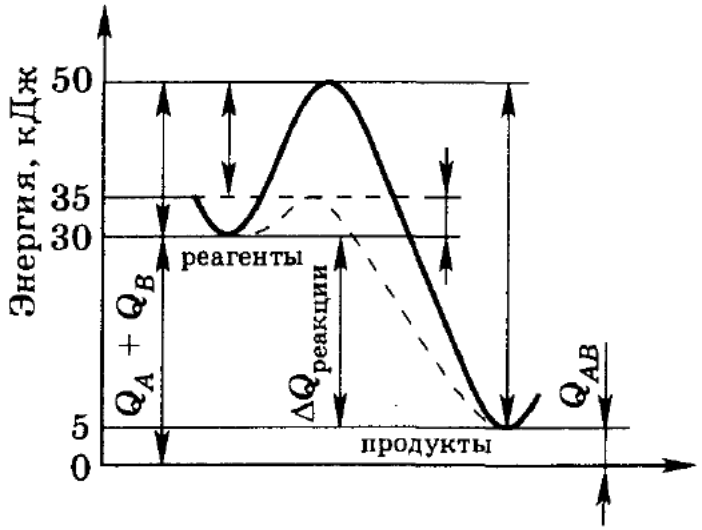


Рис. 6.2. Снижение энергии активации при каталитической реакции

***6-43.** Ингибиторы иногда рассматривают как отрицательные катализаторы. Можно ли утверждать, что механизм их действия противоположен механизму действия катализаторов?

6-44. Ферменты обладают целым рядом специфических свойств и характеристик. Перечислите наиболее важные из них.

6-45. Как влияет температура на ферментативные реакции?

6-46. Почему для окисления сахара на воздухе требуются высокие температуры, тогда как в организме человека эта реакция осуществляется при 36,5 °С?

6-47. В последние годы появились эффективные стиральные порошки, содержащие ферменты (энзимы). Объясните, почему при использовании таких порошков белье замачивают на несколько часов (на ночь) в теплом мыльном растворе, но ни в коем случае не кипятят в нем.

***6-48.** Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 80 кДж/моль, а в присутствии катализатора энергия активации понижается до значения 53 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 20 °С?

***6-49.** Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 81,5 кДж/моль, а в присутствии катализатора энергия активации уменьшается до значения 50 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 60 °С?

***6-50.** Скорость некоторой реакции, протекающей при 60 °С в присутствии катализатора, в 90 тыс. раз выше, чем скорость той же

самой реакции при той же температуре в отсутствие катализатора. Определите энергию активации реакции, протекающей без катализатора, если в его присутствии энергия активации равна 50 кДж/моль.

ГЛАВА 7

Химическое равновесие

Слово «равновесие» означает состояние, в котором сбалансированы все противоположно направленные на систему воздействия. Тело, находящееся в состоянии устойчивого равновесия, обнаруживает способность возвращаться в это состояние после какого-либо возмущающего воздействия. Примером тела, находящегося в состоянии *устойчивого равновесия*, может служить шарик, лежащий на дне ямки (рис. 7.1). Если его толкнуть в одну или другую сторону, он вскоре снова возвращается в состояние устойчивого равновесия. В отличие от этого шарик, лежащий на краю ямки, находится в состоянии *неустойчивого* равновесия — достаточно ничтожного толчка, чтобы он необратимо скатился в ямку.

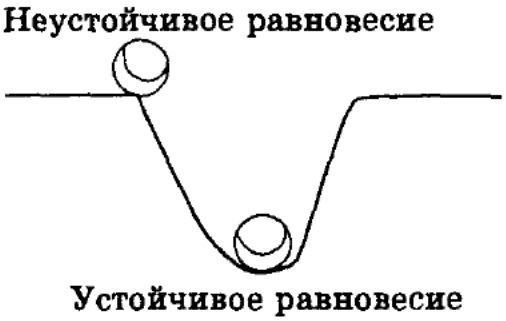


Рис. 7.1. Статическое равновесие

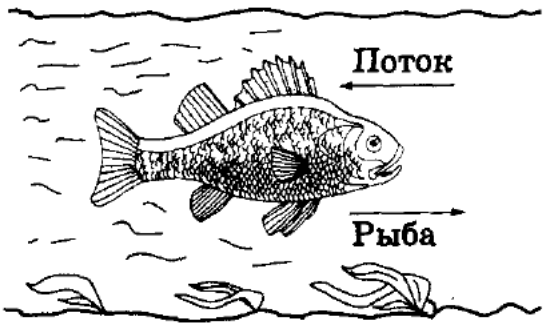


Рис. 7.2. Динамическое равновесие: рыба кажется подвижной; на самом же деле она плывет вверх по течению с такой же скоростью, какую имеет течение

Оба этих примера являются примерами *статического равновесия*. В химии, однако, приходится сталкиваться не столько со статическими равновесиями, столько с динамическими («подвижными»). *Динамическое равновесие* устанавливается, когда оказываются сбалансированными два обратимых или противоположных процесса. Примером динамического равновесия может служить рыба, плывущая вверх по течению реки со скоростью, равной скорости водного потока (рис. 7.2). В этом случае рыба кажется неподвижной; она находится в динамическом равновесии с потоком.

Динамические равновесия подразделяют на физические и химические. Наиболее важными типами физических равновесий являются *фазовые равновесия* (см. фазовые диаграммы в гл. 4).

Система находится в состоянии *химического равновесия*, если скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Например, если скорость протекания реакции (константа скорости k_1)

$$H_{2(г)} + I_{2(пар)} \xrightarrow{k_1} 2HI_{(г)}$$

равна скорости обратной реакции (константа скорости k_2)

$$2HI_{(г)} \xrightarrow{k_2} H_{2(г)} + I_{2(пар)},$$

то система находится в динамическом равновесии. Подобные реакции называются *обратимыми*, а их уравнения записываются с помощью *двойной стрелки*:

$$H_{2(г)} + I_{2(пар)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(г)}.$$

Реакцию, протекающую слева направо, называют *прямой*, справа налево — *обратной*.

Нужно подчеркнуть, что реакционная система остается в состоянии динамического равновесия лишь до тех пор, пока система остается изолированной. *Изолированной* называется такая система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией (см. гл. 5).

Состояние химического равновесия обратимых процессов количественно характеризуется *константой равновесия*. Так, для обратимой реакции общего вида

$$mA + nB \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} pC + qD$$

константа равновесия, представляющая собой отношение констант скорости прямой и обратной реакций, запишется так:

$$K_c = k_1/k_2 = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}. \qquad (7.1)$$

В правой части уравнения (7.1) стоят *молярные* концентрации взаимодействующих частиц, которые устанавливаются при равновесии, — *равновесные* концентрации. Уравнение (7.1) представляет собой математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии. Для реакций с участием газов константа равновесия выражается через парциальные давления, а не через их концентрации. В этом случае константу равновесия обозначают символом K_p.

Численное значение константы равновесия данной реакции определяет ее *выход*. *Выходом реакции* называют отношение количества получаемого в действительности продукта к тому количеству, которое получилось бы при протекании реакции до конца.

Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях теоретически может сохраняться бесконечно долго. В реальной действительности, при изменении температуры, давления или концентрации реагентов, равновесие может сместиться в ту или иную сторону протекания процесса.

Изменения, происходящие в системе в результате внешних воздействий, определяются принципом подвижного равновесия — *принципом Ле Шателье*.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 5], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 5], [Третьяков, § 19—21], [Фримантл, т. 1, с. 342—350], [Бабков, 1998, гл. 6.3], [Еремина, 1998, § 4].

§ 7.1. Типовые задачи с решениями

Задача 7.1. Какова размерность константы равновесия для следующей реакции:

$$Fe^{3+}_{(водн)} + SCN^-_{(водн)} \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}_{(водн)}?$$

Р е ш е н и е. Константа равновесия указанной реакции определяется выражением

$$K_c = \left(\frac{[Fe(SCN)]^{2+}}{[Fe^{3+}][SCN^-]}\right)_{равн},$$

следовательно, она имеет размерность:

$$\frac{моль \cdot л^{-1}}{моль \cdot л^{-1} \cdot моль \cdot л^{-1}} = л \cdot моль^{-1}.$$

О т в е т. Л · моль$^{-1}$.

Задача 7-2. Какую размерность имеет константа равновесия для следующей реакции:

$$N_2O_{4(г)} \rightleftharpoons 2NO_{2(г)}?$$

Р е ш е н и е. Константа равновесия указанной реакции определяется выражением $K_p = \left(\frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}}\right)_{равн}$, следовательно, она имеет размерность атм^2/атм или Па^2/Па.

О т в е т. Атм или Па.

Задача 7-3. Рассчитайте равновесные концентрации водорода и иода при условии, что их начальные концентрации составляли 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI — 0,03 моль/л. Рассчитайте константу равновесия.

Р е ш е н и е. Из уравнения реакции

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

следует, что на образование 0,03 моль HI потребовалось по 0,015 моль водорода и иода; следовательно, их равновесные концентрации равны и составляют 0,02 − 0,015 = 0,005 моль/л. Константа равновесия:

$$K_c = \frac{(0{,}03 \text{ моль/л})^2}{0{,}005 \text{ моль/л} \cdot 0{,}005 \text{ моль/л}} = 36.$$

О т в е т. $[H_2]_{равн} = [I_2]_{равн} = 0{,}005$ моль/л; $K_c = 36$.

Задача 7-4. Обратимая реакция описывается уравнением: $A + B \rightleftharpoons C + D$. Смешали по одному молю всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества C. Найдите константу равновесия.

Р е ш е н и е. В ходе реакции

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

образовалось 1,5 − 1 = 0,5 моль вещества C, следовательно, в реакцию вступило по 0,5 моль A и B и образовалось 0,5 моль D. Количества веществ в смеси после установления равновесия равны: $\nu(A) = 1 - 0{,}5 = 0{,}5$, $\nu(B) = 1 - 0{,}5 = 0{,}5$, $\nu(C) = 1{,}5$, $\nu(D) = 1 + 0{,}5 = 1{,}5$ моль.

Константа равновесия равна:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{\nu(C) \cdot \nu(D)}{\nu(A) \cdot \nu(B)} = \frac{1{,}5 \cdot 1{,}5}{0{,}5 \cdot 0{,}5} = 9.$$

О т в е т. $K = 9$.

Задача 7-5. Один моль смеси пропена с водородом, имеющей плотность по водороду 15, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 320 °C, при этом давление в сосуде уменьшилось на 25%. 1) Рассчитайте выход реакции в % от теоретического. 2) На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента в тех же условиях использовать 1 моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 16?

Р е ш е н и е. $C_3H_6 + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8$.

1) Пусть $\nu(C_3H_6) = x$, $\nu(H_2) = 1 - x$, тогда масса смеси равна

$$42 \cdot x + 2 \cdot (1-x) = 2 \cdot 15 = 30,$$

откуда $x = 0,7$, т. е. $\nu(C_3H_6) = 0,7$, $\nu(H_2) = 0,3$.

Давление уменьшилось на 25% при неизменных температуре и объеме за счет уменьшения на 25% числа молей в результате реакции. Пусть y моль H_2 вступило в реакцию, тогда после реакции осталось: $\nu(C_3H_6) = 0,7 - y$, $\nu(H_2) = 0,3 - y$, $\nu(C_3H_8) = y$, $\nu_{общ} = 0,75 = (0,7 - y) + (0,3 - y) + y$, откуда $y = 0,25$. Теоретически могло образоваться 0,3 моль C_3H_8 (H_2 — в недостатке), поэтому выход равен $0,25/0,3 = 0,833 = 83,3\%$.

Константа равновесия при данных условиях равна:

$$K_\nu = \frac{\nu(C_3H_8)}{\nu(C_3H_6) \cdot \nu(H_2)} = \frac{0,25}{0,45 \cdot 0,05} = 11,1.$$

2) Пусть во втором случае $\nu(C_3H_6) = a$, $\nu(H_2) = 1 - a$, тогда масса смеси равна $42 \cdot a + 2 \cdot (1 - a) = 2 \cdot 16 = 32$, откуда $a = 0,75$, т. е. $\nu(C_3H_6) = 0,75$, $\nu(H_2) = 0,25$. Пусть в реакцию вступило b моль H_2. Это число можно найти из условия неизменности константы равновесия:

$$K_\nu = \frac{\nu(C_3H_8)}{\nu(C_3H_6) \cdot \nu(H_2)} = \frac{b}{(0,75 - b) \cdot (0,25 - b)} = 11,1. \qquad (*)$$

Преобразуя соотношение (*), получаем приведенное квадратное уравнение

$$b_2 - 1,09b + 0,1875 = 0.$$

Из двух корней данного квадратного уравнения

$$b_{1,2} = \frac{1,09}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{1,09}{2}\right)^2 - 0,1875},$$

$$b_1 = 0,214,\ b_2 = 0,876$$

выбираем корень, удовлетворяющий условию $0 < b < 0,25$, т. е. $b = 0,214$ моль. Второй корень не имеет физического смысла, поскольку, как показано выше, в исходной смеси содержалось всего 0,25 моль водорода.

Общее число молей после реакции равно $\nu_{общ} = (0,75 - 0,214) + (0,25 - 0,214) + 0,214 = 0,786$, т. е. оно уменьшилось на 21,4% по сравнению с исходным количеством (1 моль). Давление пропорционально числу молей, поэтому оно также уменьшилось на 21,4%.

Ответ. Выход C_3H_8 — 83,3%. Давление уменьшится на 21,4%.

Задача 7-6. Пары́ этаналя смешали с водородом в молярном отношении 1 : 2 при давлении 300 кПа и температуре 400 °С в замкнутом реакторе, предназначенном для синтеза этанола. После окончания процесса давление газов в реакторе при неизменной температуре уменьшилось на 20%. Определите объемную долю паров этанола в реакционной смеси и процент превращения уксусного альдегида в этанол.

Р е ш е н и е. При гидрировании этаналя образуется этанол:

$$CH_3CHO + H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH.$$

Пусть в исходной смеси содержалось x моль этаналя, $\nu(CH_3CHO) = x$, тогда по условию $\nu(H_2) = 2x$. Общее число молей газов равно $\nu_1 = 3x$.

Реакция этаналя с водородом обратима. Пусть в эту реакцию вступает y моль CH_3CHO, тогда водорода расходуется также y моль и образуется y моль C_2H_5OH. В конечной смеси содержатся: $\nu(CH_3CHO) = x - y$, $\nu(H_2) = 2x - y$, $\nu(C_2H_5OH) = y$. Общее число молей газов равно $\nu_2 = (x - y) + (2x - y) + y = 3x - y$.

По условию давление в конечной смеси уменьшилось на 20% по сравнению с исходным. Поскольку температура в процессе реакции не изменяется и объем реактора постоянен, то уменьшение давления вызвано только уменьшением числа молей газов. Таким образом, $\nu_2 = 0{,}8 \cdot \nu_1$, или $3x - y = 0{,}8 \cdot 3x$, т. е. $y = 0{,}6x$.

По закону Авогадро объемная доля газа равна его мольной доле, поэтому объемная доля паров этанола равна: $\varphi(C_2H_5OH) = y/(3x - y) = 0{,}25$, или 25%.

Процент превращения уксусного альдегида в этанол (т. е. практический выход этанола) равен $y/x = 0{,}6$, или 60%.

О т в е т. 25% C_2H_5OH, процент превращения CH_3CHO — 60%.

Задача 7-7. Как будет влиять увеличение температуры и давления на состояние равновесия в следующих реакциях:

$$\text{а) } CO_2 + C_{(тв)} \rightleftharpoons 2CO - Q; \quad \text{б) } H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI - Q?$$

Р е ш е н и е. а) Прямая реакция идет с поглощением теплоты, поэтому нагревание способствует прямой реакции и равновесие сместится в сторону продуктов. В ходе прямой реакции увеличивается число молекул в газовой фазе, поэтому давление способствует обратной реакции и равновесие смещается в сторону исходных веществ.

б) При нагревании равновесие сместится в сторону продуктов. Давление не влияет на положение равновесия, так как в ходе реакции число молекул в газовой фазе не изменяется.

§ 7.2. Задачи и упражнения

7-1. Почему химическое равновесие называют динамическим?

7-2. Назовите три главных признака, характеризующих химическое равновесие.

7-3. Какую размерность имеет константа равновесия?

7-4. Напишите выражение для константы равновесия термической диссоциации карбоната кальция

$$CaCO_{3(тв)} \rightleftharpoons CaO_{(тв)} + CO_{2(г)}.$$

Какова размерность константы равновесия для данной реакции?

7-5. Выразите константу равновесия между водородом и иодом через парциальные давления этих газов. Какова размерность константы в этом случае?

7-6. Запишите выражения для константы равновесия K_p следующих реакций:

а) $CS_{2(г)} + 4H_{2(г)} \rightleftharpoons CH_{4(г)} + 2H_2S_{(г)}$;

б) $4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} \rightleftharpoons 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$;

в) $4NH_{3(г)} + 3O_{2(г)} \rightleftharpoons 2N_{2(г)} + 6H_2O_{(г)}$.

Укажите размерность константы в каждом случае.

7-7. В реакции между раскаленным железом и паром

$$3Fe_{(тв)} + 4H_2O_{(г)} \rightleftharpoons Fe_3O_{4(тв)} + 4H_{2(г)}$$

при достижении равновесия парциальные давления водорода и пара равны 3,2 и 2,4 кПа соответственно. Рассчитайте константу равновесия.

7-8. Оказывает ли какое-нибудь влияние катализатор на химическое равновесие?

7-9. Рассчитайте равновесное количество этилацетата, образующегося при взаимодействии 1 моль уксусной кислоты с 1 моль этанола при комнатной температуре, если константа равновесия при этом равна 4,0.

7-10. Бромбензол можно получать по реакции бензола с избыточным количеством брома в присутствии хлорида железа (III). В од-

ном из экспериментов 23,0 г бромбензола было получено из 20,0 г бензола. Рассчитайте выход реакции.

7-11. Рассчитайте константу равновесия при некоторой заданной температуре для обратимой реакции $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, учитывая, что в состоянии равновесия концентрации участвующих в реакции веществ были равны: $[CO] = 0{,}16$ моль/л, $[H_2O] = 0{,}32$ моль/л, $[CO_2] = 0{,}32$ моль/л, $[H_2] = 0{,}32$ моль/л.

7-12. Равновесие реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ устанавливается при следующих концентрациях участвующих в них веществ: $[N_2] = 0{,}01$ моль/л, $[H_2] = 2{,}0$ моль/л, $[NH_3] = 0{,}4$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

7-13. В 0,2 М растворе фосфористой кислоты H_3PO_3 концентрация ионов H^+ равна 0,05 М. Вычислите константу диссоциации H_3PO_3, предполагая, что второй протон не отщепляется.

7-14. Обратимая реакция описывается уравнением: $A + B \rightleftharpoons 2C$. Смешали по 1 моль всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества С. Найти константу равновесия.

7-15. Рассчитайте равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, если исходные концентрации веществ равны: $[CO] = 0{,}1$ моль/л, $[H_2O] = 0{,}4$ моль/л, а константа равновесия при данной температуре равна 1.

7-16. Концентрация аммиака в замкнутом сосуде при 0 °С равна 1 моль/л. При нагревании сосуда до 546 °С давление внутри увеличилось в 3,3 раза. Определите константу равновесия для реакции разложения аммиака при 546 °С.

***7-17.** Смешали по 3 моль веществ А, В и С. После установления равновесия $A + B = 2C$ в системе обнаружили 5 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (мольные доли веществ, %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 3 : 2 : 1 при той же температуре.

***7-18.** Смешали по 3 моль веществ А, В и С. После установления равновесия $A + B = 2C$ в системе обнаружили 4,5 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (мольные доли веществ, %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 2 : 3 : 1 при той же температуре.

***7-19.** Смешали по 3 моль веществ А, В и С. После установления равновесия $2A = B + C$ в системе обнаружили 4 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав сме-

си (мольные доли веществ, %), полученной смешением веществ A, B, C в мольном соотношении 4 : 3 : 1 при той же температуре.

*7-20. Смешали по 3 моль веществ A, B и C. После установления равновесия 2A = B + C в системе обнаружили 3,5 моль вещества C. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (мольные доли веществ, %), полученной смешением веществ A, B, C в мольном соотношении 4 : 2 : 1 при той же температуре.

*7-21. Для реакции $H_{2(г)} + Br_{2(г)} \rightleftharpoons 2HBr_{(г)}$ константа равновесия при некоторой температуре равна единице. Определите состав равновесной реакционной смеси (в % по объему), если исходная смесь содержала 2 моль Br_2 и 3 моль H_2.

*7-22. При нагревании до некоторой температуры 36 г уксусной кислоты и 7,36 г 100%-ного этанола в присутствии серной кислоты получена равновесная смесь. Эта смесь при действии избытка раствора хлорида бария образует 4,66 г осадка, а при действии избытка раствора гидрокарбоната калия выделяет 12,1 л оксида углерода (IV) (при н. у.). Найдите количество вещества сложного эфира (в молях) в равновесной смеси, которая образуется при нагревании до той же температуры 150 г уксусной кислоты и 200 мл 90%-ного этанола (плотность 0,82 г/мл) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора.

7-23. 1 моль смеси этилена с водородом, имеющей плотность по водороду 9, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 350 °C, при этом давление в сосуде уменьшилось на 20%. Рассчитайте выход реакции в % от теоретического. На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента в тех же условиях использовать один моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 10?

7-24. Исходные концентрации хлорида натрия и серной кислоты в реакции

$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HCl$$

равны соответственно 1 и 2,5 моль/л. После установления равновесия концентрация хлористого водорода стала 0,75 моль/л. Чему равна константа равновесия?

7-25. Равновесие реакции

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

устанавливается при концентрациях (в моль/л): [CO] = 0,55; $[Cl_2] = 0,05$; $[COCl_2] = 0,95$. Определите исходные концентрации оксида углерода (II) и хлора.

7-26. Как изменится массовая доля хлорида калия в насыщенном водном растворе, находящемся в равновесии с кристаллами соли, при: а) повышении температуры, б) повышении давления, в) введении в раствор твердого нитрата калия, если при 10 °С массовая доля соли в насыщенном растворе равна 23,8%, плотности насыщенного раствора, кристаллов соли и воды равны соответственно 1,16, 1,99 и 0,999 г/см^3, а образование 100 мл насыщенного раствора из кристаллов и воды сопровождается поглощением 1,6 кДж теплоты?

7-27. Оксид углерода (II) смешали с водородом в молярном отношении 1 : 4 при давлении 10 МПа и температуре 327 °С в замкнутом реакторе, предназначенном для синтеза метанола. После окончания процесса давление газов в реакторе при неизменной температуре уменьшилось на 10%. Определите объемную долю паров метанола в реакционной смеси и процент превращения оксида углерода (II) в метанол.

***7-28.** Оксид углерода (II) можно превратить в оксид углерода (IV) под действием водяных паров при температуре 550 °С и давлении 10^5 Н/м^2. В этих условиях константа равновесия равна 5. Вычислите, какое количество воды нужно прибавить к 100 м^3 газовой смеси состава 35% CO, 5% CO_2, 35% H_2, 20% N_2 и 5% H_2O (в % по объему), чтобы после конверсии содержание CO в осушенном газе составляло 3%.

7-29. Плотность по пропану газовой смеси, состоящей из этилена и паров воды, до пропускания через контактный аппарат для синтеза этанола была равна 0,5, а после пропускания стала равна 0,6. Определите объемную долю паров этанола в реакционной смеси и процент превращения этилена в этанол.

7-30. Смесь формальдегида и водорода имеет плотность по гелию 2,6. После пропускания этой смеси над нагретым катализатором и охлаждения газовой смеси ее плотность по гелию составила 1,2. Рассчитайте выход продукта реакции.

7-31. Смесь аммиака и метиламина, в которой на 1 атом азота приходится 4 атома водорода, поместили в реактор с 9-кратным объемом кислорода. Герметически закрытый реактор нагрели, после полного завершения реакции горения реактор охладили до первоначальной температуры. Как изменилось давление в реакторе?

7-32. Смесь уксусного альдегида и водорода с относительной плотностью по воздуху 0,475 пропустили над нагретым никелевым катализатором. Реакция прошла с выходом 47,5%. Вычислите плотность по водороду газовой смеси на выходе из реактора.

***7-33.** В стальном резервуаре находятся карбонат кальция и воздух под давлением 1 атм при температуре 27 °С. Резервуар нагрели до 800 °С и дождались установления равновесия. Вычислите константу равновесия K_p реакции $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ при 800 °С, если известно, что равновесное давление газа в резервуаре при этой температуре равно 3,82 атм, а при 27 °С $CaCO_3$ не разлагается.

7-34. Ионное произведение воды при 25 °С равно 10^{-14}, а при температуре кипения увеличивается до 10^{-12}. Вычислите pH воды при температуре кипения.

7-35. В реакции

$$A + B \rightleftharpoons D + E$$

после установления равновесия концентрация [A] увеличена в 2 раза, а [D] — в 4 раза. В каком направлении сместится равновесие реакции?

7-36. В каком направлении сместится равновесие реакции

$$FeCl_3 + 3KCNS \rightleftharpoons Fe(CNS)_3 + 3KCl,$$

если концентрацию хлорида железа увеличить с 0,1 до 0,3 моль/л, а концентрацию хлорида калия — с 0,4 до 1,2 моль/л?

7-37. В равновесной газообразной системе

$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$$

давление газовой смеси увеличено: а) в 2 раза; б) в 4 раза. Как это повлияет на равновесие системы?

7-38. Как будет влиять увеличение температуры на состояние равновесия в следующих реакциях:

а) $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl + Q$; б) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI - Q$?

7-39. Как будет влиять увеличение давления на состояние равновесия в следующих реакциях:

а) $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$;

б) $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$;

в) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$?

7-40. Какие факторы способствуют смещению равновесия в сторону образования продуктов в реакциях:

а) $CO_{2(г)} + C_{(тв)} \rightleftharpoons 2CO - 72{,}6$ кДж;

б) $Fe_2O_{3(тв)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2Fe_{(тв)} + 3H_2O_{(г)} - 89{,}6$ кДж;

в) $H_{2(г)} + S_{(ж)} \rightleftarrows H_2S_{(г)} + 20{,}9$ кДж?

7-41. Для каких из указанных реакций уменьшение объема сосуда приведет к смещению равновесия в том же направлении, что и понижение температуры:

а) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - Q$;

б) $CO_2 + C_{(тв)} \rightleftarrows 2CO - Q$;

в) $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2 + Q$;

г) $CO + H_2O_{(г)} \rightleftarrows CO_2 + H_2 + Q$?

7-42. Как можно обосновать оптимальные условия промышленного синтеза аммиака с высоким выходом на основе термохимического уравнения реакции: $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 91{,}8$ кДж и с учетом того, что при низких температурах скорость прямой реакции очень мала?

7-43. Известно, что теплота превращения графита в алмаз невелика: $C_{графит} \rightleftarrows C_{алмаз} - 1{,}9$ кДж. Казалось бы, в таком случае при нагревании легко осуществить синтез искусственных алмазов. Однако на практике для смещения равновесия приходится проводить процесс при очень высоких давлениях. Дайте обоснование этим фактам, учитывая, что плотность алмаза (3,51 г/см^3) существенно больше плотности графита (2,25 г/см^3).

ГЛАВА 8

Растворы

Растворами называют гомогенные системы, содержащие не менее двух веществ. Могут существовать растворы твердых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях, а также однородные смеси (растворы) твердых, жидких и газообразных веществ. Как правило, вещество, взятое в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, принято считать растворителем, а компонент, взятый в недостатке, — растворенным веществом. В зависимости от агрегатного состояния растворителя различают газообразные, жидкие и твердые растворы.

Газообразными растворами являются воздух и другие смеси газов. К жидким растворам относят гомогенные смеси газов, жидкостей и твердых тел с жидкостями. Твердыми растворами являются многие сплавы. Наибольшее значение имеют жидкие смеси, в кото-

рых растворителем является жидкость. Наиболее распространенный неорганический растворитель — вода. Из органических веществ в качестве растворителей используют метанол, этанол, диэтиловый эфир, ацетон, бензол, четыреххлористый углерод и др.

Раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называют *насыщенным*. В насыщенном растворе вещество более раствориться не может. Раствор, в котором можно растворить добавочное количество вещества, называют *ненасыщенным*. Существуют также пересыщенные растворы, которые представляют собой очень неустойчивые системы, способные самопроизвольно превращаться в насыщенный раствор.

Способность веществ растворяться в различных растворителях может изменяться в очень широких пределах. Так, растворимость неорганических солей в воде меняется от 10^{-15} (сульфиды тяжелых металлов) до сотен граммов ($AgNO_3$) на 100 г воды. Растворимость газов в воде при обычных условиях может изменяться от 0,02 объемов (H_2) до 700 объемов (NH_3) на один объем воды.

Растворимость веществ зависит от природы растворителя, температуры и давления. Вещества с ионным или ковалентным полярным типом связи, как правило, хорошо растворимы в полярных растворителях, например в воде. Аналогично неполярные вещества обычно хорошо растворимы в неполярных органических растворителях.

С повышением температуры растворимость почти всех твердых и жидких веществ в жидких растворителях увеличивается, хотя и в разной степени. Напротив, растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается. Давление оказывает незначительное влияние на растворимость твердых и жидких веществ, но сильно влияет на растворимость газов, которая прямо пропорциональна давлению.

Количественный состав раствора выражается с помощью понятия «концентрация», под которым понимается содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора. Чаще всего для выражения состава раствора используют массовую долю, молярную концентрацию (молярность) и мольную долю.

Массовая доля ω — это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega(X) = m(X) / m(\text{р-ра}).$$

Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах (например, $\omega = 0{,}01$, или $\omega = 1\%$).

Молярная концентрация (молярность) C показывает число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора:

$$C(\text{X}) = \nu(\text{X})/V(\text{р-ра}),$$

где V — объем раствора (в л). Молярная концентрация выражается в моль/л. Эта размерность иногда обозначается М, например: 2 М NaOH.

Молярная концентрация растворенного вещества C и его массовая доля ω связаны соотношениями:

$$C(\text{X}) = 1000 \cdot \omega(\text{X}) \cdot \rho(\text{р-ра})/M(\text{X}),$$

$$\omega(\text{X}) = C(\text{X}) \cdot M(\text{X})/(1000\rho),$$

где ω выражена в долях единицы; $M(\text{X})$ — молярная масса растворенного вещества, г/моль; ρ — плотность раствора, г/мл.

Мольная доля растворенного вещества x — безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе:

$$x(\text{X}) = \nu(\text{X})/\nu_{\text{общ}}.$$

Для характеристики насыщенных растворов используют *растворимость* (или, что то же, коэффициент растворимости) s, которая показывает максимальную массу вещества, способную раствориться в 100 г растворителя при данной температуре:

$$s = m(\text{в-ва})/m(\text{р-ля}) \cdot 100.$$

Массовая доля вещества в насыщенном растворе связана с растворимостью соотношением:

$$\omega = s/(s + 100).$$

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 6], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 6], [Третьяков, § 22—25], [Фримантл, т. 1, гл. 8], [Бабков, 1998, гл. 4], [Еремина, 1998, § 5.1].

§ 8.1. Типовые задачи с решениями

Задача 8-1. Найдите молярную концентрацию 30%-ной серной кислоты (плотность раствора 1,22 г/мл).

Р е ш е н и е. *1-й способ.* Можно воспользоваться формулой, связывающей молярную концентрацию с массовой долей:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1000 \cdot 0{,}3 \cdot 1{,}22/98 = 3{,}73 \text{ моль/л}.$$

2-й способ. Можно воспользоваться общим свойством концентраций, а именно: любая концентрация (в том числе молярная концентрация и массовая доля) не зависит от общей массы раствора. Это означает, что для расчетов мы можем выбрать любой удобный объем раствора, например, 1 л. Масса раствора равна 1000 · 1,22 = 1220 г. Найдем количество вещества серной кислоты в этом растворе: $\nu(H_2SO_4) = 1220 \cdot 0{,}3/98 = 3{,}73$ моль. Молярная концентрация серной кислоты равна: $C(H_2SO_4) = \nu(H_2SO_4)/V(\text{р-ра}) = 3{,}73/1 = 3{,}73$ моль/л.

Ответ. 3,73 моль/л H_2SO_4.

Задача 8-2. Массовая доля сульфата калия в насыщенном при 10 °С водном растворе равна 8,44%. Вычислите массу сульфата калия, которая растворится в 100 г воды при этой же температуре.

Решение. Обозначим $m(K_2SO_4) = x$ г, тогда $m(\text{р-ра}) = 100 + x$, а массовая доля K_2SO_4 равна:

$$\omega(K_2SO_4) = x/(100 + x) = 0{,}0844 \text{ (по условию)},$$

откуда $x = 9{,}22$ г.

Ответ. 9,22 г K_2SO_4.

Задача 8-3. В 100 мл воды растворили 20 г пентагидрата сульфата меди (II). Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

Решение. Для определения массовой доли вещества надо найти два значения: массы вещества и массы раствора. В данном случае масса раствора равна:

$$m(\text{р-ра}) = m(H_2O) + m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 100 + 20 = 120 \text{ г}.$$

Для определения массы вещества надо найти, сколько безводной соли $CuSO_4$ (M = 160 г/моль) содержится в 20 г кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (M = 250 г/моль). Легче всего это сделать через количество вещества: $\nu(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 20/250 = 0{,}08$ моль $= \nu(CuSO_4)$. Масса безводной соли равна: $m(CuSO_4) = 0{,}08 \cdot 160 = 12{,}8$ г. Массовая доля сульфата меди (II) равна:

$$\omega(CuSO_4) = 12{,}8/120 = 0{,}107, \text{ или } 10{,}7\%.$$

Ответ. 10,7% $CuSO_4$.

Задача 8-4. Сколько граммов нитрата серебра выпадает в осадок из 10 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до

20 °С? Растворимость $AgNO_3$ составляет 635 г при 80 °С и 228 г при 20 °С.

Р е ш е н и е. Найдем состав исходного раствора. Массовая доля вещества в насыщенном растворе (ω) связана с растворимостью (s) соотношением:

$$\omega = s/(s + 100).$$

При 80 °С $\omega(AgNO_3) = 635/735 = 0{,}864$, $m(AgNO_3) = 10 \cdot 0{,}864 = 8{,}64$ г.

Пусть при охлаждении выпало x г $AgNO_3$. Тогда масса конечного раствора равна $(10 - x)$ г, а массовая доля соли в охлажденном растворе равна:

$$\omega(AgNO_3) = (8{,}64 - x)/(10 - x) = 228/328,$$

откуда $x = 5{,}54$ г.

О т в е т. 5,54 г $AgNO_3$.

Задача 8-5. Сколько нужно взять воды и кристаллогидрата состава $XY \cdot 10H_2O$ ($M_r = 400$) для получения насыщенного при 90 °С раствора, при охлаждении которого до 40 °С выпадает 0,5 моль кристаллогидрата состава $XY \cdot 6H_2O$? Растворимость безводной соли XY: 90 г при 90 °С, 60 г при 40 °С.

Р е ш е н и е. Молярные массы: $M(XY \cdot 10H_2O) = 400$ г/моль, $M(XY \cdot 6H_2O) = 400 - 72 = 328$ г/моль, $M(XY) = 400 - 180 = 220$ г/моль.

Обозначим $\nu(XY \cdot 10H_2O) = x$ моль, $\nu(H_2O) = y$ моль. Запишем условия насыщенности растворов XY при 90 и при 40 °С, используя формулу $\omega = s/(s + 100)$ для массовой доли вещества в насыщенном растворе.

При 90 °С

$$\omega(XY) = m(XY)/m(\text{р-ра}) = 220x/(400x + 18y) = 90/190.$$

При 40 °С

$$\omega(XY) = m(XY)/m(\text{р-ра}) = 220 \cdot (x - 0{,}5)/(400x + 18y - 0{,}5 \cdot 328) = 60/160.$$

Решая систему, находим: $x = 1{,}06$, $y = 3{,}79$. Массы веществ: $m(XY \cdot 10H_2O) = 1{,}06 \cdot 400 = 424$ г; $m(H_2O) = 3{,}79 \cdot 18 = 68{,}2$ г.

О т в е т. 424 г $XY \cdot 10H_2O$, 68,2 г H_2O.

***Задача 8-6.** В 40 г насыщенного водного раствора хлорида железа (II) внесли 10 г безводной соли. Полученную смесь нагрели до полного растворения, а затем охладили до исходной температуры. При этом выпало 24,3 г осадка кристаллогидрата. Установите формулу кристаллогидрата, если известно, что насыщенный раствор содержит 38,5% безводной соли.

Р е ш е н и е. Пусть в состав кристаллогидрата входит x молекул воды:

$$FeCl_2 + xH_2O = FeCl_2 \cdot xH_2O.$$

После выпадения осадка кристаллогидрата масса конечного раствора 40 + 10 − 24,3 = 25,7 г, в котором 25,7 · 0,385 = 9,90 г $FeCl_2$. В исходном растворе содержалось 40 · 0,385 = 15,4 г $FeCl_2$, следовательно, в составе 24,3 г выпавшего кристаллогидрата было 15,4 + 10 − 9,9 = 15,5 г $FeCl_2$.

Для массовой доли $FeCl_2$ (M = 127 г/моль) в кристаллогидрате $FeCl_2 \cdot xH_2O$ (M = 127 + 18x г/моль) можно составить соотношение:

$$\frac{15,5}{24,3} = \frac{127}{127 + 18x},$$

откуда $x = 4$.

О т в е т. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

Задача 8-7. Какое количество вещества бария нужно взять, чтобы при его взаимодействии с 1 л воды образовался 2%-ный раствор гидроксида бария?

Р е ш е н и е. При растворении бария в воде происходит реакция:

$$\overset{x}{Ba} + 2H_2O = \overset{x}{Ba(OH)_2} + \overset{x}{H_2}\uparrow.$$

Пусть в реакцию вступило x моль Ba, тогда образовалось по x моль $Ba(OH)_2$ (M = 171 г/моль) и H_2. Масса вещества $Ba(OH)_2$ в растворе составляет 171x г, а масса раствора равна:

$$m(\text{р-ра}) = 1000 + m(Ba) - m(H_2) = 1000 + 137x - 2x = 1000 + 135x.$$

Массовая доля гидроксида бария равна:

$$\omega(Ba(OH)_2) = 171x/(1000 + 135x) = 0,02,$$

откуда x = 0,119.

О т в е т. 0,119 моль Ba.

Задача 8-8. Какую массу $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ необходимо добавить к 100,0 мл 40,0%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1{,}30$ г/мл), чтобы получить раствор, в котором массовая доля серной кислоты равна 10,0%?

Р е ш е н и е. При растворении кристаллогидрата хлорида бария в серной кислоте происходит реакция:

$$\overset{x}{BaCl_2 \cdot 2H_2O} + \overset{x}{H_2SO_4} = \overset{x}{BaSO_4}\downarrow + 2HCl + 2H_2O.$$

В исходном растворе массой $100 \cdot 1{,}3 = 130$ г содержалось $130 \cdot 0{,}4 = 52$ г серной кислоты. Пусть к этому раствору добавили x моль $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($M = 244$ г/моль), тогда прореагировало x моль H_2SO_4 и образовалось x моль осадка $BaSO_4$ ($M = 233$ г/моль). Масса полученного раствора: m(р-ра) $= 130 + m(BaCl_2 \cdot 2H_2O) - m(BaSO_4) = 130 + 244x - 233x = 130 + 11x$ г. Масса серной кислоты в этом растворе была равна: $m(H_2SO_4) = 52 - 98x$ г.

По условию массовая доля серной кислоты в полученном растворе равна 10%, тогда:

$$\frac{52 - 98x}{130 + 11x} = 0{,}1,$$

откуда $x = 0{,}394$. Масса добавленного кристаллогидрата составляет $0{,}394 \cdot 244 = 96{,}0$ г.

О т в е т. 96,0 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Задача 8-9. Рассчитайте массовые доли веществ в растворе, образовавшемся при действии 25 мл 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) на 4,0 г сульфида железа (II).

Р е ш е н и е. Растворение сульфида железа (II) в соляной кислоте описывается уравнением:

$$\overset{0{,}0455}{FeS} + \overset{0{,}091}{2HCl} = \overset{0{,}0455}{FeCl_2} + \overset{0{,}0455}{H_2S}\uparrow.$$

m(р-ра HCl) $= 25 \cdot 1{,}1 = 27{,}5$ г. m(HCl) $= 27{,}5 \cdot 0{,}2 = 5{,}5$ г. ν(HCl) $= 5{,}5/36{,}5 = 0{,}151$ моль. ν(FeS) $= 4{,}0/88 = 0{,}0455$ моль. FeS находится в недостатке, и расчет по уравнению реакции надо вести по FeS.

В результате реакции образуется по 0,0455 моль $FeCl_2$ (массой $0{,}0455 \cdot 127 = 5{,}78$ г) и H_2S (массой $0{,}0455 \cdot 34 = 1{,}55$ г) и расходуется 0,091 моль HCl. В растворе останется $0{,}151 - 0{,}091 = 0{,}060$ моль HCl массой $0{,}060 \cdot 36{,}5 = 2{,}19$ г.

Масса образовавшегося раствора равна:

$$m(\text{р-ра}) = 27{,}5 + m(FeS) - m(H_2S) = 27{,}5 + 4{,}0 - 1{,}55 = 30{,}0 \text{ г}.$$

Массовые доли веществ в растворе:

$\omega(FeCl_2) = 5{,}78/30{,}0 = 0{,}193$, или 19,3%,

$\omega(HCl) = 2{,}19/30{,}0 = 0{,}073$, или 7,3%.

Ответ. 19,3% $FeCl_2$, 7,3% HCl.

***Задача 8-10.** К 50 мл раствора карбоната калия с концентрацией 3 моль/л и плотностью 1,30 г/мл медленно добавлено 35,7 мл 17%-ного раствора хлорида цинка с плотностью 1,12 г/мл. Выпавший осадок отфильтрован. Вычислите массовые доли соединений, содержащихся в полученном фильтрате.

Решение. При добавлении хлорида цинка к раствору карбоната калия образуется основная соль:

$$\overset{0{,}05}{2ZnCl_2} + \overset{0{,}05}{2K_2CO_3} + H_2O = \overset{0{,}025}{[ZnOH]_2CO_3}\downarrow + \overset{0{,}1}{4KCl} + \overset{0{,}025}{CO_2}.$$

$\nu(ZnCl_2) = 35{,}7 \cdot 1{,}12 \cdot 0{,}17/136 = 0{,}05$ моль, $\nu(K_2CO_3) = 3 \cdot 0{,}05 = 0{,}15$ моль — избыток. Этот избыток реагирует с выделяющимся углекислым газом с образованием гидрокарбоната калия:

$$\overset{0{,}025}{K_2CO_3} + \overset{0{,}025}{CO_2} + H_2O = \overset{0{,}05}{2KHCO_3}.$$

В полученном после отделения осадка фильтрате находятся: 0,1 моль KCl, 0,05 моль $KHCO_3$, (0,15 − 0,05 − 0,025) = 0,075 моль K_2CO_3. Масса фильтрата равна: m(ф-та) = m(р-ра K_2CO_3) + m(р-ра $ZnCl_2$) − $m([ZnOH]_2CO_3)$ = 50 · 1,30 + 35,7 · 1,12 − 0,025 · 224 = 99,4 г.

Массовые доли веществ в полученном фильтрате равны:

$\omega(KCl) = 0{,}1 \cdot 74{,}5/99{,}4 = 0{,}075$;

$\omega(KHCO_3) = 0{,}05 \cdot 100/99{,}4 = 0{,}050$;

$\omega(K_2CO_3) = 0{,}075 \cdot 138/99{,}4 = 0{,}104$.

Ответ. 7,5% KCl, 5,0% $KHCO_3$, 10,4% K_2CO_3.

***Задача 8-11.** Сульфид металла MeS (металл проявляет в соединениях степени окисления +2 и +3) массой 1,76 г подвергли обжигу в избытке кислорода. Твердый остаток растворили в строго необходимом количестве 29,4%-ной серной кислоты. Массовая доля соли в полученном растворе составляет 34,5%. При охлаждении это-

го раствора выпало 2,9 г кристаллогидрата, а массовая доля соли снизилась до 23,0%. Установите формулу кристаллогидрата.

Р е ш е н и е. Пусть молярная масса неизвестного металла равна X г/моль, тогда количество вещества сульфида равно $\nu(MeS) = 1{,}76/(X + 32)$. Для краткости обозначим это количество через b. В результате обжига b моль сульфида MeS в избытке кислорода по уравнению

$$\overset{b}{4MeS} + 7O_2 = \overset{b/2}{2Me_2O_3} + 4SO_2$$

образовалось $b/2$ моль оксида Me_2O_3, для растворения которого по уравнению

$$\overset{b/2}{Me_2O_3} + \overset{3b/2}{3H_2SO_4} = \overset{b/2}{Me_2(SO_4)_3} + 3H_2O$$

потребовалось $3b/2$ моль H_2SO_4. Масса 29,4%-ного раствора H_2SO_4 составляет $(3b/2) \cdot 98/0{,}294 = 500b$ г. Общая масса раствора равна: $m(\text{р-ра}) = m(Me_2O_3) + m(\text{р-ра } H_2SO_4) = b/2 \cdot (2X + 48) + 500b = (X + 524)b$ г.

Масса соли в растворе равна: $m(Me_2(SO_4)_3) = b/2 \cdot (2X + 288) = (X + 144)b$ г. По условию массовая доля $Me_2(SO_4)_3$ составляет 34,5%:

$$\frac{(X + 144)b}{(X + 524)b} = 0{,}345,$$

откуда $X = 56$ ($b = 0{,}02$). Исходный сульфид — FeS, в растворе содержится $Fe_2(SO_4)_3$ массой $(X + 144)b = 200 \cdot 0{,}02 = 4{,}0$ г. Исходная масса раствора (до охлаждения) равна $(X + 524)b = 580 \cdot 0{,}02 = 11{,}6$ г.

При охлаждении этого раствора выпало 2,9 г кристаллогидрата, следовательно, общая масса раствора стала равна $11{,}6 - 2{,}9 = 8{,}7$ г. Масса $Fe_2(SO_4)_3$ в оставшемся растворе равна $8{,}7 \cdot 0{,}23 = 2{,}0$ г; в выпавших кристаллах содержится $4{,}0 - 2{,}0 = 2{,}0$ г $Fe_2(SO_4)_3$, что соответствует $2{,}0/400 = 0{,}005$ моль. Масса воды в кристаллах равна $2{,}9 - 2{,}0 = 0{,}9$ г, что соответствует $0{,}9/18 = 0{,}05$ моль. Количество вещества воды в кристаллах в 10 раз превосходит количество вещества соли, следовательно, формула кристаллогидрата — $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$.

О т в е т. $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$.

***Задача 8-12.** К 150 г 19,8%-ного раствора бромида бария добавили 23,7 г сульфита калия. Через образовавшуюся смесь пропустили при перемешивании 2,24 л оксида серы (IV) (н. у.). Определите массу полученного осадка и массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

Р е ш е н и е. При добавлении сульфита калия к раствору бромида бария происходит обменная реакция:

$$\overset{0,1}{BaBr_2} + \overset{0,15}{K_2SO_3} = \overset{0,1}{BaSO_3\downarrow} + \overset{0,2}{2KBr}.$$

Количество вещества $\nu(K_2SO_3) = 23,7/158 = 0,15$ моль, $\nu(BaBr_2) = 150 \cdot 0,198/297 = 0,1$ моль — недостаток. В результате реакции сульфита бария образовалось $\nu(BaSO_3) = 0,1$ моль, в растворе осталось $(0,15-0,1) = 0,05$ моль K_2SO_3.

SO_2 в первую очередь реагирует с находящимся в растворе K_2SO_3 по уравнению ($\nu(SO_2) = 2,24/22,4 = 0,1$ моль — избыток):

$$\overset{0,05}{BaSO_3} + \overset{0,05}{SO_2} + H_2O = \overset{0,05}{2KHSO_3}.$$

Оставшиеся $(0,1 - 0,05) = 0,05$ моль SO_2 частично растворяют осадок $BaSO_3$:

$$\overset{0,05}{K_2SO_3} + \overset{0,05}{SO_2} + H_2O = \overset{0,1}{Ba(HSO_3)_2}.$$

После этой реакции осадка осталось $\nu(BaSO_3) = 0,1 - 0,05 = 0,05$ моль. Масса осадка равна $m(BaSO_3) = 0,05 \cdot 217 = 10,85$ г.

В конечном растворе находятся 0,2 моль KBr массой $0,2 \cdot 119 = 23,8$ г, 0,1 моль $KHSO_3$ массой $0,1 \cdot 120 = 12,0$ г и 0,05 моль $Ba(HSO_3)_2$ массой $0,05 \cdot 299 = 14,95$ г. Масса раствора равна m(р-ра) = $= m$(р-ра $BaBr_2$) + $m(K_2SO_3)$ + $m(SO_2)$ − $m(BaSO_3)$ = 150 + 23,7 + + 0,1 · 64 − 10,85 = 169,3 г. Массовые доли солей в растворе равны:

$\omega(KBr) = 23,8/169,3 = 0,141$, или 14,1%;

$\omega(KHSO_3) = 12,0/169,3 = 0,0709$, или 7,09%;

$\omega(Ba(HSO_3)_2) = 14,95/169,3 = 0,0883$, или 8,83%.

О т в е т. 10,85 г осадка $BaSO_3$; 14,1% KBr, 7,09% $KHSO_3$, 8,83% $Ba(HSO_3)_2$.

§ 8.2. Задачи и упражнения

8-1. Приведите по два примера газов, хорошо и плохо растворяющихся в воде.

8-2. Приведите примеры жидкостей, практически не растворяющихся друг в друге, а также примеры жидкостей, неограниченно смешивающихся друг с другом.

8-3. В воде растворили 11,2 г гидроксида калия, объем раствора довели до 257 мл. Определите молярную концентрацию раствора.

8-4. Сколько граммов хлорида калия содержится в 750 мл 10%-ного раствора, плотность которого равна 1,063 г/мл?

8-5. Смешали 250 г 10%-ного и 750 г 15%-ного растворов глюкозы. Вычислите массовую долю глюкозы в полученном растворе.

8-6. 1 мл 25%-ного раствора содержит 0,458 г растворенного вещества. Какова плотность этого раствора?

8-7. Имеется 30%-ный раствор азотной кислоты (плотность 1,2 г/мл). Какова молярная концентрация этого раствора?

8-8. Растворимость хлорида натрия при 25 °С равна 36,0 г в 100 г воды. Определите массовую долю соли в насыщенном растворе при этой температуре.

8-9. Массовая доля нитрата серебра в насыщенном при 20 °С водном растворе равна 69,5%. Вычислите массу этой соли, которая растворится в 100 г воды при этой же температуре.

8-10. Какова должна быть массовая доля хлороводорода в соляной кислоте, чтобы в ней на 10 моль воды приходился 1 моль хлороводорода?

8-11. Мольная доля сахарозы в водном растворе равна 2%. Рассчитайте массовую долю сахарозы в этом растворе.

8-12. Чему равна массовая доля серной кислоты в растворе, в котором числа атомов водорода и кислорода равны между собой?

8-13. В каком соотношении по массе надо смешать 10%-ный и 30%-ный раствор вещества, чтобы получить 15%-ный раствор?

8-14. Какой объем формальдегида (при н. у.) нужно растворить в воде, чтобы получить 1 л формалина (40%-ный раствор формальдегида с плотностью 1,11 г/мл)?

8-15. Упарили вдвое (по объему) 2 л 10%-ного раствора NaCl (плотность 1,07 г/мл). Определите молярную концентрацию полученного раствора.

8-16. Рассчитайте мольные доли спирта и воды в 96%-ном растворе этилового спирта.

8-17. Сколько граммов сульфата калия выпадает в осадок из 400 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до

20 °С? Растворимость K_2SO_4 составляет 21,4 г при 80 °С и 11,1 г при 20 °С.

8-18. Какая масса гексагидрата хлорида магния выпадет из 300 г насыщенного при 80 °С раствора при охлаждении до 20 °С, если растворимость безводной соли при этих температурах равна 65,8 и 54,8 г соответственно?

8-19. В 100 г воды растворили 60 г моногидрата сульфата магния при 80 °С. Какая масса гептагидрата сульфата магния выделится при охлаждении полученного раствора до 20 °С, если растворимость безводной соли при этой температуре равна 35,1 г?

***8-20.** При охлаждении от температуры t_1 до температуры t_2 растворимость некоторой соли уменьшается в a раз. Имеется раствор соли, насыщенный при температуре t_1. Какая доля соли выпадет в осадок при охлаждении раствора до температуры t_2, если известно, что соль не образует кристаллогидратов?

8-21. Какова будет массовая доля и молярная концентрация азотной кислоты в растворе, если к 40 мл 96%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,5 г/мл) прилить 30 мл 48%-ного раствора HNO_3 (плотность 1,3 г/мл)? Полученный раствор имеет плотность 1,45 г/мл.

8-22. Растворимость бромоводорода в воде при н. у. равна 221 г. Сколько объемов бромоводорода может раствориться в одном объеме воды при этих условиях?

8-23. При 20 °С и атмосферном давлении в одном объеме воды растворяется 450 объемов хлороводорода. Вычислите массовую долю вещества в насыщенном при этой температуре растворе (предполагаем, что при растворении хлороводорода объем раствора не изменяется). Как получить более концентрированный раствор?

8-24. 100 л хлороводорода (н. у.) растворены в 1 л воды. Полученный раствор занимает объем 1,09 л. Вычислите массовую долю хлороводорода в растворе и молярную концентрацию этого раствора.

8-25. Рассчитайте объем концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/мл), содержащей 38% хлороводорода, необходимый для приготовления 1 л 2 М раствора.

8-26. Колба заполнена сухим хлороводородом (при н. у.). Затем колбу заполнили водой, в которой полностью растворился хлороводород. Определите массовую долю хлороводорода в растворе.

8-27. Через 1 л раствора аммиака с массовой долей, равной 10% (плотность 0,96 г/мл), пропустили 100 л аммиака (н. у.). Вычислите массовую долю аммиака в образовавшемся растворе.

8-28. Через 250 г 5,75%-ного раствора аммиака пропустили 10,5 л аммиака (20 °С, 101 кПа), при этом получился раствор с плотностью 0,963 г/мл. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

8-29. Растворимость углекислого газа в воде при давлении 1 атм равна: 1,7 объема и 0,9 объема на один объем воды при 0 °С и 20 °С соответственно. Какая масса углекислого газа выделится из 500 г насыщенного водного раствора при нагревании от 0 до 20 °С?

8-30. Кристаллогидрат сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) массой 5 г растворили в количестве вещества воды 5 моль. Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

8-31. Какую массу железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и воды надо взять для приготовления 1 кг 7,6%-ного раствора сульфата железа (II)?

8-32. При растворении вещества в соляной кислоте масса раствора уменьшилась. Напишите уравнение данной реакции.

8-33. Сколько граммов кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ необходимо добавить к 100 мл 8%-ного раствора сульфата натрия (плотность 1,07 г/мл), чтобы удвоить массовую долю вещества в растворе?

8-34. Из 500 г 40%-ного раствора сульфата железа (II) при охлаждении выпало 100 г его кристаллогидрата (кристаллизуется с семью молекулами воды). Какова массовая доля вещества в оставшемся растворе?

***8-35.** В 80 г насыщенного водного раствора бромида кальция внесли 20 г безводной соли. Полученную смесь нагрели до полного растворения, а затем охладили до исходной температуры. При этом выпало 41,5 г осадка кристаллогидрата. Установите формулу кристаллогидрата, если известно, что насыщенный раствор содержит 58,7% безводной соли.

***8-36.** В 60 г насыщенного водного раствора сульфата натрия внесли 10 г безводной соли. Полученную смесь нагрели до полного растворения, а затем охладили до исходной температуры. При этом выпало 35,4 г осадка кристаллогидрата. Установите формулу кристаллогидрата, если известно, что насыщенный раствор содержит 34,2% безводной соли.

***8-37.** Сколько нужно взять воды и кристаллогидрата состава $XY \cdot 5H_2O$ ($M_r = 200$) для получения насыщенного при 80 °С раствора, при охлаждении которого до 40 °С выпадает 0,5 моль кристаллогидрата состава $XY \cdot 3H_2O$? Растворимость безводной соли XY: 80 г при 80 °С, 40 г при 40 °С.

8-38. К 40,3 мл 37,8%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,24 г/мл) осторожно прибавлен 33,6%-ный раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какая масса соли выпадает в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли составляет 11,6%?

8-39. К 44,47 мл 12,9%-ной соляной кислоты (плотность 1,06 г/мл) осторожно прибавлен 50,4%-ный раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какая масса соли выпадает в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли составляет 22,2%?

***8-40.** Под стеклянным колпаком помещают в открытых сосудах 400 г насыщенного раствора сульфата магния и 20 г безводного сульфата натрия. В результате поглощения паров воды сульфат натрия превращается в кристаллогидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Определите массу кристаллогидрата сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, выделившегося из раствора после окончания гидратации сульфата натрия. Растворимость сульфата магния — 35,5 г на 100 г воды.

8-41. К 100 мл 10,6%-ного раствора хлорида кальция (плотность 1,05 г/мл) добавили 30 мл 38,6%-ного раствора карбоната натрия (плотность 1,10 г/мл). Определите массовые доли соединений, содержащихся в растворе после отделения осадка.

8-42. 300 г 5%-ного раствора гидроксида натрия нейтрализовали 8%-ной соляной кислотой. Какую массу воды нужно удалить из этого раствора, чтобы получить 20%-ный раствор поваренной соли?

8-43. Через 350 г 9%-ного раствора гидроксида натрия пропустили 17 г сероводорода. Вычислите массу воды в полученном растворе.

8-44. 120 г 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия прокипятили. Определите массовую долю вещества в растворе, образовавшемся после окончания реакции (в условиях опыта вода не испарялась).

8-45. Какое количество вещества лития нужно взять, чтобы при его взаимодействии с 200 мл воды образовался 5%-ный раствор гидроксида лития?

8-46. К 250 г 5%-ного водного раствора гидроксида натрия добавили 34,5 г оксида натрия. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.

8-47. Какую массу $AgNO_3$ необходимо добавить к 100,0 г 5,5 М раствора HCl (ρ = 1,10 г/мл), чтобы получить раствор, в котором массовая доля азотной кислоты равна 10,0%?

*8-48. Какую массу $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ необходимо добавить к 47,0 мл 25,0%-ного раствора Na_2CO_3 (плотность 1,08 г/мл), чтобы получить раствор, в котором массовая доля Na_2CO_3 равна 10,0%?

8-49. Сплав меди, железа и цинка массой 6,0 г (массы всех компонентов равны) поместили в 15%-ную соляную кислоту массой 150 г. Рассчитайте массовые доли веществ в получившемся растворе.

8-50. В 500 г 2%-ного раствора фосфорной кислоты растворили 9,6 г оксида калия. Вычислите, какой объем воды выпарили из получившегося раствора, если известно, что массовая доля вещества в нем стала равной 5%.

8-51. Смешали 50 мл 0,4 М раствора гидросульфида натрия (плотность 1,2) и 30 г 5%-ного раствора гидроксида натрия. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

8-52. Смешали 40 мл 0,25 М раствора дигидрофосфата калия (плотность 1,15) и 40 г 1,5%-ного раствора гидроксида калия. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

8-53. Через 293 г раствора, содержащего 22 г гидроксида натрия, пропустили углекислый газ до прекращения реакции. Определите массу образовавшегося осадка, если растворимость продукта реакции в условиях опыта равна 6,9 г на 100 г воды.

8-54. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены 53 мл 16%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,18 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида бария.

8-55. Газ, полученный при сжигании 4,48 л (н. у.) смеси метана и ацетилена, плотность которой по водороду равна 11,75, пропустили через 14%-ный раствор гидроксида калия массой 240 г. Определите массы солей в образовавшемся растворе.

8-56. Оловянную пластинку массой 16,9 г опустили в 435,5 г 20%-ного раствора бромида железа (III). После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля бромида железа (III) стала равной массовой доле соли олова (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

*8-57. К 50 мл раствора карбоната натрия с концентрацией 2 моль/л и плотностью 1,22 г/мл медленно добавили 45,5 мл 8%-ного раствора сульфата меди с плотностью 1,10 г/мл. Выпавший осадок отфильтрован. Вычислите массовые доли соединений, содержащихся в полученном фильтрате.

***8-58.** Образец сульфида алюминия массой 1,5 г внесли в 14,4 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,11 г/мл). Смесь, образовавшуюся после реакции, отфильтровали, и фильтрат разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений, содержащихся в растворе после разбавления. Вычислите массу брома, которая может вступить во взаимодействие с образовавшимся раствором.

***8-59.** К раствору, образовавшемуся при действии 89,3 мл раствора серной кислоты (массовая доля кислоты 39,2%, плотность раствора 1,4 г/мл) на 20,6 г гидроксида хрома (III), прибавили 225 г раствора сульфида бария (массовая доля соли 33,8%) и образовавшуюся смесь слегка нагрели до окончания реакций. Вычислите массовые доли веществ, содержащихся в растворе после окончания опыта.

***8-60.** Оксид кальция, полученный при прокаливании 60 г карбоната кальция, растворен в строго необходимом количестве 36,5%-ной соляной кислоты. Полученный раствор охлажден до 0 °С. При этом выпал шестиводный гидрат соли. Насыщенный раствор при указанной температуре содержит 27,2% кристаллогидрата. Вычислите массу выпавших кристаллов.

***8-61.** Сульфид металла Me_2S (металл проявляет в соединениях степени окисления +1 и +2) массой 3,2 г подвергли обжигу в избытке кислорода. Твердый остаток растворили в строго необходимом количестве 39,2%-ной серной кислоты. Массовая доля соли в полученном растворе составляет 48,5%. При охлаждении этого раствора выпало 2,5 г кристаллогидрата, а массовая доля соли снизилась до 44,9%. Установите формулу кристаллогидрата.

***8-62.** К 200 г 5,0%-ного раствора хлорида кальция добавили 12,7 г карбоната натрия. Через образовавшуюся смесь пропустили при перемешивании 1,12 л углекислого газа (н. у.). Определите массу полученного осадка и массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

ГЛАВА 9

Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах

Все вещества принято условно делить по их поведению в растворах на две категории: а) вещества, растворы которых проводят ток (*электролиты*); б) вещества, растворы которых не проводят ток (*неэлектролиты*). К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. К неэлектролитам относятся

многие органические соединения, например кетоны, углеводы. Распад электролитов на ионы при растворении в воде называют *электролитической диссоциацией*.

Для объяснения свойств растворов электролитов была разработана теория электролитической диссоциации. Она основана на следующих положениях:

1. При растворении в воде электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. Процесс диссоциации является обратимым.

2. Под действием электрического тока положительные ионы (катионы) движутся к катоду, отрицательные (анионы) — к аноду.

3. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации электролита и температуры.

Степень диссоциации α — это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N'), к общему числу растворенных молекул (N):

$$\alpha = N'/N,$$

где α может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация).

Электролиты со степенью диссоциации больше 30% обычно называют *сильными*, со степенью диссоциации от 3 до 30% — *средними*, менее 3% — *слабыми* электролитами.

К сильным электролитам относят почти все соли, сильные кислоты (HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$, $H_2SO_{4(разб)}$) и некоторые основания (LiOH, NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$). К слабым электролитам относятся слабые кислоты (H_2S, H_2SO_3, CH_3COOH, C_6H_5OH, H_2SiO_3) и слабые основания. При этом надо иметь в виду, что *степень диссоциации зависит от концентрации раствора*. Так, например, при концентрации $C < 10^{-4}$ моль/л уксусная кислота является сильным электролитом, а при обычных концентрациях $C > 0{,}01$ моль/л — слабым.

Важной количественной характеристикой процесса диссоциации является константа диссоциации электролита, которая определяется как отношение произведений концентраций ионов, образующихся при диссоциации, к концентрации исходных частиц. Для электролита AB, диссоциирующего согласно уравнению

$$AB \rightleftharpoons A^- + B^+,$$

константа диссоциации равна

$$K = \frac{[A^-] \cdot [B^+]}{[AB]}.$$

Очень важно то, что *константа диссоциации*, в отличие от степени диссоциации, не зависит от *концентрации веществ*, участвующих в равновесии. Диапазон констант равновесия для разных реакций очень большой — от 10^{-16} до 10^{15}.

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации можно найти следующим образом. Рассмотрим электролит AB и обозначим его молярную концентрацию через C. По определению степени диссоциации в реакцию диссоциации вступит αC моль/л вещества AB, и при этом образуется по αC моль/л ионов A^- и B^+. Равновесные концентрации веществ равны: $[AB] = C - \alpha C = (1 - \alpha)C$, $[A^-] = [B^+] = \alpha C$ моль/л. Константа диссоциации равна:

$$K = \frac{[A^-] \cdot [B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C.$$

Полученное соотношение часто называют *законом разведения Оствальда*.

Для слабых электролитов степень диссоциации мала, и ей можно пренебречь в знаменателе по сравнению с единицей:

$$K \approx \alpha^2 C,$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Отсюда видно, что степень диссоциации электролитов увеличивается с разбавлением.

Рассмотрим некоторые конкретные константы электролитической диссоциации.

Диссоциация воды описывается уравнением:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-.$$

Согласно общему определению, константа ее диссоциации равна

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}.$$

Вода — очень слабый электролит, поэтому ее концентрация $[H_2O]$ остается практически постоянной при диссоциации, а следовательно, остается постоянным и значение величины

$$K_w = [H^+][OH^-],$$

которую называют *ионным произведением воды*. Ионное произведение воды зависит только от температуры: во всех водных растворах $K_w = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$ при 25 °C.

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$. Используя значение ионного произведения воды, находим:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Если к воде добавить кислоту, то концентрация ионов H^+ в растворе увеличится, а концентрация ионов OH^- уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация $[OH^-]$ увеличится, а $[H^+]$ уменьшится. Таким образом, в кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, в нейтральных $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Концентрация ионов водорода в растворах разной кислотности может изменяться на много порядков. Для удобства часто используют более гладко изменяющуюся величину, а именно логарифм концентрации ионов водорода — так называемый *водородный показатель* (pH):

$$pH = -\lg [H^+].$$

В кислых растворах $pH < 7$, в нейтральных $pH = 7$, в щелочных $pH > 7$.

Рассмотрим теперь диссоциацию кислот и оснований. Одноосновные кислоты диссоциируют в водном растворе по общему уравнению

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-,$$

где A^- — кислотный остаток. Константа диссоциации равна

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]},$$

где индекс a (acid) обозначает кислотный тип диссоциации.

Диссоциация многоосновных кислот происходит в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей константой:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-, \qquad K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7 \cdot 10^{-3};$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}, \qquad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6 \cdot 10^{-8};$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}, \qquad K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-13}.$$

Совершенно аналогичным образом записываются константы диссоциации оснований, например:

$$LiOH \rightleftharpoons Li^+ + OH^-, \qquad K_b = \frac{[Li^+] \cdot [OH^-]}{[LiOH]} = 0{,}44,$$

где индекс b (basic) обозначает основной тип диссоциации.

Диссоциацию малорастворимых веществ характеризуют с помощью специальной константы — *произведения растворимости*. Рассмотрим в качестве примера равновесие в насыщенном растворе AgCl:

$$AgCl_{(тв)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-.$$

Константа равновесия для этого процесса равна

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl_{(тв)}]}.$$

Концентрация твердого вещества $[AgCl_{(тв)}]$ остается при диссоциации постоянной, следовательно, постоянным является и произведение $[Ag^+][Cl^-]$, которое называют произведением растворимости и обозначают ПР(AgCl).

Если в растворе присутствует несколько электролитов, то между ними могут протекать реакции, которые идут практически до конца в сторону образования: а) осадков; б) газов; в) слабых электролитов.

Примеры.

а) Образование осадков.

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl.$$

Полное ионное уравнение:

$$Ba^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+ + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-.$$

Сокращенное ионное уравнение:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow.$$

б) Образование газов:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O,$$

или

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O.$$

$$NH_4NO_3 + KOH \xrightarrow{t^\circ} KNO_3 + NH_3\uparrow + H_2O,$$

или

$$NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{t^\circ} NH_3\uparrow + H_2O.$$

в) Образование слабых электролитов (воды, слабых кислот и оснований, комплексных соединений).

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O,$$

или

$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

$$2KF + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HF,$$

или

$$F^- + H^+ = HF.$$

(Аналогичная реакция с KCl в водном растворе не идет, поскольку HCl — сильная кислота и не является слабым электролитом.)

$$AgNO_3 + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]NO_3,$$

или

$$Ag^+ + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+.$$

Во всех этих примерах реакции идут с образованием веществ с меньшей концентрацией ионов в растворе.

В некоторых случаях возможна химическая реакция в растворе между солью и водой. Взаимодействие солей с водой, в результате которого образуются кислота (кислая соль) или основание (основная соль), называют *гидролизом*.

Рассмотрим процессы, протекающие в водных растворах солей следующих типов.

1. Если соль образована сильным основанием и слабой кислотой (например, CH_3COONa), то в водном растворе она диссоциирует:

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$

и остаток слабой кислоты стремится забрать протон у воды:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-.$$

В молекулярном виде это уравнение гидролиза выглядит так:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH.$$

При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, например:

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaHS + NaOH$$

$$(S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-),$$

$$NaHS + H_2O \rightleftharpoons H_2S + NaOH$$

$$(HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-).$$

Гидролиз по второй ступени протекает в значительно более слабой степени, чем по первой.

Таким образом, при растворении в воде соли сильного основания и слабой кислоты раствор приобретает щелочную реакцию вследствие гидролиза. Чем меньше константа диссоциации кислоты, тем сильнее равновесие гидролиза соли этой кислоты смещено вправо.

2. Соли слабого основания и сильной кислоты (например, $FeCl_2$). В растворе эти соли диссоциируют:

$$FeCl_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2Cl^-.$$

Остаток слабого основания Fe^{2+} стремится отнять у воды ионы OH^-. Процесс может происходить в две стадии:

$$FeCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)Cl + HCl$$

$$(Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^+ + H^+),$$

$$Fe(OH)Cl + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + HCl$$

$$(Fe(OH)^+ + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + H^+).$$

Гидролиз по второй ступени протекает в значительно более слабой степени, чем по первой.

В результате гидролиза солей слабого основания и сильной кислоты раствор приобретает кислую реакцию. Чем меньше константа диссоциации основания, тем сильнее равновесие гидролиза соли этого основания смещено вправо.

3. Соли слабого основания и слабой кислоты, например Al_2S_3. При растворении в воде эти соли, как правило, гидролизуются полностью с образованием слабой кислоты и слабого основания:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Реакция среды в растворах подобных солей зависит от относительной силы кислоты и основания.

4. Соли сильного основания и сильной кислоты (например, NaCl) не гидролизуются, и растворы этих солей имеют нейтральную реакцию.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 6], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 6], [Третьяков, § 24, 25], [Фримантл, т. 1, гл. 8], [Бабков, 1998, гл. 7.1], [Еремина, 1998, § 5.2—5.3].

§ 9.1. Типовые задачи с решениями

Задача 9-1. Завершите приведенные ниже ионные уравнения:

а) ион водорода + гидроксид-ион ⟶

б) карбонат-ион + ион водорода ⟶

в) ион серебра + гидроксид-ион ⟶

Приведите по одному уравнению в молекулярной форме, соответствующему этому ионному уравнению.

Р е ш е н и е. а) Ионы H^+ и OH^- реагируют с образованием воды. Эту реакцию называют реакцией нейтрализации. Ионы H^+ образуются при диссоциации сильных кислот, а ионы OH^- — при диссоциации сильных оснований:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

б) При реакции карбонат-ионов с ионами водорода возможно образование гидрокарбонат-ионов:

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$$

или неустойчивой угольной кислоты, которая распадается на оксид углерода (IV) и воду:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2CO_3 \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O.$$

Первая реакция протекает при недостатке ионов H^+, вторая — при их избытке.

Уравнения реакций в молекулярной форме:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl,$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O.$$

в) Ион серебра с гидроксид-ионом образуют гидроксид серебра, который неустойчив и распадается на оксид серебра и воду:

$$2Ag^+ + 2OH^- = Ag_2O\downarrow + H_2O.$$

Ионы Ag^+ образуются при диссоциации растворимых солей серебра, а ионы OH^- — при диссоциации сильных оснований:

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O\downarrow + H_2O + 2KNO_3.$$

Задача 9-2. Приведите пример вещества, которое может реагировать в водном растворе с каждым из перечисленных веществ: HI, NaOH, $AgNO_3$. Напишите уравнения реакций.

Р е ш е н и е. Один из способов рассуждения при решении этой задачи может быть следующим. Известно, что со щелочами в водном растворе реагируют соли аммония:

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O.$$

Анион в соли аммония надо подобрать таким образом, чтобы он реагировал с ионами H^+ (из HI) и Ag^+ (из $AgNO_3$). Этому условию удовлетворяет карбонат-ион CO_3^{2-}. С ионами H^+ он реагирует с образованием слабой неустойчивой кислоты H_2CO_3:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O,$$

а с ионами Ag^+ — с образованием осадка Ag_2CO_3:

$$CO_3^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2CO_3\downarrow.$$

Таким образом, искомое вещество — карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$.

Уравнения реакций:

$$(NH_4)_2CO_3 + 2NaOH = Na_2CO_3 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O,$$

$$(NH_4)_2CO_3 + 2HI = 2NH_4I + CO_2\uparrow + H_2O,$$

$$(NH_4)_2CO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2CO_3\downarrow + 2NH_4NO_3.$$

О т в е т. $(NH_4)_2CO_3$.

Задача 9-3. Как одним реагентом различить водные растворы HBr, NaF, KOH, $AlCl_3$? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их признаки.

Р е ш е н и е. Удобный реактив для распознавания различных солей — нитрат серебра, который с различными ионами образует осадки разного цвета.

$$HBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow + HNO_3,$$

$$NaF + AgNO_3 \not\rightarrow,$$

$$2KOH + 2AgNO_3 = Ag_2O\downarrow + H_2O + 2KNO_3,$$

$$AlCl_3 + 3AgNO_3 = 3AgCl\downarrow + Al(NO_3)_3.$$

AgBr — желтоватый осадок, Ag_2O — черно-бурый, AgCl — белый. С фторидом натрия реакция не идет, поскольку фторид серебра растворим в воде.

О т в е т. $AgNO_3$.

Задача 9-4. Как можно доказать наличие примеси сульфида аммония в растворе сульфата натрия?

Р е ш е н и е. Необходимо доказать наличие в растворе ионов, образующих сульфид аммония, — NH_4^+ и S^{2-}.

Качественная реакция на ион аммония — выделение газа при реакции со щелочью при нагревании:

$$(NH_4)_2S + 2KOH = K_2S + 2NH_3\uparrow + 2H_2O.$$

Качественная реакция на ион S^{2-} — выделение черного осадка PbS при реакции с $Pb(NO_3)_2$ в данном случае не годится, поскольку в присутствии сульфата натрия образуется большое количество другого осадка — $PbSO_4$. Поэтому для доказательства присутствия ионов S^{2-} можно использовать другую реакцию, а именно — выделение дурно пахнущего газа при действии на сульфиды сильных кислот:

$$(NH_4)_2S + 2HCl = H_2S\uparrow + 2NH_4Cl.$$

О т в е т. Реакции с KOH и HCl.

Задача 9-5. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $BaCO_3 + H_2O$;

2) $BaCO_3 + NaCl$;

3) $BaCO_3 + CaCO_3 + H_2O$?

Р е ш е н и е. 1) Карбонат бария образуется при пропускании углекислого газа через раствор гидроксида бария:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3\downarrow + H_2O.$$

2) Это типичная обменная реакция между двумя солями, в результате которой одна из образующихся солей выпадает в осадок:

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NaCl.$$

3) Данная реакция может протекать при нейтрализации кислой соли одного из металлов (бария или кальция) гидроксидом другого металла:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + CaCO_3\downarrow + 2H_2O.$$

О т в е т. 1) $Ba(OH)_2 + CO_2$; 2) $BaCl_2 + Na_2CO_3$; 3) $Ca(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2$.

Задача 9-6. Смешали между собой 1 л 0,25 М раствора $BaCl_2$ и 1 л 0,5 М раствора Na_2SO_4. Считая, что $BaSO_4$ практически нерастворим в воде, рассчитайте концентрации всех ионов, оставшихся в растворе после образования осадка (объемом осадка пренебречь).

Р е ш е н и е. При смешивании растворов протекает обменная реакция

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl,$$

или в сокращенном ионном виде:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow.$$

Исходные количества ионов: $\nu(Ba^{2+}) = c \cdot V = 0{,}25$ моль, $\nu(Cl^-) = 2\nu(Ba^{2+}) = 0{,}5$ моль, $\nu(SO_4^{2-}) = 0{,}5$ моль, $\nu(Na^+) = 2\nu(SO_4^{2-}) = 1{,}0$ моль. В обменной реакции Ba^{2+} находится в недостатке, поэтому в реакцию вступило по 0,25 моль ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-}. Объем полученного раствора — 2 л.

Молярные концентрации ионов: $c(Cl^-) = \nu/V = 0{,}5/2 = 0{,}25$ моль/л, $c(SO_4^{2-}) = (0{,}5 - 0{,}25)/2 = 0{,}125$ моль/л, $c(Na^+) = 1{,}0/2 = 0{,}5$ моль/л.

Ответ. 0,25 моль/л Cl^-, 0,125 моль/л SO_4^{2-}, 0,5 моль/л Na^+.

Задача 9-7. Рассчитайте pH следующих водных растворов: а) 0,1 М HCl; б) 0,1 М NaOH.

Решение. а) HCl — сильная кислота, практически полностью диссоциирующая по уравнению:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-.$$

Из этого уравнения следует, что $[H^+] = 0{,}1$ моль/л, $pH = -\lg 0{,}1 = 1$.

б) NaOH — сильное основание, практически полностью диссоциирующее по уравнению:

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-.$$

Из этого уравнения следует, что $[OH^-] = 0{,}1$ моль/л. Концентрацию ионов водорода можно найти, воспользовавшись ионным произведением воды:

$$[H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/0{,}1 = 10^{-13} \text{ моль/л},$$

$$pH = -\lg 10^{-13} = 13.$$

Ответ. а) pH = 1; б) pH = 13.

Задача 9-8. Рассчитайте значение концентрации ионов водорода в растворе аммиака с концентрацией 1,5 моль/л. Константа диссоциации гидроксида аммония равна $1{,}7 \cdot 10^{-5}$.

Решение. В водном растворе аммиака устанавливается равновесие:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-.$$

Константа этого равновесия равна:

$$K = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$$

(концентрация воды практически не изменяется в результате этой реакции и не входит в константу равновесия).

Пусть равновесная концентрация $[OH^-] = x$ моль/л, тогда $[NH_4^+] = x$, $[NH_3] = 1{,}5 - x$. Подставляя эти значения в выражение для константы равновесия и решая квадратное уравнение, находим: $x = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$. Концентрацию ионов водорода можно найти через ионное произведение воды:

$$[H^+] = K_w/[OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}/5{,}0 \cdot 10^{-3} = 2{,}0 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}.$$

Ответ. $[H^+] = 2{,}0 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Задача 9-9. Смешали по 250 мл растворов фторида натрия (концентрация 0,2 моль/л) и нитрата лития (концентрация 0,3 моль/л). Определите массу образовавшегося осадка. Произведение растворимости фторида лития ПР(LiF) = $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль^2/л^2.

Решение. $Li^+ + F^- = LiF\downarrow$.

Исходные количества ионов: $\nu(Li^+) = c \cdot V = 0{,}3 \cdot 0{,}25 = 0{,}075$ моль, $\nu(F^-) = c \cdot V = 0{,}2 \cdot 0{,}25 = 0{,}05$ моль. Объем раствора после смешивания равен 0,5 л.

Пусть выпало x моль осадка LiF, тогда произведение концентраций ионов в растворе равно: $ПР = [Li^+][F^-] = [(0{,}05 - x)/0{,}5] \times [(0{,}075 - x)/0{,}5] = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$, откуда $x = 0{,}039$. Масса выпавшего осадка равна: $m(LiF) = 0{,}039 \cdot 26 = 1{,}0$ г.

Ответ. 1,0 г LiF.

§ 9.2. Задачи и упражнения

9-1. Какие из нижеприведенных реакций идут практически до конца (укажите необходимые для этого условия):

а) соляная кислота + нитрат серебра;

б) серная кислота + хлорид натрия;

в) сульфат натрия + гидроксид бария;

г) азотная кислота + гидроксид калия;

д) хлорид калия + азотная кислота;

е) хлорид натрия + гидроксид калия?

9-2. Могут ли в растворе одновременно находиться следующие пары веществ: а) NaOH и P_2O_5; б) $Ba(OH)_2$ и CO_2; в) KOH и NaOH; г) $NaHSO_4$ и $BaCl_2$; д) HCl и $Al(NO_3)_3$? Ответ поясните.

9-3. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой как хлоридом бария, так и избытком щелочи образуется осадок. Напишите уравнения реакций.

9-4. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой как кислотой, так и щелочью (при нагревании) образуются газообразные вещества. Напишите уравнения реакций.

9-5. Завершите приведенные ниже ионные уравнения. Приведите примеры двух уравнений в молекулярной форме, соответствующих этому ионному уравнению:

а) ион кальция + карбонат-ион ⟶

б) фторид-ион + ион водорода ⟶

в) гидрокарбонат-ион + гидроксид-ион ⟶

9-6. Даны следующие вещества: сульфат железа (II), сульфид железа (II), аммиак, нитрат меди (II), соляная кислота, нитрат серебра, серная кислота. Напишите уравнения всех возможных реакций, протекающих попарно между предложенными веществами в водном растворе.

9-7. Как можно установить в сульфате бария наличие примеси: а) карбоната бария; б) хлорида бария?

9-8. Как можно доказать наличие примеси карбоната аммония в растворе сульфата натрия?

9-9. Напишите три уравнения реакций между растворами гидроксида кальция и фосфорной кислотой.

9-10. Как одним реагентом различить растворы H_2SO_3, HI, Na_2S, KCl? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их признаки.

9-11. Приведите уравнения реакций, в результате которых из раствора будут выделяться: а) два осадка; б) осадок и газ; в) два газа.

9-12. Имеется смесь двух солей. Какие вещества будут вступать в реакции в водном растворе с обеими солями; с одной из них (любой)? Напишите уравнения реакций. Смеси:

а) сульфат натрия и карбонат натрия;

б) сульфид калия и хлорид калия;

в) хлорид бария и хлорид калия;

г) нитрат магния и нитрат бария.

9-13. Из перечисленных ниже веществ укажите то, которое не будет вступать в обменные реакции в водном растворе с остальными. Из числа оставшихся выберите то, которое будет реагировать с двумя другими. Напишите уравнения реакций:

а) нитрат калия, сульфат калия, сульфит калия, хлорид бария;

б) гидроксид калия, хлорид калия, фосфат калия, нитрат магния;

в) углекислый газ, соляная кислота, сульфат калия, гидроксид калия;

г) серная кислота, хлорид калия, гидроксид калия, оксид серы (IV).

9-14. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

а) аммиаком и фосфорной кислотой;

б) оксидом серы (IV) и гидроксидом кальция;

в) аммиаком и оксидом углерода (IV).

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

9-15. Приведите пример вещества, которое может реагировать в водном растворе с каждым из перечисленных веществ:

а) HNO_3, $NaOH$, Cl_2;

б) $Ca(NO_3)_2$, KOH, HCl;

в) CH_3COOH, KOH, $AlCl_3$.

Напишите уравнения реакций.

9-16. В каких случаях процесс гидролиза является обратимым? Приведите примеры.

9-17. Раствор Na_3PO_4 имеет сильнощелочную реакцию, а раствор NaH_2PO_4 — слабокислую. Дайте объяснение этим фактам.

9-18. Водные растворы каких из нижеперечисленных веществ будут вызывать изменения окраски индикатора: бромид натрия, цианид натрия, нитрат цезия, фосфат калия, перхлорат калия, дигидрофосфат натрия, бромид железа (III), ацетат натрия, бромид аммония, ацетат алюминия? Напишите сокращенные ионные уравнения процессов, протекающих при взаимодействии указанных солей с водой.

9-19. С помощью какого одного реактива можно различить растворы нитрата калия, сульфата цинка и сульфида калия? Напишите уравнения реакций.

***9-20.** Запишите окончания уравнений следующих реакций гидролиза и расставьте коэффициенты:

1) $Al_2(SO_4)_3 + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow$

2) $Cr_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2S + H_2O \longrightarrow$

3) $AlCl_3 + (NH_4)_2S + H_2O \longrightarrow$

4) $AlCl_3 + CH_3COONa + H_2O \longrightarrow Al(OH)(CH_3COO)_2 + \ldots$

5) $CuSO_4 + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow [Cu(OH)]_2CO_3 + \ldots$

6) $Na_2SiO_3 + NH_4Cl + H_2O \longrightarrow$

7) $Al_4C_3 + H_2O \longrightarrow$

8) $ZnSO_4 + K_2CO_3 + H_2O \longrightarrow [Zn(OH)]_2CO_3 + \ldots$

9-21. В трех пробирках находятся растворы соды, сульфата алюминия и сульфат меди (II). Как распознать эти растворы, не используя других реактивов?

9-22. Имеются хлорид аммония, карбонат калия, карбонат кальция и гидросульфат калия. Как, не используя других реактивов, кроме воды, идентифицировать эти вещества? Напишите уравнения реакций.

***9-23.** В пяти пробирках находятся водные растворы сульфата натрия, ацетата свинца (II), сульфида калия, хлорида алюминия, нитрата бария. Как, не используя никаких реактивов, распознать, где какой раствор находится?

***9-24.** Имеется пять пробирок, содержащих растворы хлороводорода, бромида кальция, нитрата серебра, карбоната цезия и гидроксида натрия. Как, не пользуясь другими реактивами, установить, в какой пробирке находится каждое вещество?

9-25. Какие два вещества вступили в реакцию, если при этом образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $Mg(H_2PO_4)_2$;

2) $CaSO_3 + KOH + H_2O$;

3) $HF + Na_2SO_4$;

4) $NaHCO_3 + NaBr$?

Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

***9-26.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $NaH_2PO_4 + H_2O$;

2) $BaHPO_4 + NH_3 + H_2O$;

3) $CaCO_3 + Na_2CO_3 + H_2O$;

4) $Cr(OH)_3 + KBr + SO_2$;

5) $Cu_2S + NH_4Br + NH_3$;

6) $AgI + NH_4I + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

9-27. Смешали между собой 1 л 0,5 М раствора $BaCl_2$ и 1 л 0,2 М раствора K_2CrO_4. Считая, что $BaCrO_4$ практически нерастворим в воде, рассчитайте концентрации всех ионов, оставшихся в растворе после образования осадка (объемом осадка пренебречь).

9-28. Смешали между собой 0,5 л 0,5 М раствора $MgCl_2$ и 0,5 л 0,2 М раствора K_3PO_4. Считая, что $Mg_3(PO_4)_2$ практически нерастворим в воде, рассчитайте концентрации всех ионов, оставшихся в растворе после образования осадка (объемом осадка пренебречь).

9-29. Имеется раствор, содержащий одновременно серную и азотную кислоты. Определите массовую долю каждой из кислот в растворе, если при нейтрализации 10 г этого раствора расходуется 12,5 мл 19%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл), а при добавлении к 10 г такого же раствора избытка хлорида бария образуется 2,33 г осадка.

9-30. Смешали 115 г раствора гидросульфата аммония с массовой долей 10% и 50 г раствора аммиака с массовой долей 5%. Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

9-31. Газ, полученный при сжигании 5,6 л (н. у.) смеси этана и пропана, плотность которой по водороду равна 19,9, пропустили через 20%-ный раствор гидроксида натрия массой 160 г. Определите массы солей в образовавшемся растворе.

9-32. Фосфор, количественно выделенный из 46,5 г фосфата кальция, окислен в атмосфере кислорода, полученный препарат растворен в 400 мл 2 М раствора гидроксида натрия. Какие соли и в каких количествах содержатся в полученном растворе?

***9-33.** К 40 мл раствора карбоната натрия с концентрацией 2 моль/л и плотностью 1,08 г/мл медленно добавлено 23,1 мл 16%-ного раствора сульфата магния с плотностью 1,30 г/мл. Выпавший осадок отфильтрован. Вычислите массовые доли соединений, содержащихся в полученном фильтрате.

***9-34.** Смесь двух гидроксидов хрома общей массой 4,53 г растворили в избытке соляной кислоты. К полученному раствору добавили избыток щелочи и получили осадок массой 3,62 г. Через фильтрат пропускали углекислый газ до прекращения выпадения осадка. Найдите массу второго осадка. Напишите уравнения реакций (все опыты проводились в инертной атмосфере).

***9-35.** Смесь двух сульфидов хрома общей массой 1,84 г растворили в избытке соляной кислоты. К полученному раствору добавили избыток щелочи и получили осадок массой 0,86 г. Через фильтрат пропускали углекислый газ до прекращения выпадения осадка. Найдите массу второго осадка. Напишите уравнения реакций (все опыты проводились в инертной атмосфере).

9-36. Что называется степенью электролитической диссоциации? Как она зависит от концентрации раствора?

9-37. Изменится ли электрическая проводимость воды при пропускании через нее: а) азота; б) оксида азота (II); в) оксида азота (IV)?

9-38. Жидкий аммиак практически не проводит электрического тока. Будет ли меняться электрическая проводимость аммиака при добавлении небольших количеств: а) твердого оксида углерода (IV); б) жидкого сероводорода?

9-39. Изменится ли степень диссоциации сероводородной кислоты, если к ней добавить соляную кислоту?

9-40. Вычислите молярную концентрацию гидроксид-ионов в растворе соляной кислоты с pH = 4,0.

9-41. Водный раствор HF содержит 2,0 г кислоты в 1 л раствора. Степень диссоциации кислоты равна 8%. Чему равна константа диссоциации HF?

9-42. Константа диссоциации хлорноватистой кислоты при 25 °С равна $2{,}8 \cdot 10^{-8}$. Рассчитайте степень диссоциации кислоты в 0,01 М растворе.

9-43. Степень диссоциации гидроксида алюминия в 0,1 М растворе равна $1{,}3 \cdot 10^{-2}$. Рассчитайте константу диссоциации $Al(OH)_3$ по первой ступени.

***9-44.** Рассчитайте значение концентрации ионов водорода в растворе гидроксида лития с концентрацией 1,5 моль/л. Константа диссоциации гидроксида лития равна 0,44.

***9-45.** Свежеприготовленный раствор, содержащий 2,665 г гидрата хлорида хрома (III) состава $CrCl_3H_{12}O_6$ при действии избытка раствора нитрата серебра сразу образует 2,87 г осадка. Объясните данное явление, приведите координационную формулу гидрата.

9-46. Произведение растворимости $PbCl_2$ при 20 °С равно $2{,}0 \cdot 10^{-5}$. Вычислите молярную концентрацию $PbCl_2$ в насыщенном растворе при этой температуре.

9-47. Смешали по 250 мл растворов хлорида бария (концентрация 0,004 моль/л) и сульфита аммония (концентрация 0,004 моль/л). Определите массу образовавшегося осадка. Произведение растворимости сульфита бария $ПР(BaSO_3) = 8{,}0 \cdot 10^{-8}$.

***9-48.** Смешали по 250 мл растворов гидроксида цезия (концентрация 0,4 моль/л) и перхлората калия (концентрация 0,6 моль/л). Определите массу образовавшегося осадка. Произведение растворимости перхлората цезия $ПР(CsClO_4) = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$.

***9-49.** Произведение растворимости вещества AB_3 в 300 раз меньше произведения растворимости вещества CD. Можно ли утверждать, что первое вещество хуже растворимо в воде, чем второе? Ответ мотивируйте и укажите границы его применимости.

***9-50.** pH 0,23%-ного раствора слабой одноосновной кислоты равно 2,536. Определите формулу кислоты, если известно, что константа диссоциации кислоты равна $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$, а плотность раствора равна 1 г/мл. Диссоциацией воды пренебречь.

9-51. Степень диссоциации бензойной и *орто*-нитробензойной кислот в растворе с концентрацией 0,1 моль/л равна соответственно 2,5% и 22,9%. Вычислите концентрацию ионов водорода в каждом из растворов. Найдите отношение констант диссоциации этих кислот.

***9-52.** Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода в 0,1 М растворе азотистой кислоты (константа диссоциации $K_a = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$), если к 1 л этого раствора добавить 0,1 моль нитрита натрия? Считать, что соль полностью продиссоциирована.

ГЛАВА 10

Окислительно-восстановительные реакции

Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называют *окислительно-восстановительными* (ОВР). ОВР включают два процесса (две полуреакции): окисление и восстановление.

Окисление — это процесс отдачи электронов атомом или ионом, например:

$Zn^0 - 2e^- = Zn^{+2}$,

$Cl^- - e^- = Cl^0$,

$Fe^{+2} - e^- = Fe^{+3}$.

Восстановление — это процесс присоединения электронов атомом или ионом, например:

$S^0 + 2e^- = S^{-2}$,

$Mn^{+7} + 5e^- = Mn^{+2}$,

$Al^{+3} + 3e^- = Al^0$.

Окислитель **— атом или ион, принимающий электроны.**

Восстановитель **— атом или ион, отдающий электроны.**

Окислитель	Восстановитель
$+ne^-$	$-ne^-$
Понижает степень окисления	Повышает степень окисления
Восстанавливается	Окисляется

Важнейшие окислители: *сильные* — F_2, O_2, O_3, H_2O_2, Cl_2 (особенно в водном растворе), HClO, $HClO_3$, H_2SO_4 (только концентрированная), HNO_3 (любой концентрации), царская водка (смесь концентрированных HNO_3 и HCl), HNO_2, NO_2, $KMnO_4$ (особенно в кислом растворе), MnO_2, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3, PbO_2 и др.; *слабые* — I_2, бромная вода ($Br_2 + H_2O$), SO_2, Fe^{3+} и др.

Важнейшие восстановители: *сильные* — щелочные и щелочноземельные металлы Mg, Al, H_2 (особенно в момент выделения), HI и иодиды, HBr и бромиды, H_2S и сульфиды, NH_3, PH_3, H_3PO_3, C, CO, Fe^{2+}, Cr^{2+} и др.; *слабые* — малоактивные металлы (Pb, Cu, Ag, Hg), HCl и хлориды, SO_2, HNO_2 и др.

Различают следующие типы ОВР: 1) межмолекулярные реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в составе разных молекул; 2) внутримолекулярные реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в составе одной молекулы; 3) реакции диспропорционирования, в которых атомы одного элемента одновременно повышают и понижают степень окисления.

Для составления уравнений ОВР, т. е. определения продуктов реакции и нахождения стехиометрических коэффициентов, используют следующий алгоритм:

1) определяют окислитель и восстановитель. При этом удобно пользоваться списком типичных окислителей и восстановителей;

2) определяют, какие степени окисления приобретают окислитель и восстановитель после реакции. Чем более сильный окислитель участвует в реакции, тем выше поднимается степень окисления восстановителя. Например, H_2S под действием слабых окислителей превращается в S ($S^{-2} \longrightarrow S^0$), а под действием сильных окислителей — в H_2SO_4: ($S^{-2} \longrightarrow S^{+6}$).

Аналогично, чем более сильный восстановитель реагирует с окислителем, тем сильнее понижается степень окисления окислителя. Например, H_2SO_4 под действием слабых восстановителей превращает-

ся в SO_2 ($S^{+6} \longrightarrow S^{+4}$), а под действием сильных восстановителей — в H_2S ($S^{+6} \longrightarrow S^{-2}$);

3) определяют, в виде каких соединений существуют окисленные и восстановленные элементы в данной среде (кислой, щелочной или нейтральной). Например, Fe^{+3} в кислой среде существует в виде соли Fe (III), а в щелочной среде — в виде $Fe(OH)_3$;

4) находят коэффициенты в уравнении ОВР методами электронного или электронно-ионного баланса (см. задачи 10.2—10.5).

В методе *электронного баланса* рассматривают полуреакции окисления и восстановления с участием атомов, находящихся в определенных степенях окисления. В методе *электронно-ионного баланса* (методе полуреакций) рассматривают переход электронов от одних атомов или ионов к другим с учетом характера среды. При составлении уравнений процессов окисления и восстановления вещества записывают в том виде, в каком они действительно находятся в растворе. Сильные электролиты записывают в виде ионов, слабые электролиты или нерастворимые вещества — в молекулярной форме. Для уравнивания числа атомов водорода и кислорода используют молекулы H_2O и ионы H^+ (в кислой среде) или OH^- (в щелочной среде).

Метод полуреакций имеет два преимущества по сравнению с методом электронного баланса: во-первых, не надо определять степени окисления элементов, поскольку расчет числа электронов проводится по закону сохранения заряда; во-вторых, автоматически находятся все коэффициенты в сокращенном ионном уравнении ОВР. Метод полуреакций применим только к ОВР в растворах.

Приведем некоторые важнейшие полуреакции с участием наиболее типичных окислителей:

1) а) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ (кислая среда);

б) $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$ (нейтральная среда);

в) $MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$ (щелочная среда).

2) а) $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow SO_2 + 2H_2O$ (реакция со слабым восстановителем);

б) $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \longrightarrow H_2S + 4H_2O$ (реакция с очень сильным восстановителем).

3) а) $NO_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$ (конц. кислота со слабым восстановителем);

б) $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$ (конц. кислота с сильным восстановителем);

в) $NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ (разб. кислота с сильным восстановителем);

4) а) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (кислая среда);

б) $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \longrightarrow [Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-$ (щелочная среда).

Эти примеры демонстрируют зависимость продуктов окислительно-восстановительных реакций от характера среды и силы окислителей и восстановителей.

Для количественной характеристики силы окислителей и восстановителей используют стандартные электродные потенциалы. Любую полуреакцию окисления и восстановления можно записать в стандартном виде:

$$Ox + ne^- \longrightarrow R,$$

где Ox — окислитель, R — продукт его восстановления.

Каждая такая полуреакция характеризуется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом E^0 (размерность — вольт, В). *Чем больше E^0, тем сильнее* Ox *как окислитель и тем слабее* R *как восстановитель, и наоборот*. За точку отсчета потенциалов принята полуреакция

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2,$$

для которой $E^0 = 0$.

Для полуреакций

$$Me^{n+} + ne^- \longrightarrow Me^0$$

E^0 называют стандартным электродным потенциалом. По значению этого потенциала металлы принято располагать в *ряд стандартных электродных потенциалов* (ряд напряжений металлов):

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе.

2. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее него.

3. Металлы, находящиеся в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

Некоторые ОВР могут протекать только под действием электрического тока. Такие процессы называют *электролизом*. Отличие электролиза от обычных ОВР заключается в том, что полуреакции разделены в пространстве: окисление происходит на положительно заряженном электроде (аноде), восстановление — на отрицательном электроде (катоде).

В водном растворе на катоде могут протекать следующие процессы:

а) Если металл стоит в ряду напряжений правее водорода, то на катоде восстанавливаются ионы металла, например:

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu,$$
$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag.$$

Если в растворе есть несколько катионов, то первым выделяется металл, стоящий в ряду напряжений правее всего.

б) Если металл стоит в ряду напряжений левее алюминия (включительно), то на катоде восстанавливается вода с выделением водорода:

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-.$$

в) Если металл стоит в ряду напряжений правее алюминия, но левее водорода, то на катоде могут одновременно выделяться и металл и водород.

Процессы, протекающие на аноде, определяются материалом анода. На инертном, или нерастворимом, аноде (графит, платина) возможны два процесса:

а) Если ионы кислотного остатка не содержат атомов кислорода, то окисляются именно они, например:

$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2.$$

б) Если ионы кислотного остатка содержат атомы кислорода (SO_4^{2-}, NO_3^-), то окисляется вода с выделением кислорода:

$$2H_2O - 4e^- \longrightarrow O_2 + 4H^+.$$

2) Если анод растворимый (медь, никель), то происходит окисление материала анода и металл переходит в раствор в виде ионов, например:

$$Cu - 2e^- \longrightarrow Cu^{2+}.$$

Для составления уравнений электролиза, протекающих в растворе или расплаве, используют следующий алгоритм:

1) Записывают уравнения диссоциации электролита и определяют катионы и анионы.

2) По приведенным выше правилам определяют, какие процессы происходят на катоде и аноде. Записывают уравнения электродных реакций.

3) Составляют суммарное уравнение электролиза из уравнений электродных реакций подобно тому, как это делается в методе электронно-ионного баланса.

Количества веществ, выделившихся на электродах, определяют по уравнениям электродных реакций. Для этого находят количество вещества электронов с помощью уравнения:

$$\nu(e^-) = I \cdot t/F,$$

где I — сила тока (А), t — продолжительность электролиза (с), $F = 96\,500$ Кл/моль — постоянная Фарадея, равная заряду одного моля электронов.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 7], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 8], [Третьяков, § 26—30], [Фримантл, т. 1, с. 472—479], [Еремина, 1998, § 6], [Бабков, 1998, гл. 7.2].

§ 10.1. Типовые задачи с решениями

Задача 10-1. Определите продукты реакций окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой и щелочной средах.

Р е ш е н и е. В кислой среде $KMnO_4$ восстанавливается до Mn^{2+}, чаще всего — до $MnSO_4$. Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+}, который в сернокислой среде представляет $Fe_2(SO_4)_3$. Схема реакции в кислой среде имеет вид:

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

В щелочной среде $KMnO_4$ восстанавливается до MnO_4^{2-}, т. е. если щелочь КОН, — до K_2MnO_4. Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+}, который

в щелочной среде превращается в нерастворимый гидроксид $Fe(OH)_3$. Сульфат-ион представляет K_2SO_4. Схема реакции в щелочной среде:

$$FeSO_4 + KMnO_4 + KOH \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + K_2MnO_4 + K_2SO_4.$$

В данном случае до нахождения коэффициентов нельзя сказать, где будет H_2O, — в левой или правой частях, так как атомы водорода есть и там, и там.

Задача 10-2. Составьте уравнения реакций окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой и щелочной средах.

Р е ш е н и е. Схемы реакций составлены в задаче 10-1. Для определения коэффициентов воспользуемся методом электронного баланса. В кислой среде

5	$2Fe^{+2} - 2e^- \longrightarrow 2Fe^{+3}$
2	$Mn^{+7} + 5e^- \longrightarrow Mn^{+2}$

$$10Fe^{+2} + 2Mn^{+7} = 10Fe^{+3} + 2Mn^{+2}$$

(в первой полуреакции мы взяли два атома железа, так как одна молекула $Fe_2(SO_4)_3$ в правой части уравнения содержит два атома железа).

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4.$$

Для того чтобы уравнять число атомов S, в левую часть надо добавить 8 молекул H_2SO_4. После этого в правую часть остается добавить 8 молекул H_2O, чтобы уравнять число атомов H и O. Окончательное уравнение в кислой среде имеет вид:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

В щелочной среде

1	$Fe^{+2} - e^- \longrightarrow Fe^{+3}$
1	$Mn^{+7} + e^- \longrightarrow Mn^{+6}$

$$Fe^{+2} + Mn^{+7} = Fe^{+3} + Mn^{+6}.$$

$$FeSO_4 + KMnO_4 \longrightarrow Fe(OH)_3 + K_2MnO_4.$$

Для того чтобы уравнять число атомов S, в правую часть надо добавить одну молекулу K_2SO_4. После этого в левую часть надо добавить три молекулы KOH, чтобы уравнять число атомов K. Одновременно уравняется число атомов H и O, так что H_2O в этой реакции не участвует. Окончательное уравнение в щелочной среде имеет вид:

$$FeSO_4 + KMnO_4 + 3KOH \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + K_2MnO_4 + K_2SO_4.$$

Задача 10-3. Составьте уравнение реакции окисления дисульфида железа (II) концентрированной азотной кислотой. Напишите схемы электронного и электронно-ионного баланса.

Р е ш е н и е. HNO_3 — сильный окислитель, поэтому сера будет окисляться до максимальной степени окисления S^{+6}, а железо — до Fe^{+3}, при этом HNO_3 может восстанавливаться до NO или NO_2. Рассмотрим случай восстановления до NO_2.

$$FeS_2 + HNO_{3(конц)} \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2\uparrow.$$

Где будет находиться H_2O (в левой или правой части), пока неизвестно.

Уравняем данную реакцию методом электронного баланса. Процесс восстановления описывается схемой:

$$N^{+5} + e^- \longrightarrow N^{+4}.$$

В полуреакцию окисления вступают сразу два элемента — Fe и S. Железо в дисульфиде имеет степень окисления +2, а сера −1. Необходимо учесть, что на один атом Fe приходится два атома S:

$$Fe^{+2} - e^- \longrightarrow Fe^{+3},$$

$$2S^- - 14e^- \longrightarrow 2S^{+6}.$$

Вместе железо и сера отдают 15 электронов. Полный баланс имеет вид:

15	$N^{+5} + e^- \longrightarrow N^{+4}$
1	$Fe^{+2} - e^- \longrightarrow Fe^{+3}$
1	$2S^- - 14e^- \longrightarrow 2S^{+6}$

$$Fe^{+2} + 2S^- + 15N^{+5} = Fe^{+3} + 2S^{+6} + 15N^{+4}.$$

15 молекул HNO_3 идут на окисление FeS_2, и еще три молекулы HNO_3 необходимы для образования $Fe(NO_3)_3$:

$$FeS_2 + 18HNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 15NO_2\uparrow.$$

Чтобы уравнять водород и кислород, в правую часть надо добавить семь молекул H_2O:

$$FeS_2 + 18HNO_{3(конц)} = Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 15NO_2\uparrow + 7H_2O.$$

Используем теперь метод электронно-ионного баланса. Рассмотрим полуреакцию окисления. Молекула FeS_2 превращается в ион Fe^{3+} ($Fe(NO_3)_3$ полностью диссоциирует на ионы) и два иона SO_4^{2-} (диссоциация H_2SO_4):

$$FeS_2 \longrightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}.$$

Для того чтобы уравнять кислород, в левую часть добавим восемь молекул H_2O, а в правую — 16 ионов H^+ (среда *кислая*!):

$$FeS_2 + 8H_2O \longrightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+.$$

Заряд левой части равен 0, заряд правой +15, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов:

$$FeS_2 + 8H_2O - 15e^- \longrightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+.$$

Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления нитрат-иона:

$$NO_3^- \longrightarrow NO_2.$$

Необходимо отнять у NO_3^- один атом O. Для этого к левой части добавим два иона H^+ (кислая среда), а к правой — одну молекулу H_2O:

$$NO_3^- + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + H_2O.$$

Для уравнивания заряда к левой части (заряд +1) добавим один электрон:

$$NO_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O.$$

Полный электронно-ионный баланс имеет вид:

15	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$
1	$FeS_2 + 8H_2O - 15e^- \longrightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$

$$FeS_2 + 8H_2O + 15NO_3^- + 30H^+ =$$

$$= Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 15NO_2 + 15H_2O.$$

Сократив обе части на $16H^+$ и $8H_2O$, получим сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:

$$FeS_2 + 15NO_3^- + 14H^+ = Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 15NO_2 + 7H_2O.$$

Добавив в обе части уравнения три иона NO_3^- и четыре иона H^+, находим молекулярное уравнение реакции:

$$FeS_2 + 18HNO_{3(конц)} = Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 15NO_2\uparrow + 7H_2O.$$

Задача 10-4. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $FeCl_3 + KI \longrightarrow$

2) $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

3) $FeS + O_2 \longrightarrow$

Р е ш е н и е. 1) Fe^{+3} — окислитель, восстанавливается до Fe^{+2}; I^- — восстановитель, окисляется до I_2:

$$FeCl_3 + KI \longrightarrow FeCl_2 + I_2\downarrow + KCl.$$

2	$Fe^{+3} + e^- \longrightarrow Fe^{+2}$
1	$2I^- - 2e^- \longrightarrow I_2$

$$2Fe^{+3} + 2I^- = 2Fe^{+2} + I_2.$$

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2\downarrow + 2KCl.$$

2) Mn^{+7} — окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{+2}; O^- — восстановитель, окисляется до O_2:

$$H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow O_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O.$$

2	$Mn^{+7} + 5e^- \longrightarrow Mn^{+2}$
5	$2O^- - 2e^- \longrightarrow O_2$

$$2Mn^{+7} + 10O^- = 2Mn^{+2} + 5O_2.$$

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2\uparrow + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

3) O_2 — окислитель, восстанавливается до O^{-2}; Fe^{+2} и S^{-2} — восстановители, окисляются до Fe^{+3} и S^{+4}:

$$FeS + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2.$$

7	$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{-2}$
4	$Fe^{+2} - e^- \longrightarrow Fe^{+3}$
4	$S^{-2} - 6e^- \longrightarrow S^{+4}$

В этом балансе мы учли, что число атомов S и Fe должно быть одинаковым, как в молекуле FeS.

$$4Fe^{+2} + 4S^{-2} + 7O_2 = 4Fe^{+3} + 4S^{+4} + 14O^{-2}.$$

$$4FeS + 7O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_2.$$

Задача 10-5. Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

2) $KClO_3 + HCl \longrightarrow$

3) $Si + NaOH + H_2O \longrightarrow$

Р е ш е н и е. 1) MnO_4^- — окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+}; SO_3^{2-} — восстановитель, окисляется до SO_4^{2-}:

$$K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

2	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
5	$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5SO_3^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}.$$

$$5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

2) ClO_3^- — окислитель, восстанавливается до Cl^-; Cl^- — восстановитель, окисляется до Cl_2:

$$KClO_3 + HCl \longrightarrow KCl + Cl_2 + H_2O.$$

1	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow Cl^- + 3H_2O$
3	$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2$

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6Cl^- \longrightarrow Cl^- + 3H_2O + 3Cl_2.$$

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O.$$

3) H_2O — окислитель, восстанавливается до H_2; Si — восстановитель, окисляется в щелочной среде до SiO_3^{2-}:

$$Si + NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2\uparrow.$$

2	$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$
1	$Si + 6OH^- - 4e^- \longrightarrow SiO_3^{2-} + 3H_2O$

$$4H_2O + Si + 6OH^- \longrightarrow 2H_2 + 4OH^- + SiO_3^{2-} + 3H_2O.$$

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow.$$

Задача 10-6. Какое вещество может вступить в окислительно-восстановительную реакцию с $FeCl_3$ и в обменную реакцию с $AgNO_3$? Напишите уравнения обеих реакций.

Р е ш е н и е. $FeCl_3$ — слабый окислитель, поэтому он может восстанавливаться только очень сильными восстановителями. Типичные сильные восстановители — H_2S и HI. Оба эти вещества реагируют с $AgNO_3$ с образованием нерастворимых солей серебра.

У р а в н е н и я р е а к ц и й.

1) H_2S:

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S\downarrow + 2HCl$$

(H_2S окисляется только до серы, так как $FeCl_3$ — слабый окислитель);

$$H_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S\downarrow + 2HNO_3.$$

2) HI:

$$2FeCl_3 + 2HI = 2FeCl_2 + I_2 + 2HCl,$$

$$HI + AgNO_3 = AgI\downarrow + HNO_3.$$

О т в е т. H_2S или HI.

Задача 10-7. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:

а) $Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow X + \ldots$

б) $X + KOH \longrightarrow \ldots$

Р е ш е н и е. а) Перманганат калия в кислой среде восстанавливается в соль марганца (II), а сульфит натрия окисляется до сульфата натрия:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$$

$$= 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

б) Из продуктов реакции а) только сульфат марганца (II) (вещество X) реагирует со щелочью в водном растворе:

$$MnSO_4 + 2KOH = Mn(OH)_2\downarrow + K_2SO_4.$$

О т в е т. X — $MnSO_4$.

Задача 10-8. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $\longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$;

2) $\longrightarrow CuSO_4 + NO_2 + H_2O$;

3) $\longrightarrow I_2 + KNO_3 + NO + H_2O$.

Напишите полные уравнения реакций.

Р е ш е н и е. 1) Из наличия в правой части $SO_2 + H_2O$ можно сделать вывод о том, что окислителем была концентрированная серная кислота. Восстановитель — медь:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

или оксид меди (I):

$$Cu_2O + 3H_2SO_4 = 2CuSO_4 + SO_2\uparrow + 3H_2O.$$

2) Выделение NO_2 позволяет сделать вывод о том, что окислитель — концентрированная азотная кислота. Восстановитель — сульфид меди (II):

$$CuS + 8HNO_3 = CuSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O.$$

3) Выделение NO позволяет сделать вывод о том, что окислитель — разбавленная азотная кислота. Восстановитель — иодид калия:

$$6KI + 8HNO_3 = 3I_2 + 6KNO_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Задача 10-9. Обнаружьте и исправьте ошибки в приведенных ниже уравнениях:

1) $CaI_2 + H_2SO_{4(конц)} = CaSO_4 + 2HI$;

2) $3FeCl_2 + 2H_2SO_{4(конц)} = 2FeCl_3 + SO_2 + FeSO_4 + 2H_2O$;

3) $2CrCl_3 + 3Cl_2 + 14KOH = K_2Cr_2O_7 + 12KCl + 7H_2O$.

Р е ш е н и е. 1) HI — сильный восстановитель, поэтому он окисляется концентрированной серной кислотой, которая при этом превращается в H_2S:

$$4CaI_2 + 5H_2SO_{4(конц)} = 4CaSO_4 + 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O.$$

2) Соли Fe^{2+} — сильные восстановители, поэтому $FeSO_4$ не может существовать в среде концентрированной H_2SO_4, которая окисляет его до $Fe_2(SO_4)_3$. Правильное уравнение:

$$2FeCl_2 + 4H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 4HCl\uparrow + 2H_2O.$$

3) В этом примере правильно определены степени окисления элементов в продуктах реакции: $Cr^{+3} \longrightarrow Cr^{+6}$, $Cl^0 \longrightarrow Cl^-$. Ошибка состоит в том, что неправильно определена форма существования Cr^{+6}. В щелочной среде Cr^{+6} существует в виде ионов CrO_4^{2-}. Правильное уравнение:

$$2CrCl_3 + 3Cl_2 + 16KOH = 2K_2CrO_4 + 12KCl + 8H_2O.$$

Задача 10-10. Сернистый газ объемом 10 л (н. у.) пропустили через избыток водного раствора перманганата калия, а затем добавили избыток хлорида бария. Вычислите массу образовавшегося осадка.

Р е ш е н и е. Сернистый газ создает кислую среду, поэтому $KMnO_4$ восстанавливается до Mn^{2+}; SO_2 окисляется до SO_4^{2-}:

$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4.$$

В результате реакции образуются три сильных электролита (H_2SO_4, K_2SO_4, $MnSO_4$), диссоциирующих с образованием сульфат-ионов, причем, согласно уравнению, из 5 моль SO_2 образуется 5 моль SO_4^{2-}. Следовательно, $\nu_{общ}(SO_4^{2-}) = \nu(SO_2) = 10/22{,}4 = 0{,}446$ моль.

Сульфат-ионы реагируют с ионами бария:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow.$$

$\nu(BaSO_4) = \nu_{общ}(SO_4^{2-}) = 0{,}446$ моль. $m(BaSO_4) = \nu \cdot M = 0{,}446 \cdot 233 = 104$ г.

О т в е т. 104 г $BaSO_4$.

Задача 10-11. При пропускании фосфина через сернокислый раствор перманганата калия образовался раствор, в котором массо-

вая доля фосфорной кислоты равна 5,0%. Вычислите массовые доли остальных продуктов реакции в полученном растворе.

Р е ш е н и е. Уравнение реакции окисления фосфина:

$$5PH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 = 5H_3PO_4 + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 12H_2O.$$

Согласно этому уравнению на 5 моль H_3PO_4 (масса $5 \cdot 98 = 490$ г) образуется 4 моль K_2SO_4 (масса $4 \cdot 174 = 696$ г) и 8 моль $MnSO_4$ (масса $8 \cdot 151 = 1208$ г). Поскольку все эти вещества находятся в одном растворе (т. е. масса раствора для них одинакова), то отношение их массовых долей равно отношению масс:

$$\omega(K_2SO_4)/\omega(H_3PO_4) = m(K_2SO_4)/m(H_3PO_4) = 696/490,$$

откуда $\omega(K_2SO_4) = 0{,}050 \cdot 696/490 = 0{,}071$, или 7,1%. Аналогично

$\omega(MnSO_4) = 0{,}050 \cdot 1208/490 = 0{,}123$, или 12,3%.

О т в е т. $\omega(K_2SO_4) = 7{,}1\%$, $\omega(MnSO_4) = 12{,}3\%$.

Задача 10-12. Какую массу хлороводорода можно получить из газов, образовавшихся при пропускании тока силой 5,0 А в течение двух часов через раствор хлорида натрия?

Р е ш е н и е. Запишем схемы электродных процессов:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

Катод (−) $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

Анод (+) $2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2\uparrow$

Суммарное уравнение:

$$2NaCl + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow.$$

Образующиеся газы могут прореагировать, давая хлороводород:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Для того чтобы определить количество вещества газов, образовавшихся при электролизе, необходимо найти количество электронов, прошедших через раствор:

$$\nu(e) = I \cdot t/F = 5 \cdot 7200/96\,500 = 0{,}373 \text{ моль}.$$

Согласно уравнениям катодного и анодного процессов $\nu(H_2) = \nu(Cl_2) = \nu(e)/2 = 0{,}187$ моль. Из одного моля водорода и одного моля

хлора образуются два моля хлороводорода: $\nu(HCl) = 2\nu(H_2) = 0{,}373$ моль, $m(HCl) = \nu \cdot M = 0{,}373 \cdot 36{,}5 = 13{,}6$ г.

Ответ. 13,6 г HCl.

***Задача 10-13.** Электролиз 400 г 8,5%-ного раствора нитрата серебра продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 25 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

Решение. При электролизе водного раствора $AgNO_3$ на катоде происходит восстановление ионов Ag^+, а на аноде — окисление молекул воды:

Катод: $Ag^+ + e^- = Ag$.

Анод: $2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2$.

Суммарное уравнение:

$$4AgNO_3 + 2H_2O = 4Ag\downarrow + 4HNO_3 + O_2\uparrow.$$

Количество вещества $\nu(AgNO_3) = 400 \cdot 0{,}085/170 = 0{,}2$ моль. При полном электролитическом разложении данного количества соли выделяется 0,2 моль Ag массой $0{,}2 \cdot 108 = 21{,}6$ г и 0,05 моль O_2 массой $0{,}05 \cdot 32 = 1{,}6$ г. Общее уменьшение массы раствора за счет серебра и кислорода составит $21{,}6 + 1{,}6 = 23{,}2$ г.

При электролизе образовавшегося раствора азотной кислоты разлагается вода:

$$2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Потеря массы раствора за счет электролиза воды составляет $25 - 23{,}2 = 1{,}8$ г. Количество вещества разложившейся воды равно: $\nu(H_2O) = 1{,}8/18 = 0{,}1$ моль. На электродах выделилось 0,1 моль H_2 массой $0{,}1 \cdot 2 = 0{,}2$ г и $0{,}1/2 = 0{,}05$ моль O_2 массой $0{,}05 \cdot 32 = 1{,}6$ г. Общая масса кислорода, выделившегося на аноде в двух процессах, равна $1{,}6 + 1{,}6 = 3{,}2$ г.

В оставшемся растворе содержится азотная кислота, ее количество вещества $\nu(HNO_3) = \nu(AgNO_3) = 0{,}2$ моль, $m(HNO_3) = 0{,}2 \cdot 63 = 12{,}6$ г. Масса раствора после окончания электролиза равна $400 - 25 = 375$ г. Массовая доля азотной кислоты: $\omega(HNO_3) = 12{,}6/375 = 0{,}0336$, или 3,36%.

Ответ. $\omega(HNO_3) = 3{,}36\%$, на катоде выделилось 21,6 г Ag и 0,2 г H_2, на аноде — 3,2 г O_2.

§ 10.2. Задачи и упражнения

10-1. Приведите формулы шести простых веществ, проявляющих окислительные свойства. Напишите по одному уравнению ОВР с участием этих веществ.

10-2. Приведите формулы шести простых веществ, проявляющих восстановительные свойства. Напишите по одному уравнению ОВР с участием этих веществ.

10-3. Приведите формулы шести сложных веществ, способных проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Напишите по два уравнения ОВР с участием этих веществ.

10-4. Из перечисленных молекул и ионов выберите те, которые: а) могут быть только окислителями; б) только восстановителями; в) проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства: Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu, Cu^{2+}, Cl_2, Cl^-, Mn, MnO_2, MnO_4^-, N_2, NO_3^-, NO_2^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}.

10-5. Приведите пример слабой кислоты, которая является сильным окислителем. Напишите по одному уравнению реакции, характеризующему ее кислотные и окислительные свойства.

10-6. Приведите по одному примеру слабой кислоты и слабого основания, которые являются слабыми окислителями. Напишите по одному уравнению реакции, характеризующему их кислотно-основные и окислительные свойства.

10-7. Приведите по одному примеру слабой кислоты и слабого основания, которые являются сильными восстановителями. Напишите по одному уравнению реакции, характеризующему их кислотно-основные и восстановительные свойства.

10-8. Приведите по одному примеру окислительно-восстановительных реакций соединения и разложения.

10-9. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции между двумя оксидами.

10-10. Приведите примеры двух реакций, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной молекулы.

10-11. Приведите примеры двух реакций с одним и тем же простым веществом, в одной из которых оно реагирует с окислителем, в другой с восстановителем.

10-12. Приведите примеры двух реакций с одним и тем же сложным веществом, в одной из которых оно реагирует с окислителем, в другой с восстановителем.

10-13. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$X + Y + H_2SO_4 \longrightarrow \ldots$

$X + Y + KOH \longrightarrow \ldots$

Определите вещества X и Y. Предложите два разных решения.

10-14. Какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:

1) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow$

2) $Mg + O_2 \longrightarrow$

3) $CaCO_3 \longrightarrow$

4) $NaOH + H_3PO_4 \longrightarrow$

5) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow$

6) $FeS + HCl \longrightarrow$

7) $Na + H_2O \longrightarrow$

8) $Na_2O + H_2O \longrightarrow ?$

10-15. Напишите уравнения химических реакций, которые происходят при:

а) прокаливании нитрата серебра;

б) прокаливании гидрокарбоната калия;

в) взаимодействии сульфида железа (II) с соляной кислотой;

г) взаимодействии сульфида железа (II) с азотной кислотой.

Какие из перечисленных процессов являются окислительно-восстановительными?

10-16. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два элемента-восстановителя входят в состав одного соединения.

***10-17.** Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два элемента-окислителя входят в состав одного соединения.

10-18. Подберите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $Al + Fe_3O_4 \longrightarrow Al_2O_3 + Fe$;

2) $FeS_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$;

3) $Mg + HNO_{3(разб)} \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$;

4) $Al + NaOH + H_2O \longrightarrow Na[Al(OH)_4] + H_2$.

10-19. Используя метод электронного баланса, подберите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $Cu_2S + O_2 \longrightarrow CuO + SO_2$;

2) $P + KClO_3 \longrightarrow P_2O_5 + KCl$;

3) $Fe(OH)_2 + O_3 + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3$;

4) $Ca_3(PO_4)_2 + C + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3 + P + CO$.

10-20. Используя метод электронно-ионного баланса, найдите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $NaOCl + KI + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + NaCl + K_2SO_4 + H_2O$;

2) $Cr_2O_3 + KNO_3 + KOH \longrightarrow K_2CrO_4 + KNO_2 + H_2O$;

3) $Fe(OH)_2 + NO_2 \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + H_2O$;

4) $H_2S + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO + H_2O$;

5) $KI + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow I_2 + S + K_2SO_4 + H_2O$;

6) $NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$;

7) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$.

10-21. Используя метод электронно-ионного баланса, напишите полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $KMnO_4 + HCl \longrightarrow Cl_2 + \ldots$

2) $SO_2 + HNO_3 + H_2O \longrightarrow NO + \ldots$

3) $KClO_3 + HCl \longrightarrow Cl_2 + \ldots$

4) $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow \ldots$

5) $FeSO_4 + H_2SO_4 + HNO_3 \longrightarrow NO + \ldots$

6) $As_2S_3 + HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + NO + \ldots$

10-22. Напишите уравнения следующих реакций:

$Cu + HNO_{3(разб)} \longrightarrow$

$Cu + HNO_{3(конц)} \longrightarrow$

$Mg + HNO_{3(разб)} \longrightarrow$

$Mg + HNO_{3(конц)} \longrightarrow$

Составьте электронные схемы.

10-23. Напишите уравнения следующих реакций:

$Cu + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow$

$Fe + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow$

$Fe + H_2SO_{4(разб)} \longrightarrow$

$Zn + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow$

Составьте электронные схемы.

10-24. Какое вещество может вступить в окислительно-восстановительную реакцию с HNO_2 и в обменную реакцию с $Pb(NO_3)_2$? Напишите уравнения обеих реакций.

10-25. Какое вещество может вступить в окислительно-восстановительную реакцию с H_2S и в обменную реакцию с Na_2SO_3? Напишите уравнения обеих реакций.

10-26. Какое вещество может вступить в окислительно-восстановительную реакцию с хлором и в обменную реакцию с $CuCl_2$? Напишите уравнения обеих реакций.

10-27. Напишите уравнения реакций, в которых элементы IV — VII групп одновременно повышают и понижают степень окисления.

10-28. Приведите примеры реакций, при которых происходит полное восстановление свободного хлора: а) в кислом водном растворе; б) в щелочном водном растворе; в) в газовой фазе.

10-29. Напишите уравнения реакций, описывающих превращение $S^{+4} \longrightarrow S^{+6}$ в кислой и щелочной средах.

10-30. Напишите уравнения реакций, описывающих превращение $Cr^{+2} \longrightarrow Cr^{+3}$ в кислой и щелочной средах.

10-31. Напишите уравнения реакций, описывающих превращение $P^{-3} \longrightarrow P^{+5}$ в кислой и щелочной средах.

***10-32.** Напишите уравнения реакций окисления бромида хрома (III) пероксидом водорода в кислой и щелочной средах.

***10-33.** Напишите уравнения реакций окисления сульфида железа (II) озоном в кислой и щелочной средах.

***10-34.** Напишите уравнения реакций окисления алюминия нитратом калия в кислой и щелочной средах.

10-35. Напишите уравнение реакции между хлоридом железа (II) и нитратом натрия в подкисленном растворе. Какое вещество может реагировать с двумя продуктами этой реакции?

10-36. Напишите уравнение реакции между оксидом железа (II, III) и концентрированной серной кислотой. Какое вещество может реагировать со всеми продуктами этого взаимодействия (кроме воды)?

10-37. Напишите уравнение реакции между сульфатом железа (III) и иодоводородной кислотой. Какое вещество может реагировать со всеми продуктами этого взаимодействия?

10-38. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:

а) $SO_2 + KMnO_4 \longrightarrow X + \ldots$

б) $X + BaCl_2 \longrightarrow \ldots$

Определите неизвестное вещество X.

10-39. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:

а) $Cu + FeCl_3 \longrightarrow X + \ldots$

б) $X + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow \ldots$

Определите неизвестное вещество X.

10-40. Напишите уравнения реакций:

а) $KNO_2 + KI + H_2SO_4 \longrightarrow X + \ldots$

б) $X + P \longrightarrow \ldots$

Определите неизвестное вещество X.

10-41. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:

а) $Fe(NO_3)_2 + HNO_3 \longrightarrow X + \ldots$

б) $X + Fe \longrightarrow \ldots$

Определите неизвестное вещество X.

10-42. Напишите уравнения реакций:

а) $H_2O_2 + KMnO_4$ (кислая среда) $\longrightarrow X + \ldots$

б) $X + Cl_2 + KOH \longrightarrow \ldots$

Определите неизвестное вещество X.

10-43. Напишите уравнения реакций:

а) $NH_3 + CuO \longrightarrow X + \ldots$ (при нагревании)

б) $X + SO_3 \longrightarrow \ldots$

Определите неизвестное вещество X.

10-44. Напишите уравнения реакций:

а) $KClO_3 + P \longrightarrow X + \ldots$ (при нагревании)

б) $X + CaO \longrightarrow \ldots$ (при нагревании)

Определите неизвестное вещество X.

10-45. Напишите уравнения реакций:

а) $HCl_{(конц)} + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow X + Y + \ldots$

б) $X + KOH_{(изб)} \longrightarrow \ldots$

в) $Y + KOH_{(гор.\ р\text{-}р)} \longrightarrow \ldots$

Определите неизвестные вещества X и Y.

10-46. Напишите уравнения реакций:

а) $FeCl_2 + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow X + Y + \ldots$

б) $X + Z \longrightarrow \ldots$

в) $Y + Z \longrightarrow \ldots$

Определите неизвестные вещества X, Y и Z.

***10-47.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам:

1) $FeBr_3 \longrightarrow X \longrightarrow FeSO_4$;

2) $CuSO_4 \longrightarrow X \longrightarrow Cu(NO_3)_2$;

3) $K_2Cr_2O_7 \longrightarrow X \longrightarrow CrCl_3$.

Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция (3 балла).

***10-48.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям:

а) $P^{-3} \longrightarrow Cl^{-1} \longrightarrow N^{-3} \longrightarrow Cu^{+2}$;

б) $Cu^{+1} \longrightarrow S^{+4} \longrightarrow Na^{+1} \longrightarrow Fe^{+3}$;

в) $Fe^{+2} \longrightarrow Mn^{+4} \longrightarrow Br^{-1} \longrightarrow N^{+5}$;

г) $P^{+3} \longrightarrow S^{+4} \longrightarrow Ba^{+2} \longrightarrow C^{+2}$.

10-49. Напишите уравнения следующих реакций:

$CuBr + Cl_2 \longrightarrow$

$CuBr + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow$

$CuBr + HNO_{3(разб)} \longrightarrow$

$CuBr + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

Составьте электронные схемы.

10-50. Напишите уравнения следующих реакций:

$Ca_3P_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow$

$Ca_3P_2 + HNO_{3(разб)} \longrightarrow$

$Ca_3P_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

$Ca_3P_2 + KMnO_4 + H_2O \longrightarrow$

Составьте электронные схемы.

10-51. Напишите уравнения следующих реакций:

$P_2O_3 + KClO_{3(тв)} \longrightarrow$

$P_2O_3 + AgNO_{3(тв)} \longrightarrow$

$PCl_3 + HNO_{3(конц)} \longrightarrow$

$PCl_3 + H_2O_2 \longrightarrow$

Составьте электронные схемы.

10-52. Напишите уравнения следующих реакций:

$H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

$H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow$

$H_2O_2 + HI \longrightarrow$

$H_2O_2 + Fe(OH)_2 \longrightarrow$

10-53. Напишите уравнения следующих реакций:

$KNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow$

$KNO_2 + H_2SO_4 + KI \longrightarrow$

$KNO_2 + H_2SO_4 + KClO_3 \longrightarrow$

$KNO_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow$

10-54. Напишите уравнения следующих реакций:

$FeS_2 + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow$

$FeS_2 + HNO_{3(конц)} \longrightarrow$

$FeS + HNO_{3(разб)} \longrightarrow$

$FeS + KClO_{3(тв)} \longrightarrow$

Составьте электронные схемы.

10-55. Напишите уравнения следующих реакций:

$S + NO_{2(г)} \longrightarrow$

$P + NO_{2(г)} \longrightarrow$

$SO_2 + NO_2 + H_2O \longrightarrow$

$FeI_2 + NO_2 + H_2O \longrightarrow$

10-56. Напишите уравнения следующих реакций:

$Cu_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

$Fe(OH)_2 + KMnO_4 + H_2O \longrightarrow$

$K_2SO_3 + KMnO_4 + KOH \longrightarrow$

$K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

Составьте электронные схемы.

10-57. Напишите уравнения следующих реакций:

$PH_3 + HNO_{3(разб)} \longrightarrow$

$(NH_4)_2S + HNO_{3(разб)} \longrightarrow$

$FeO + HNO_{3(разб)} \longrightarrow$

$FeI_2 + HNO_{3(разб)} \longrightarrow$

Составьте электронные схемы.

10-58. Напишите уравнения следующих реакций:

$PBr_3 + H_2O \longrightarrow$

$PBr_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow$

$PCl_3 + Br_2 + H_2O \longrightarrow$

$PBr_5 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow$

10-59. Составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $Fe(OH)_2 + NaBrO + H_2O \longrightarrow \ldots$

2) $Zn + KClO_3 + KOH + H_2O \longrightarrow \ldots$

3) $KNO_3 + Al + KOH + H_2O \longrightarrow \ldots$

4) $MnO_2 + O_2 + KOH \longrightarrow K_2MnO_4 + \ldots$

5) $KMnO_4 + SO_2 + H_2O \longrightarrow \ldots$

6) $Fe(CrO_2)_{2(тв)} + K_2CO_{3(тв)} + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + K_2CrO_4 + \ldots$

7) $HI + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow \ldots$

8) $FeSO_4 + Br_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \ldots$

9) $Na_3[Cr(OH)_6] + Cl_2 + NaOH \longrightarrow \ldots$

10) $Na_2Cr_2O_7 + NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \ldots$

11) $CrCl_3 + NaClO + NaOH \longrightarrow \ldots$

12) $Fe_2(SO_4)_3 + KI \longrightarrow \ldots$

13) $NaNO_2 + Cl_2 + NaOH \longrightarrow \ldots$

14) $CuO + NH_3 \longrightarrow \ldots$

15) $HNO_2 + H_2S \longrightarrow \ldots$

16) $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow \ldots$

10-60. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

1) фосфином и озоном;
2) сульфатом железа (II) и кислородом воздуха в кислой среде;
3) сульфидом аммония и хлором в водном растворе;
4) иодидом магния и пероксидом водорода в кислой среде;
5) сероводородом и хлоридом железа (III) в подкисленном растворе;
6) сульфатом хрома (III) и бромом в щелочной среде;
7) сульфидом цинка и бромной водой в присутствии избытка щелочи;
8) твердым иодидом натрия и концентрированной серной кислотой;
9) озоном и коллоидным раствором гидроксида железа (II);

10) хлорной водой и коллоидным раствором гидроксида железа (II).

Составьте схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

***10-61.** Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

1) избытком нитрата цинка и оксидом железа (II, III) при нагревании;
2) избытком магния и нитратом серебра при нагревании;
3) хроматом натрия и пероксидом водорода в щелочной среде;
4) хлоридом железа (II) и нитритом натрия в подкисленном растворе;
5) нитратом аммония и избытком магния при нагревании;
6) избытком нитрата меди (II) и цинком при нагревании;
7) избытком нитрата серебра и оксидом железа (II) при нагревании;
8) сульфидом меди (I) и нитратом меди (II) при нагревании.

Составьте схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

***10-62.** Напишите правую часть приведенных ниже химических реакций, приведите схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты:

1) $AuCl_3 + H_2O_2 \longrightarrow$
2) $C_6H_5-C_2H_5 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$
3) $C_6H_5-C_2H_5 + KMnO_4 + H_2O \longrightarrow$

10-63. Даны четыре вещества:

а) $FeSO_4$, Cu, $HNO_{3(\text{разб. р-р})}$ и $Br_{2\ (\text{водн. р-р})}$;

б) $HI_{\ (\text{водн. р-р})}$, $KClO_3$, ZnS и Fe;

в) Ca_3P_2, $HBr_{\ (\text{водн. р-р})}$, H_2SO_4 и $Cl_{2\ (\text{водн. р-р})}$;

г) $CaCO_3$, $C_{\ (\text{графит})}$, HNO_3 и Cu_2O.

Напишите три уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих попарно между указанными веществами.

10-64. Приведите уравнения трех реакций, в ходе которых получаются только железо, азот и вода.

10-65. Приведите уравнения двух реакций (одной обменной и одной окислительно-восстановительной), в результате которых образуются следующие вещества:

а) $PbSO_4 + H_2O$;

б) $BaSO_4 + KCl$;

в) $KNO_3 + HCl$.

10-66. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $Cr_2(SO_4)_3 + SO_2 + H_2O$;

2) $KCl + P_2O_5$;

3) $FeCl_2 + S + HCl$;

4) $Cu(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

10-67. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $I_2 + NO + H_2O$;

2) $K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$;

3) $CuSO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$;

4) $CuSO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + Br_2 + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

***10-68.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $CaBr_2 + HBr$;

2) $Ca(OH)_2 + H_2O$;

3) $Fe(OH)_3$;

4) $C_6H_5—COOK + K_2CO_3 + MnO_2 + KOH + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

***10-69.** Восстановите левую часть уравнений:

$\longrightarrow 2K_2CrO_4 + 9KCl + 5H_2O$;

$\longrightarrow 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$;

$\longrightarrow 5S + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$;

$\longrightarrow NO + FeCl_3 + NaCl + H_2O$;

$\longrightarrow I_2 + 2KNO_3 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$.

10-70. Обнаружьте и исправьте ошибки в приведенных ниже реакциях:

1) $Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2$;

2) $FeS + HNO_3 = Fe(NO_3)_2 + H_2S$;

3) $H_2S + 2KMnO_4 = SO_2 + 2MnO_2 + 2KOH$;

4) $2HI + 2KNO_2 = I_2 + 2NO + 2KOH$.

10-71. Какая масса дихромата калия (в подкисленном растворе) необходима для окисления 14 г железа?

10-72. Чему равна массовая доля хлорида калия в смеси солей, образующихся при пропускании хлора через горячий раствор гидроксида калия?

10-73. При взаимодействии хлорида золота (III) с пероксидом водорода в щелочной среде образовалось 5,91 г золота. Вычислите объем выделившегося при этом газа (н. у.).

10-74. При взаимодействии иодида калия с перманганатом калия в сернокислом растворе образовалось 1,2 г сульфата марганца (II). Вычислите массу вступившего в реакцию иодида калия.

10-75. При взаимодействии свежеосажденного гидроксида железа (II) с водным раствором перманганата калия образовалось 1,74 г оксида марганца (IV). Рассчитайте массу образовавшегося соединения железа (III).

10-76. При окислении хлорида фосфора (III) бромной водой образовалась смесь кислот общей массой 73,9 г. Вычислите массу хлорида фосфора (III), вступившего в реакцию.

10-77. При пропускании оксида серы (IV) через раствор перманганата калия образовался раствор, в котором массовая доля серной кислоты равна 5,0%. Вычислите массовые доли остальных продуктов реакции в полученном растворе.

10-78. При пропускании фосфина через сернокислый раствор дихромата калия образовался раствор, в котором массовая доля фосфорной кислоты равна 2,0%. Вычислите массовые доли остальных продуктов реакции в полученном растворе.

***10-79.** После нагревания 28,44 г перманганата калия образовалось 27,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н. у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл) при нагревании? Какой объем кислоты будет при этом израсходован?

***10-80.** При окислении 0,04 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовалось 6,4 г бензоата калия, 11,04 г K_2CO_3, 20,88 г MnO_2, 2,24 г KOH и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления одного из ближайших гомологов этого вещества кислым раствором перманганата калия.

***10-81.** Газ, полученный при действии избытка концентрированной азотной кислоты на 12,4 г свинца, пропустили через 100 г 12%-ного раствора гидроксида калия, после чего раствор подкисли-

ли. Какая максимальная масса иода может образоваться при добавлении иодида натрия к полученному раствору?

10-82. Назовите пять окислителей, которые могут быть использованы для получения брома из бромоводородной кислоты.

10-83. Назовите пять металлов, которые могут быть использованы для вытеснения серебра из водного раствора $AgNO_3$.

10-84. Какие металлы и в какой последовательности будут вытесняться, если свинцовую пластинку опустить в раствор, содержащий нитраты железа (II), магния, меди (II), ртути (II) и серебра? Напишите уравнения реакций.

***10-85.** Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, установите, какие из следующих реакций, протекающих в водных растворах, являются самопроизвольными при стандартных условиях:

а) $Fe + ZnBr_2 \longrightarrow Zn + FeBr_2$;

б) $Fe + Pb(NO_3)_2 \longrightarrow Pb + Fe(NO_3)_2$;

в) $2NaCl + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2FeSO_4 + Cl_2\uparrow + Na_2SO_4$;

г) $K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O + 2KCl$;

д) $Zn + SnCl_2 \longrightarrow Sn + ZnCl_2$.

10-86. Цинковая пластинка массой 10,00 г опущена в раствор сульфата меди (II). После окончания реакции промытая и высушенная пластинка имеет массу 9,90 г. Объясните изменение массы пластинки и определите массу сульфата меди, находящегося в растворе (M(Cu) = 63,54 г/моль, M(Zn) = 65,38 г/моль).

***10-87.** Кобальтовую пластинку массой 15,9 г опустили в 333,5 г 20%-ного раствора нитрата железа (III). После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля нитрата железа (III) стала равной массовой доле соли кобальта (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

10-88. Приведите по одному примеру солей, для которых электролиз раствора и расплава даст: а) одинаковые, б) разные продукты.

10-89. Напишите уравнения электролиза водного растворов и расплавов (где возможно) следующих веществ: $CuCl_2$; $AgNO_3$; $MgSO_4$; $NaOH$; $CaCl_2$; H_2SO_4.

***10-90.** Сравните, какие продукты будут находиться в растворе в результате электролиза водного раствора нитрата меди (II) с инертными электродами в двух случаях: а) соль полностью подвергнута электролизу и после этого электроды сразу вынуты из раствора;

б) соль полностью подвергнута электролизу, после этого в течение некоторого времени электроды остаются в растворе.

10-91. При электролизе раствора хлорида кальция на катоде выделилось 5,6 г водорода. Какой газ выделился на аноде и какова его масса?

10-92. Определите время, необходимое для осаждения на катоде 6,4 г меди при пропускании постоянного тока силой 5,36 А через водный раствор сульфата меди.

10-93. Через расплавленный оксид алюминия пропускали постоянный ток силой 16 А в течение 3 ч. Вычислите массу алюминия, выделившегося на катоде.

10-94. Водный раствор едкого натра подвергали электролизу током 10 А в течение 268 ч. После окончания электролиза осталось 100 г 24%-ного раствора гидроксида натрия. Найдите первоначальную концентрацию раствора.

10-95. При пропускании постоянного тока силой в 6,4 А в течение 30 мин через расплав хлорида неизвестного металла на катоде выделилось 1,07 г металла. Определите состав соли, которую подвергли электролизу.

***10-96.** Электролиз 400 г 8%-ного раствора сульфата меди (II) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 20,5 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

***10-97.** Электролиз 5%-ного водного раствора сульфата меди (II) продолжали до тех пор, пока массовая доля растворенного вещества не стала равна 7%. На одном графике изобразите зависимость от времени массы всех веществ, выделяющихся на инертных электродах. На другом графике (с тем же масштабом времени) изобразите зависимость массы раствора от времени. Объясните качественные особенности приведенных графиков.

***10-98.** При электролизе водного раствора калиевой соли одноосновной карбоновой кислоты на аноде образовались газ и твердое вещество, содержащее 93,5% углерода. Назовите неизвестную соль и напишите уравнение электролиза.

2

Неорганическая химия

ГЛАВА 11

Общая характеристика неорганических соединений, классификация, номенклатура

Приступая к решению задач по неорганической химии, необходимо прежде всего обратить внимание на *связь и взаимные превращения* между различными *классами* соединений. Поэтому так важна *классификация* химических соединений, под которой понимают *объединение разнообразных соединений в определенные классы, обладающие сходными свойствами* (оксиды, соли и т. д.). Классификация естественным образом связана с проблемой *номенклатуры*, т. е. *системой названий* веществ. Химические свойства веществ проявляются в разнообразных *химических реакциях, которые также классифицируются* по различным признакам. Нужно уметь распознавать основные типы химических реакций: соединения, разложения, обмена, замещения, окислительно-восстановительные, обратимые, необратимые и т. д. Как номенклатура, так и классификация соединений (а также химических реакций) складывались на протяжении столетий, поэтому они не всегда являются логическими и требуют вдумчивого осмысливания.

Напомним, что важнейшим правилом любой номенклатуры является требование, чтобы название вещества имело однозначный смысл. Например, оксид цинка — однозначное название, поскольку цинк образует только один оксид, ZnO. Однако, например, оксид азота — неоднозначное название, поскольку азот образует несколько оксидов: N_2O, NO, NO_2 и др. Поэтому по системе химической номенклатуры, разработанной Международным союзом теоретической

и прикладной химии (ИЮПАК), N_2O называется оксидом азота (I), NO — оксидом азота (II), NO_2 — оксидом азота (IV).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 8], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 9], [Третьяков, § 32—34], [Фримантл, т. 1, гл. 8], [Еремина, Дрофа, 1998, § 7].

§ 11.1. Типовые задачи с решениями

Задача 11-1. Напишите формулы следующих соединений: карбонат кальция, карбид кальция, гидрофосфат магния, гидросульфид натрия, нитрат железа (III), нитрид лития, гидроксикарбонат меди (II), дихромат аммония, бромид бария, гексацианоферрат (II) калия, тетрагидроксиалюминат натрия, декагидрат сульфата натрия.

Р е ш е н и е. Карбонат кальция — $CaCO_3$; карбид кальция — CaC_2; гидрофосфат магния — $MgHPO_4$; гидросульфид натрия — NaHS; нитрат железа (III) — $Fe(NO_3)_3$; нитрид лития — Li_3N; гидроксикарбонат меди (II) — $[Cu(OH)]_2CO_3$; дихромат аммония — $(NH_4)_2Cr_2O_7$; бромид бария — $BaBr_2$; гексацианоферрат (II) калия — $K_4[Fe(CN)_6]$ (*желтая кровяная соль*); тетрагидроксиалюминат натрия — $Na[Al(OH)_4]$; декагидрат сульфата натрия — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (*глауберова соль*).

Задача 11-2. Приведите три примера реакций между оксидом элемента 2-го периода и оксидом элемента 4-го периода.

Р е ш е н и е. Один из оксидов должен быть основ́ным (или амфотерным), а другой — кислотным (или амфотерным). Во 2-м периоде Li_2O — основ́ный оксид, BeO — амфотерный, CO_2 и N_2O_5 — кислотные. В IV периоде K_2O, CaO, FeO — основ́ные оксиды, Cr_2O_3 — амфотерный, As_2O_5, CrO_3, SeO_3 — кислотные оксиды. Уравнения реакций:

$$CO_2 + K_2O = K_2CO_3,$$
$$Li_2O + SeO_3 = Li_2SeO_4,$$
$$N_2O_5 + CaO = Ca(NO_3)_2.$$

Задача 11-3. Приведите примеры образования соли: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

Р е ш е н и е. а) Железо при нагревании с серой образует сульфид железа (II):

$$\mathbf{Fe + S = FeS.}$$

б) Соли вступают друг с другом в обменные реакции в водном растворе, если один из продуктов реакции выпадает в осадок:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3.$$

в) Соли образуются при растворении металлов в кислотах:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow.$$

Задача 11-4. Приведите уравнение реакции, в которой из трех сложных веществ образуется средняя соль.

Р е ш е н и е. Пример — образование карбоната аммония при пропускании избытка аммиака через водный раствор углекислого газа:

$$CO_2 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2CO_3.$$

Задача 11-5. Составьте уравнения в соответствии со схемой:

$$A \xrightarrow[\text{замещения}]{\text{реакция}} B \xrightarrow[\text{соединения}]{\text{реакция}} C \xrightarrow[\text{нейтрализации}]{\text{реакция}} D \xrightarrow[\text{разложения}]{\text{реакция}} E$$

Р е ш е н и е. Ключ к решению — реакция нейтрализации. Вещество C — кислота или основание, тогда B — кислотный или основный оксид или вода. Воду можно получить по реакции замещения между водородом и оксидом металла. Далее, кислоту или основание C надо выбирать так, чтобы образующаяся соль D могла разлагаться при нагревании, например D — это любой нитрат.

Таким образом, возможное решение: A — CuO, B — H_2O, C — HNO_3, D — $NaNO_3$, E — O_2. Уравнения реакций:

$$CuO + H_2 \overset{t}{=} Cu + H_2O,$$
$$H_2O + N_2O_5 = 2HNO_3,$$
$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O,$$
$$2NaNO_3 \overset{t}{=} 2NaNO_2 + O_2.$$

Задача 11-6. Приведите пример реакции гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой. Какова будет кислотность среды (pH раствора) в результате гидролиза такой соли?

Р е ш е н и е. В качестве примера запишем уравнение гидролиза хлорида аммония.

В результате реакции образовался слабый электролит — гидроксид аммония. В ионном виде процесс записывается следующим образом:

$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-.$$

Следовательно, водный раствор NH_4Cl проявляет *кислую* реакцию (pH < 7).

Задача 11-7. Рассчитайте константу гидролиза и степень гидролиза ацетата калия в 0,15 М растворе, если константа диссоциации уксусной кислоты составляет $K_д = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте значение pH этого раствора.

Р е ш е н и е. Количественной характеристикой гидролиза солей является константа гидролиза, которая для ацетата калия

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad (1)$$

запишется в виде

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}. \qquad (2)$$

После замены в выражении (2) значения $[OH^-]$ из уравнения ионного произведения воды его можно переписать в виде

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH]K_{H_2O}}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_д(CH_3COOH)}. \qquad (3)$$

Константа гидролиза позволяет приближенно вычислить степень гидролиза соли α — отношение числа молекул соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул.

Используя выражение (3), легко рассчитать константу гидролиза

$$K_{гидр} = \frac{10^{-14}}{1{,}7 \cdot 10^{-5}} = 5{,}9 \cdot 10^{-10}.$$

Концентрация образовавшейся уксусной кислоты по уравнению (1) равна концентрации ионов OH^-, и каждое из этих значений равно той доле количества соли, которая подверглась гидролизу. Концентрацию ацетат-иона принимаем равной исходной концентрации соли (0,15 моль/л).

В таком случае из уравнения (2) следует, что $K_{гидр} = \frac{[OH^-]^2}{[CH_3COOK]}$, откуда

$$[OH^-] = \sqrt{5{,}9 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}15} = 9{,}4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, столько же молей соли подверглось гидролизу и степень гидролиза составляет

$$\alpha = \frac{9{,}4 \cdot 10^{-6}}{0{,}15} = 6{,}3 \cdot 10^{-5}.$$

И наконец, $[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{9{,}4 \cdot 10^{-6}} = 10^{-10}$, отсюда pH = $= -\lg[H^+] = 10$.

Ответ. $K_{гидр} = 5{,}9 \cdot 10^{-10}$; $\alpha = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$; pH = 10.

§ 11.2. Задачи и упражнения

11-1. На какие два типа можно подразделить все химические вещества?

11-2. На какие две группы подразделяются простые вещества?

11-3. Назовите не менее пяти простых веществ и приведите уравнения реакций получения каждого из веществ.

11-4. На какие основные классы подразделяют сложные вещества?

11-5. К каким классам можно отнести следующие соединения: а) аммиак; б) вода; в) хлороводород; г) углекислый газ; д) хлорид алюминия; е) фторид бора (III); ж) алюминат натрия; з) негашеная известь; и) гашеная известь?

11-6. Какие из перечисленных веществ относятся к простым, а какие к сложным: а) вода; б) цинк; в) мел; г) кислород; д) озон; е) бертолетова соль; ж) фуллерен; з) углекислый газ; и) карбин; к) фосфин; л) алмаз? Приведите формулы перечисленных веществ.

11-7. Можно ли из одного простого вещества получить другое и тоже простое вещество? Приведите не менее трех подобных превращений.

11-8. Приведите уравнение реакции, в результате которой из одного сложного неорганического вещества получается другое сложное вещество с тем же качественным и количественным составом.

11-9. Приведите по три примера: а) солеобразующих и б) несолеобразующих оксидов.

11-10. Приведите примеры оксидов: а) металлов и б) неметаллов, не реагирующих с водой.

11-11. Почему оксид углерода (II) относят к несолеобразующим оксидам, несмотря на то что известна его реакция со щелочью, непосредственно приводящая к образованию соли? Приведите уравнение реакции и укажите условия, при которых возможно ее протекание.

11-12. Приведите по два примера: а) основных, б) кислотных и в) амфотерных оксидов.

11-13. Напишите окислительно-восстановительную реакцию между двумя оксидами.

11-14. Приведите три примера реакций между оксидами элементов 3-го и 4-го периодов.

11-15. Какие из неорганических оснований относят к щелочам?

11-16. Назовите самую характерную реакцию для оснований (и кислот) и приведите соответствующий пример.

11-17. Для качественного обнаружения щелочной среды часто используется индикатор — *фенолфталеин*. Какова будет окраска водного раствора, полученного смешиванием исходных растворов, содержавших по 4 г гидроксида натрия и серной кислоты каждый, при добавлении фенолфталеина?

11-18. Приведите уравнения реакций получения оснований: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

11-19. Напишите уравнение реакции между двумя основаниями.

11-20. Приведите два уравнения реакций, соответствующих схеме:

$$\text{основание} + \text{кислая соль} \longrightarrow \text{средняя соль} + \text{средняя соль}.$$

11-21. Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует гидроксид калия: оксид бария, оксид фосфора (V), нитрат натрия. Напишите уравнения возможных реакций.

11-22. Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует аммиак: нитрат магния, серная кислота, бромоводород. Напишите уравнения протекающих реакций.

11-23. Приведите два уравнения реакций между углекислым газом и гидроксидом кальция, приводящих к образованию разных солей.

11-24. Приведите уравнения реакций взаимодействия растворов щелочей со следующими простыми веществами: а) галогенами; б) серой; в) белым фосфором; г) кремнием; д) алюминием; е) цинком.

11-25. Приведите определения кислот по Аррениусу, по Бренстеду и по Льюису.

11-26. Какие из перечисленных веществ относятся к кислотам и какие — к основаниям: $AlCl_3$, H_2SeO_4, NH_3, H_2S, PH_3, $Al(OH)_3$, $HClO_4$?

11-27. Какие из двух кислот сильнее и почему: а) хлорная и хлористая; б) азотная и азотистая; в) серная и сернистая?

11-28. Приведите уравнение ОВР, по которой можно получить мышьяковую кислоту H_3AsO_4.

11-29. Приведите два уравнения реакций, соответствующих схеме:

$$\text{оксид} + \text{кислота} \longrightarrow \text{оксид} + \text{кислота}.$$

11-30. Приведите формулы *ангидридов* следующих кислот: а) серной; б) хлорной; в) хлорноватой; г) хлористой; д) хлорноватистой; е) дихромовой; ж) ортофосфорной; з) пирофосфорной.

11-31. Напишите уравнение реакции между двумя кислотами.

11-32. К какому типу химического взаимодействия относятся реакции кислот с *индикаторами*, приводящие к изменению окраски раствора?

11-33. Для качественного обнаружения кислот или щелочей (точнее, кислой или щелочной среды) издавна используют такие индикаторы, как *лакмус* и *метилоранж*. Какую окраску приобретают эти индикаторы в кислой и щелочной среде?

11-34. Предскажите окраску лакмуса в растворе, полученном смешиванием исходных растворов, содержащих 5,6 г азотной кислоты и 5,6 г гидроксида калия.

11-35. Предскажите окраску метилоранжа в растворе, полученном смешиванием исходных растворов, содержащих 10,2 г азотной кислоты и 10,2 г гидроксида рубидия.

11-36. Приведите реакцию окисления сероводородной кислоты любым возможным окислителем.

11-37. Приведите ОВР концентрированной азотной кислоты с белым фосфором.

11-38. Приведите по два примера средних, кислых и основных солей.

11-39. Приведите примеры двойной соли, смешанной соли и комплексной соли.

11-40. Напишите формулу гексацианоферрата (III) калия.

11-41. Какой объем аммиака (н. у.) выделится при прокаливании 22,8 г сульфата тетраамминмеди (II)?

11-42. Напишите уравнение реакции между нитратом серебра и гидроксидом калия в водной среде.

11-43. Приведите примеры образования соли: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

11-44. Приведите уравнение реакции, в которой из трех сложных веществ образуется кислая соль.

11-45. Приведите уравнение реакции, в результате которой образуется комплексная соль.

11-46. Приведите примеры образования солей: а) из двух газообразных веществ; б) из двух твердых веществ; в) из твердого и газообразного вещества.

11-47. Назовите соединение $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (тривиальное название — *берлинская лазурь*) по международной номенклатуре.

11-48. Назовите соединение $K_4[Fe(CN)_6]$ (*желтая кровяная соль*) по международной номенклатуре.

***11-49.** Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 28% металла, 24% серы и 48% кислорода по массе.

***11-50.** Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 26,53% металла, 24,49% серы и 48,98% кислорода по массе.

11-51. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: карбонат кальция ⟶ ⟶ оксид кальция ⟶ гидроксид кальция ⟶ карбонат кальция ⟶ ⟶ нитрат кальция.

11-52. Как осуществить нижеследующие превращения? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме: цинк ⟶ ⟶ хлорид цинка ⟶ тетрагидроксицинкат калия ⟶ гидроксид цинка ⟶ нитрат цинка.

11-53. С помощью какого одного реактива можно различить растворы сульфата калия, сульфата цинка и сульфита калия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

11-54. Приведите пример реакции гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой. Какова будет окраска *лакмуса* в результате гидролиза такой соли?

11-55. Имеется пять пробирок, содержащих растворы хлороводорода, хлорида кальция, нитрата серебра, карбоната калия и гидроксида натрия. Как, не пользуясь другими реактивами, установить, в какой пробирке находится каждое вещество?

***11-56.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) ⟶ $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4 + H_2O$;

2) ⟶ $K_2HPO_4 + NH_3 + H_2O$;

3) ⟶ $BaCO_3 + Na_2CO_3 + H_2O$;

4) ⟶ $Al(OH)_3 + KBr + SO_2$;

5) ⟶ $Cu_2S + NH_4Cl + NH_3$;

6) ⟶ $AgI + NH_4I + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

***11-57.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + H_2O$;

2) $KNO_2 + CO_2$;

3) $KCl + P_2O_5$;

4) $FeCl_2 + I_2 + HCl$;

5) $MgO + ZnO + SO_2$;

6) $Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$;

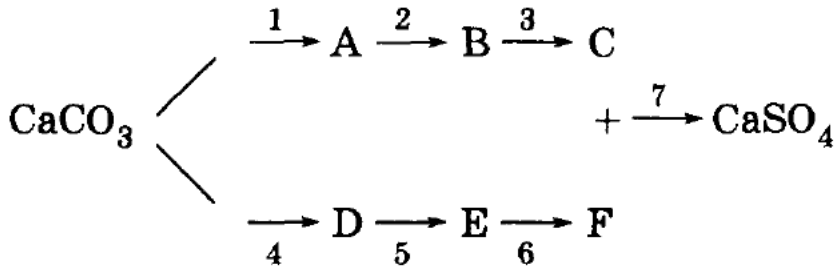
7) $I_2 + NO + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

11-58. Приведите примеры реакций соединения, разложения, обмена и замещения. Во всех приведенных уравнениях должно фигурировать (в правой или левой части) одно и то же, произвольно выбранное вами вещество.

11-59. Приведите пример реакции горения сложного неорганического вещества.

***11-60.** Составьте уравнения в соответствии со схемой:



Реакция 1 — реакция разложения, реакции 2, 5 — соединения, остальные — реакции обмена.

11-61. Приведите по два примера: а) необратимых и б) обратимых химических реакций.

11-62. В каких случаях процесс гидролиза является необратимым? Приведите примеры.

11-63. Водные растворы каких из нижеперечисленных веществ будут вызывать изменения окраски индикатора: хлорид натрия, цианид натрия, нитрат бария, фосфат калия, перхлорат калия, дигидрофосфат натрия, хлорид железа (III), хлорид аммония? Напишите сокращенные ионные уравнения процессов, протекающих при взаимодействии указанных солей с водой.

***11-64.** Рассчитайте степень гидролиза ацетата натрия в 0,01 М растворе и pH раствора (константа диссоциации уксусной кислоты равна $1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

***11-65.** Рассчитайте константу гидролиза бромида аммония, определите степень гидролиза соли в 0,01 М растворе и pH раствора (константа диссоциации NH_4OH равна $1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

***11-66.** Рассчитайте константу гидролиза гипохлорита натрия, определите степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH раствора (константа диссоциации HClO равна $5{,}0 \cdot 10^{-8}$).

ГЛАВА 12

Водород. Вода и пероксид водорода

Водород входит в состав самых разных соединений, с которых начинается изучение химии в школе, таких, например, как вода H_2O, метан CH_4, серная кислота H_2SO_4, аммиак NH_3, этанол C_2H_5OH, уксусная кислота CH_3COOH и т. д. Это не случайно, поскольку *во Вселенной* водород *самый распространенный элемент* — он составляет до 90% Солнца и многих звезд; гигантские планеты Солнечной системы Юпитер и Сатурн в основном состоят из водорода. *Среди элементов*, существующих *на Земле, водород — девятый по распространенности*. Он составляет 0,8% массы Земли и встречается почти в стольких же различных соединениях, как и углерод. *Наиболее важным соединением водорода*, встречающимся в природе, *является вода*. Водород входит также в состав каменного угля, нефти, а также во все животные и растительные организмы.

По сравнению с другими элементами атом водорода имеет наиболее простое строение. Его электронная конфигурация в основном состоянии $1s^1$. Простота электронной структуры атома водорода, однако, не означает, что его физические и химические свойства наиболее просты. Наоборот, они удивительным образом отличаются от свойств всех других элементов. Кроме того, он образует особый ряд соединений, обладающих уникальными свойствами (здесь в первую очередь снова нужно назвать *воду*, а также *пероксид водорода*). Это единственный элемент, по которому названа одна из разновидностей химической связи (см. гл. 3).

Водород, подобно углероду и кислороду, образует миллионы соединений. Подавляющее большинство их принадлежит к числу органических соединений. Химия органических соединений обсуждается далее в главах 21—33. Поэтому в данной главе мы сосредоточим внимание на основных типах неорганических соединений, образованных водородом (гидриды, кислоты, щелочи и др.).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 9], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 10], [Третьяков, § 35—36], [Фримантл, т. 2, гл. 12], [Еремина, 1998, § 8].

§ 12.1. Типовые задачи с решениями

Задача 12-1. Перечислите изотопы водорода. Как эти изотопы распространены в природе, какие из изотопов водорода стабильны?

Р е ш е н и е. Существуют три изотопные формы водорода: протий $^{1}_{1}H$, дейтерий $^{2}_{1}H$ и тритий $^{3}_{1}H$. В природном водороде содержится 99,985% изотопа $^{1}_{1}H$, остальные 0,015% приходятся на долю дейтерия. Тритий представляет собой неустойчивый радиоактивный изотоп и поэтому встречается лишь в виде следов. Он испускает β-частицы и имеет период полураспада 12,26 года.

Задача 12-2. Докажите, что существуют гидриды (общей формулы $ЭH_x$), в которых содержится 12,5% водорода.

Р е ш е н и е. Для решения этой задачи вновь удобно воспользоваться *законом эквивалентов* (см. задачу 10-1 § 1.1). Учитывая условие задачи, запишем:

$$Э_э/Э_H = m_э/m_H; \quad Э_э/1 = 87{,}5/12{,}5; \quad \text{отсюда } Э_э = 7.$$

Предполагая валентность искомого элемента (точнее — его степень окисления) равной единице, находим его относительную атомную массу: $A_r = 1 \cdot 7 = 7$. Элемент с такой атомной массой находим в первой группе периодической системы — литий. Однако, оказывается, что гидрид лития LiH не единственное соединение, в котором содержится 12,5% водорода.

Если мы проанализируем таким же образом возможные элементы II, III и IV групп периодической системы, то убедимся, что условию задачи отвечает гидрид кремния (*силан*) SiH_4, а также *гидразин* N_2H_4 (соединение, как правило, неизвестное учащимся средней школы).

О т в е т: LiH, SiH_4, N_2H_4.

Задача 12-3. Газ, выделившийся при действии 2,0 г цинка на 18,7 мл 14,6%-ной соляной кислоты (плотность раствора 1,07 г/мл), пропустили при нагревании над 4,0 г оксида меди (II). Чему равна масса полученной твердой смеси?

Р е ш е н и е. При действии цинка на соляную кислоту выделяется водород:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow,$$

который при нагревании восстанавливает оксид меди (II) до меди:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Найдем количества веществ в первой реакции: m(р-ра HCl) = = 18,7 · 1,07 = 20,0 г, m(HCl) = 20,0 · 0,146 = 2,92 г, ν(HCl) = = 2,92/36,5 = 0,08 моль, ν(Zn) = 2,0/65 = 0,031 моль. Цинк находится в недостатке, поэтому количество вещества выделившегося водорода равно: $\nu(H_2) = \nu(Zn) = 0{,}031$ моль.

Во второй реакции в недостатке находится водород, поскольку $\nu(CuO) = 4{,}0/80 = 0{,}05$ моль. В результате реакции 0,031 моль CuO превратится в 0,031 моль Cu и потеря массы составит:

$$m(CuO) - m(Cu) = 0{,}031 \cdot 80 - 0{,}031 \cdot 64 = 0{,}50 \text{ г}.$$

Масса твердой смеси CuO с Cu после пропускания водорода составит 4,0 – 0,5 = 3,5 г.

О т в е т. 3,5 г.

Задача 12-4. Рассчитайте, сколько теплоты выделится при поджигании 100,8 л (н. у.) стехиометрической смеси водорода с кислородом, если теплота образования жидкой воды равна 285,8 кДж/моль.

Р е ш е н и е. Поскольку смесь водорода с кислородом стехиометрическая в соответствии с уравнением реакции

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O(\text{ж}) + Q, \qquad (*)$$

будем считать, что на кислород приходится x молей и на водород $2x$ молей, т. е. $3x = 100{,}8/22{,}4$; $x = 1{,}5$ моль.

Следовательно, в результате реакции (*) образуется 3 моль воды и тепловой эффект этой реакции составляет 3 · 285,8 = = 857,4 кДж.

О т в е т. 857,4 кДж.

Задача 12-5. При взаимодействии хлорида золота (III) с пероксидом водорода в щелочной среде образовалось 5,91 г золота. Вычислите объем выделившегося при этом газа (н. у.).

Р е ш е н и е. Хлорид золота (III) является сильным окислителем, следовательно, пероксид водорода окисляется до кислорода. Найдем коэффициенты в уравнении реакции:

$$AuCl_3 + H_2O_2 + KOH \longrightarrow Au + O_2\uparrow + KCl + H_2O.$$

Поскольку реакция происходит в водном растворе, можно воспользоваться методом электронно-ионного баланса:

$$\begin{array}{c|l} 2 & Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au \\ 3 & H_2O_2 + 2OH^- - 2e^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O \end{array}$$

$$2Au^{3+} + 3H_2O_2 + 6OH^- = 2Au + 3O_2 + 6H_2O.$$

Отсюда легко получить молекулярное уравнение реакции:

$$2AuCl_3 + 3H_2O_2 + 6KOH = 2Au + 3O_2\uparrow + 6KCl + 6H_2O.$$

Проведем расчет по этому уравнению реакции:
$\nu(Au) = 5{,}91/197 = 0{,}03$ моль, $\nu(O_2) = 3/2 \cdot \nu(Au) = 0{,}045$ моль,
$V(O_2) = 0{,}045 \cdot 22{,}4 = 1{,}008$ л.

Ответ. 1,008 л O_2.

§ 12.2. Задачи и упражнения

12-1. Насколько оправдано размещение водорода в I или в VII группах периодической системы?

12-2. Охарактеризуйте физические свойства водорода и сравните их с аналогичными свойствами галогенов и щелочных металлов.

12-3. Как называются изотопы водорода? Каковы их массовые числа? Как эти изотопы распространены в природе, какие из изотопов стабильны?

12-4. Назовите наиболее важное соединение водорода, встречающееся в природе.

12-5. Назовите наиболее распространенный во Вселенной элемент периодической системы. Приведите реакции ядерного синтеза, являющиеся источником энергии Солнца и некоторых других звезд.

12-6. Какой из двух стабильных изотопов водорода (H_2 или D_2) имеет бóльшие значения температур плавления и температур кипения?

12-7. Напишите электронные конфигурации частиц H, H^+, H^-.

12-8. Земная кора и гидросфера содержат ≈ 49% кислорода и ≈ 0,8% водорода по массе. Сколько атомов кислорода приходится на один атом водорода?

12-9. Назовите несколько природных соединений водорода.

12-10. Рассчитайте, во сколько раз молекулярный водород легче: а) воздуха; б) метана.

12-11. Какие степени окисления имеет водород в соединениях с металлами и неметаллами?

12-12. В каком качестве — окислителя или восстановителя выступает водород в большинстве химических реакций?

12-13. С какими простыми веществами водород взаимодействует как восстановитель?

12-14. Какие соединения образуются при взаимодействии водорода со щелочными и щелочноземельными металлами? Какова степень окисления водорода в образующихся соединениях?

12-15. Приведите не менее пяти реакций водорода со сложными веществами.

12-16. Перечислите различия в свойствах атомарного и молекулярного водорода. Одинаковы ли теплоты сгорания атомарного и молекулярного водорода? Ответ мотивируйте.

12-17. Назовите пять классов органических соединений, представители которых могут реагировать с водородом. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

12-18. Рассчитайте, какое количество вещества водорода потребуется для синтеза 3,4 т аммиака.

12-19. В сосуде имеется смесь водорода и хлора. Как изменится давление в сосуде при пропускании через смесь электрической искры?

12-20. Каковы промышленные способы получения водорода?

12-21. Что представляет собой *«водяной газ»*?

12-22. Какой процесс называют в промышленности *реакцией сдвига* и какую роль играет эта реакция в промышленных способах получения водорода?

12-23. Укажите лабораторные способы получения водорода.

12-24. Напишите уравнение электролиза воды.

12-25. При электролизе раствора хлорида натрия на аноде выделилось 448 л хлора. Какой газ выделился на катоде и каков его объем?

12-26. Рассчитайте, какое количество вещества водорода может быть получено из 210 г гидрида кальция.

12-27. Какая масса гидрида кальция необходима для получения 560 л водорода (н. у.) в реакции с водой?

12-28. Рассчитайте количество вещества выделяющегося водорода (при н. у.) при реакциях с водой: а) 8 г калия; б) 8 г гидрида калия; в) 8 г гидрида лития. Какое из этих веществ наиболее полезно для получения водорода в «полевых» условиях экспедиции?

12-29. Сколько времени потребуется пропускать ток силой 5 А, чтобы получить 1,5 л «гремучего газа» (20 °С; 98,64 кПа) при электролизе воды?

12-30 Перечислите важнейшие области применения водорода.

***12-31.** В каком из химических соединений наибольшая массовая доля водорода?

12-32. Смесь равных объемов двух газов имеет плотность по водороду 1,5. Какие это газы?

12-33. Какие вещества способны окислять водород: а) бром; б) натрий; в) оксид железа (II); г) кальций?

12-34. Напишите возможные реакции последовательного превращения в соответствии со схемой:

$$H_2 \xrightarrow{1} \overset{-1}{H} \xrightarrow{2} H_2 \xrightarrow{3} \overset{+1}{H}.$$

***12-35.** Оксид углерода (II) смешали с водородом в мольном отношении 1 : 3 при давлении 101,5 кПа и температуре 320 °С, полученную смесь пропустили через контактный аппарат для синтеза метанола. Объем газов, вышедших из аппарата при 320 °С и 81,2 кПа, оказался равным исходному объему газов, измеренному до реакции. Определите объемную долю (в %) паров метанола в реакционной смеси и процент превращения оксида углерода (II) в метанол.

12-36. Вода, в отличие от сероводорода, является при обычных условиях жидкостью. Объясните эту особенность воды.

12-37. Вода считается идеальным *амфотерным* оксидом. Приведите не менее трех уравнений химических реакций, иллюстрирующих такое утверждение.

12-38. Твердое кристаллическое соединение, состоящее из одновалентного металла и одновалентного неметалла, энергично реагирует с водой и водными растворами кислот с выделением водорода. При взаимодействии с водой 2,4 г этого вещества выделился водород объемом 2630 мл (измерено при 37 °С и 98 кПа), а раствор приобрел щелочную реакцию. Определите состав вещества и напишите уравнения его реакций с водой, соляной кислотой и хлором.

12-39. Имеется смесь азота и водорода. Азот получен термическим разложением 12,8 г нитрита аммония, водород — растворением 19,5 г цинка в избытке разбавленной серной кислоты. В соответствующих условиях газы прореагировали, а затем их пропустили через 100 мл 32%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,22 г/мл). Определите, какой газ оказался в избытке и какова массовая доля соли в растворе.

12-40. Анилин, полученный восстановлением 17 г нитробензола, был полностью прогидрирован. Газообразные продукты горения полученного соединения после приведения к нормальным условиям заняли объем 7 л. Каков выход реакции восстановления нитробензо-

ла, если выходы остальных реакций условно приняты равными 100%?

12-41. В закрытом сосуде объемом 26 л над 60 мл 90%-ной серной кислотой (плотность 1,82 г/мл) подожгли смесь водорода с избытком воздуха. После поглощения образовавшейся воды концентрация серной кислоты снизилась до 87%. Определите состав смеси газов до и после сжигания, если считать, что в воздухе содержится 21% кислорода по объему.

12-42. Опишите строение молекул H_2O и H_2O_2. Почему эти молекулы полярны?

12-43. Присутствие каких ионов обусловливает *жесткость* воды? Наличие каких соединений в воде обусловливает *временную* жесткость и каких — *постоянную* жесткость? Приведите способы удаления как постоянной, так и временной жесткости.

12-44. Приведите не менее пяти реакций воды со сложными *неорганическими* веществами.

12-45. Приведите не менее пяти реакций воды с представителями разных классов *органических* соединений.

12-46. Напишите не менее трех реакций получения пероксида водорода.

12-47. Напишите уравнение реакции разложения пероксида водорода. К какому типу окислительно-восстановительных реакций она относится?

12-48. Приведите два уравнения химических реакций с участием пероксида водорода.

12-49. Рассчитайте, сколько литров стехиометрической смеси водорода с кислородом было использовано при получении воды, если при этом выделилось 190,4 кДж теплоты (теплота образования жидкой воды равна 285,5 кДж/моль).

12-50. Чем объясняется бóльшая температура кипения H_2O_2 (150,2 °С) по сравнению с температурой кипения H_2O (100 °С)?

12-51. Какое количество вещества BaO_2 необходимо для получения 102 г пероксида водорода?

12-52. На каком свойстве пероксида водорода основано использование его 3%-ного водного раствора в медицине?

***12-53.** Пероксид водорода широко используется для реставрации живописи на основе масляных красок, в состав которых входят «почерневшие» свинцовые белила ($PbCO_3$). Почему свинцовые белила могут темнеть (чернеть) и в результате какой реакции с участием H_2O_2 удается снимать «черноту» с поверхности картин?

ГЛАВА 13

Галогены

Элементы фтор, хлор, бром, иод и астат составляют главную подгруппу VII группы — подгруппу *галогенов*. Последний элемент радиоактивен, получен искусственно и в природе не встречается. Все элементы обладают электронной конфигурацией ns^2np^5, т. е. для образования конфигурации инертного газа им недостает всего одного электрона. Этим определяются ярко выраженные неметаллические свойства галогенов. Говорят, галогены — *типичные* неметаллы. Настоящая глава подтверждает это утверждение.

Электронная конфигурация галогенов обусловливает характерную степень окисления всех элементов в их соединениях (−1). В то же время для хлора, брома и иода известны соединения, где их степени окисления имеют положительные значения +1, +3, +5 или +7. *Фтор — наиболее электроотрицательный элемент* периодической системы, он не образует соединений, в которых проявлялась бы положительная степень окисления.

Галогены и их соединения играют огромную роль в жизни человека. Достаточно назвать одно вещество, которое знает и использует практически каждый человек, даже тот, который не имеет никаких представлений о химии. Это вещество — хлорид натрия NaCl (поваренная соль), а для большинства людей — просто соль.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 9], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 11], [Третьяков, § 35—46], [Фримантл, т. 2, гл. 16], [Бабков, 1998, гл. 9], [Еремина, 1998, § 15].

§ 13.1. Типовые задачи с решениями

Задача 13-1. Зеленоватый газ имеет плотность 3,485 г/л при давлении 1,2 атм и температуре 25 °С. Установите формулу газа.

Р е ш е н и е. Необходимо использовать уравнение Клапейрона—Менделеева (см. гл. 4), записав его в виде $pM = \rho RT$, где p — давление, M — молярная масса, ρ — плотность газа.

Отсюда $M = \dfrac{3{,}485 \cdot 8{,}31 \cdot 298}{1{,}2 \cdot 101{,}3} = 71$ г/моль — это хлор (Cl_2).

О т в е т. Cl_2.

Задача 13-2. С помощью каких реакций раствор иодида калия можно отличить от раствора хлорида натрия?

Р е ш е н и е. 1) Можно воспользоваться окислительно-восстановительными свойствами галогенид-ионов: иодид калия — сильный восстановитель и окисляется до иода под действием хлора:

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2.$$

Признак реакции — окрашивание раствора в темный цвет за счет иода. Хлорид натрия с хлором не реагирует.

2) Качественная реакция на галогенид-ионы — выпадение осадков при действии раствора нитрата серебра:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3,$$
$$AgNO_3 + KI = AgI\downarrow + KNO_3.$$

AgCl — белый осадок, AgI — ярко-желтый.

Задача 13-3. Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при действии концентрированной серной кислоты на все твердые галогениды калия. Возможны ли эти реакции в водном растворе?

Р е ш е н и е. При действии концентрированной серной кислоты на фторид и хлорид калия при нагревании выделяются соответственно фтороводород и хлороводород:

$$KF + H_2SO_{4(конц)} = HF\uparrow + KHSO_4,$$
$$KCl + H_2SO_{4(конц)} = HCl\uparrow + KHSO_4.$$

Это лабораторный способ получения данных галогеноводородов.

Бромоводород и иодоводород — сильные восстановители и легко окисляются серной кислотой до свободных галогенов, при этом HBr восстанавливает серную кислоту до SO_2, а HI (как более сильный восстановитель) — до H_2S:

$$2KBr + 2H_2SO_{4(конц)} = Br_2 + SO_2\uparrow + K_2SO_4 + 2H_2O,$$
$$8KI + 5H_2SO_{4(конц)} = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4K_2SO_4 + 4H_2O.$$

В водном растворе серная кислота уже не является сильным окислителем. Кроме того, все галогеноводородные кислоты — сильные (за исключением плавиковой кислоты), и серная кислота не может вытеснять их из солей. В водном растворе возможна единственная обменная реакция:

$$2KF + H_2SO_4 = 2HF + K_2SO_4.$$

Признак реакции — образование малодиссоциирующего вещества (слабой плавиковой кислоты).

Задача 13-4. Составьте уравнения следующих реакций:

1) $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow \ldots$

2) $FeSO_4 + KClO_3 + KOH \longrightarrow \ldots$

3) $I_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow \ldots$

4) $KBr + KBrO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow \ldots$

Р е ш е н и е. 1) ClO_3^- — сильный окислитель, восстанавливается до Cl^-; Fe^{2+} — восстановитель, окисляется до Fe^{3+} ($Fe_2(SO_4)_3$):

$$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O.$$

2) ClO_3^- — окислитель, восстанавливается до Cl^-; Fe^{2+} — восстановитель, окисляется до Fe^{3+} ($Fe(OH)_3$):

$$6FeSO_4 + KClO_3 + 12KOH + 3H_2O = 6Fe(OH)_3\downarrow + KCl + 6K_2SO_4.$$

3) Как и все галогены (кроме фтора), иод в щелочной среде диспропорционирует:

$$6I_2 + 6Ba(OH)_2 = 5BaI_2 + Ba(IO_3)_2 + 6H_2O.$$

4) Бромид-ион — сильный восстановитель и окисляется бромат-ионом в кислой среде до брома:

$$5KBr + KBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Задача 13-5. После нагревания 22,12 г перманганата калия образовалось 21,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н. у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл)? Какой объем кислоты при этом расходуется?

Р е ш е н и е. При нагревании перманганат калия разлагается:

$$\underset{0,06}{2KMnO_4} \xrightarrow{t} \underset{0,03}{K_2MnO_4} + \underset{0,03}{MnO_2} + \underset{0,03}{O_2}\uparrow.$$

Масса смеси уменьшается за счет выделившегося кислорода: $\nu(O_2) = m/M = (22,12 - 21,16)/32 = 0,03$ моль. В результате реакции также образовалось 0,03 моль K_2MnO_4, 0,03 моль MnO_2 и израсходовано 0,06 моль $KMnO_4$. Перманганат калия разложился не весь. После ре-

акции он остался в смеси вещества, количество которого $\nu(KMnO_4) = 22{,}12/158 - 0{,}06 = 0{,}08$ моль.

Все три вещества, находящиеся в конечной смеси ($KMnO_4$, K_2MnO_4, MnO_2), — сильные окислители и при нагревании окисляют соляную кислоту до хлора:

$$\overset{0,08}{2KMnO_4} + \overset{0,64}{16HCl} = \overset{0,2}{5Cl_2}\uparrow + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O,$$

$$\overset{0,03}{K_2MnO_4} + \overset{0,24}{8HCl} = \overset{0,06}{2Cl_2}\uparrow + 2KCl + MnCl_2 + 4H_2O,$$

$$\overset{0,03}{MnO_2} + \overset{0,12}{4HCl} = \overset{0,03}{Cl_2}\uparrow + MnCl_2 + 2H_2O.$$

Общее количество вещества хлора, который выделился в этих трех реакциях, равно: $\nu(Cl_2) = (0{,}08 \cdot 5/2) + (0{,}03 \cdot 2) + 0{,}03 = 0{,}29$ моль, а объем составляет $V(Cl_2) = 0{,}29 \cdot 22{,}4 = 6{,}50$ л.

Количество вещества израсходованного хлороводорода равно: $\nu(HCl) = (0{,}08 \cdot 16/2) + (0{,}03 \cdot 8) + (0{,}03 \cdot 4) = 1{,}00$ моль, тогда $m(HCl) = \nu \cdot M = 1{,}00 \cdot 36{,}5 = 36{,}50$ г, а m(р-ра HCl) $= m(HCl)/\omega(HCl) = 36{,}50/0{,}365 = 100$ г, тогда V(р-ра HCl) $= m/\rho = 100/1{,}18 = 84{,}7$ мл.

Ответ. $V(Cl_2) = 6{,}50$ л, V(р-ра HCl) $= 81{,}4$ мл.

Задача 13-6. К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят натрий, хлор и кислород, добавили раствор иодида калия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода равна 3,05 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

Решение. Общая формула неизвестной соли $NaClO_x$, где $x = 1 \div 4$. Уравнение окисления иодида калия имеет общий вид:

$$\overset{0,012/x}{NaClO_x} + 2xKI + xH_2SO_4 = \overset{0,012}{NaCl} + xI_2 + xK_2SO_4 + x\,H_2O.$$

Количество вещества $\nu(I_2) = m/M = 3{,}05/254 = 0{,}012$ моль, $\nu(NaClO_x) = 0{,}012/x$ моль. С другой стороны, $\nu(NaClO_x) = m/M = 0{,}543/(23 + 35{,}5 + 16x)$ моль. Из уравнения

$$0{,}012/x = 0{,}543/(23 + 35{,}5 + 16x)$$

находим $x = 2$. Искомая соль — хлорит натрия $NaClO_2$.

Все кислородсодержащие соли хлора при сильном нагревании разлагаются на хлорид и кислород:

$$NaClO_2 \xrightarrow{t} NaCl + O_2\uparrow.$$

Из 1 моль $NaClO_2$ (90,5 г) образуется 1 моль NaCl (58,5 г). Потеря массы составляет 32 г, или $32/90{,}5 \cdot 100\% = 35{,}4\%$.

Ответ. $NaClO_2$. Потеря массы 35,4%.

§ 13.2. Задачи и упражнения

13-1. Какие валентности и степени окисления характерны для элементов галогенов в различных соединениях?

13-2. Охарактеризуйте физические свойства простых веществ — галогенов.

13-3. Охарактеризуйте более подробно физические свойства и физиологическое действие хлора.

13-4. Иод является жизненно важным элементом. Так, он сильно концентрируется в щитовидной железе. Приблизительно половина от общего содержания иода в организме находится в этой железе́. Определите, во сколько раз массовая доля иода в щитовидной железе больше, чем во всех остальных тканях и органах. Массу железы принять равной 25 г, массу тела человека ~ 70 кг.

13-5. Сколько стабильных изотопов имеют элементы: а) фтор; б) хлор; в) бром; г) иод?

13-6. Природный хлор представляет собой смесь изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl. На основании относительной атомной массы природного хлора, равной 35,5, рассчитайте изотопный состав хлора.

13-7. При нагревании иода до определенной температуры при атмосферном давлении он, не плавясь, превращается в пары́. Как называется явление перехода твердого вещества непосредственно в газовое состояние?

13-8. При каких условиях кристаллический иод можно расплавить?

13-9. В каком виде распространены галогены в природе?

***13-10.** Соленость Средиземного моря достигает 40 промилле́. Рассчитайте, сколько граммов растворенных солей содержит 500 г морской воды.

13-11. Как получают хлор в промышленности и в лабораториях?

13-12. Предложите пять разных способов получения хлора.

13-13. Что общего в лабораторных методах получения хлора, брома и иода? Почему нельзя аналогичным путем получить фтор?

13-14. Какой объем хлора (при н. у.) можно получить из 1 $м^3$ раствора (плотность 1,23 $г/см^3$), содержащего 20,7% хлорида натрия и 4,3% хлорида магния? Предложите способ получения.

13-15. Какой из галогенов является самым активным и какой — наименее активным восстановителем?

13-16. С какими простыми веществами взаимодействуют фтор и хлор?

13-17. При растворении хлора и брома в воде получаются хлорная вода и бромная вода. Почему нельзя приготовить фторную и иодную воду?

13-18. Приведите не менее трех реакций бромной воды с представителями разных классов органических соединений.

13-19. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относятся взаимодействия хлора и брома со щелочами? Напишите уравнения соответствующих реакций.

***13-20.** К раствору смеси бромида и иодида калия добавляют бромную воду. Масса остатка, полученного при упаривании и прокаливании, на b г меньше массы исходной смеси солей. Полученный остаток вновь растворяют в воде, и через раствор пропускают хлор. Масса полученного после упаривания и прокаливания вещества на b г меньше массы вещества, полученного в первом опыте. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

13-21. Через 75 г горячего 10%-ного раствора муравьиной кислоты пропускают газообразный хлор до тех пор, пока массовые доли обеих кислот в растворе не станут одинаковыми. Определите, какое количество вещества (моль) каждого соединения в образовавшемся растворе приходится на 1 моль воды.

***13-22.** Значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала (E^0) пáры Fe^{3+}/Fe^{2+} больше соответствующего значения пáры $I_2/2I^-$, но меньше значения E^0 пáры $Br_2/2Br^-$. Будут ли происходить химические реакции при добавлении брома и иода к раствору сульфата железа (II)?

13-23. Почему в соединениях галогены проявляют, как правило, нечетные степени окисления? Почему фтор резко отличается по свойствам от других галогенов?

13-24. Простое газообразное вещество А желто-зеленого цвета с резким запахом реагирует с серебристо-белым металлом В, плотность которого меньше плотности воды. В результате реакции образуется вещество С, окрашивающее пламя горелки в фиолетовый

цвет. При действии на твердое вещество С концентрированной серной кислоты выделяется бесцветный газ, хорошо растворимый в воде. Что из себя представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения всех реакций.

13-25. Охарактеризуйте физические свойства галогеноводородов.

13-26. Как называются растворы хлороводорода и фтороводорода в воде?

13-27. Охарактеризуйте химические свойства соляной кислоты.

13-28. Какая реакция является *качественной* на обнаружение хлорид-, бромид- и иодид-ионов?

13-29. Предложите способы получения всех галогеноводородов.

13-30. Объясните, почему при работе с плавиковой кислотой нельзя пользоваться стеклянной посудой.

13-31. Как отличить раствор соляной кислоты от раствора плавиковой? Предложите два способа.

13-32. С помощью каких реакций раствор бромида лития можно отличить от раствора фторида калия?

***13-33.** Через раствор иодида калия в течение продолжительного времени пропускали струю хлора, а затем испытали раствор на присутствие свободного иода крахмалом, однако посинения не обнаружили. Дайте объяснение этому факту.

13-34. Определите массу иода, выделившегося в сернокислом растворе при взаимодействии раствора KI со 150 мл 6%-ного раствора перманганата калия (плотность 1,04 г/мл).

13-35. Какой объем 5%-ного раствора иодноватой кислоты (плотность 1,02 г/мл) потребуется для окисления 40 мл 8%-ного раствора иодоводорода (плотность 1,06 г/мл)? Какая масса иода образуется в результате реакции?

13-36. Приведите не менее пяти реакций бромоводорода с представителями разных классов *органических* соединений.

13-37. Приведите не менее трех реакций с участием бертолетовой соли.

13-38. При нагревании бертолетовой соли в отсутствие катализатора ее распад идет одновременно по двум направлениям: а) с образованием кислорода; б) с образованием перхлората калия. Рассчитайте, какая масса (в %) бертолетовой соли разложилась по реакциям а) и б), если при полном разложении 73,5 г бертолетовой соли было получено 33,5 г хлорида калия.

13-39. Назовите вещества A, B и C, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:

$A + H_2 \longrightarrow B$

$A + H_2O \rightleftharpoons B + C$

$A + H_2O + SO_2 \longrightarrow B + \ldots$

$C \xrightarrow{\text{свет}} B + \ldots$

Напишите полные уравнения реакций.

13-40. Газ A под действием концентрированной серной кислоты превращается в простое вещество B, которое реагирует с сероводородной кислотой с образованием простого вещества C и раствора исходного вещества A. Назовите вещества A, B и C. Напишите уравнения реакций.

13-41. При пропускании хлора через раствор сильной кислоты A выделяется простое вещество B и раствор приобретает темную окраску. При дальнейшем пропускании хлора B превращается в кислоту C и раствор обесцвечивается. Назовите вещества A, B и C. Напишите уравнения реакций.

13-42. После растворения хлора в воде из раствора выделилось 11,2 л кислорода (н. у.). Найдите массу гидроксида кальция, необходимого для нейтрализации оставшегося раствора.

13-43. Некоторое количество вещества хлора растворили в 150 мл воды, по окончании реакции из раствора выделилось 1,12 л кислорода (н. у.). Чему равна массовая доля вещества в оставшемся растворе?

13-44. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке:

$$MnO_2 \xrightarrow[t]{HCl} \underset{(\text{газ})}{A} \xrightarrow[0\ ^\circ C]{Ca(OH)_2} Б \xrightarrow[H_2O]{CO_2} A \xrightarrow{KI} B \xrightarrow[t]{KOH} Г \xrightarrow[(\text{осадок})]{AgNO_3} Д$$

13-45. Как изменяются кислотные свойства в рядах

$HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4$ и $HClO - HBrO - HIO$?

13-46. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $BaCl_2 + KOH$;

2) $CaBr_2 + HBr$;

3) $KCl + P_2O_5$?

Напишите полные уравнения реакций.

13-47. К раствору, содержащему 3,88 г смеси бромида калия и иодида натрия, добавили 78 мл 10%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,09 г/мл). Выпавший осадок отфильтровали. Фильтрат может прореагировать с 13,3 мл соляной кислоты с концентрацией 1,5 моль/л. Определите массовые доли солей в исходной смеси и объем хлороводорода (при н. у.), необходимый для приготовления израсходованной соляной кислоты.

13-48. Через трубку с порошкообразной смесью хлорида и иодида натрия массой 3 г пропустили 1,3 л хлора при температуре 42 °С и давлении 101,3 кПа. Полученное в трубке вещество прокалили при 300 °С, при этом осталось 2 г вещества. Определите массовые доли (в %) солей в исходной смеси.

13-49. Смесь иодида магния и иодида цинка обработали избытком бромной воды, полученный раствор выпарили. Масса сухого остатка оказалась в 1,445 раза меньше массы исходной смеси. Во сколько раз масса осадка, полученного после обработки такой же смеси избытком карбоната натрия, будет меньше массы исходной смеси?

13-50. Для окисления 2,17 г сульфита щелочноземельного металла добавили хлорную воду, содержащую 1,42 г хлора. К полученной смеси добавили избыток бромида калия, при этом выделилось 1,6 г брома. Определите состав осадка, содержащегося в смеси, и рассчитайте его массу.

13-51. К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят литий, хлор и кислород, добавили раствор иодида натрия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода равна 4,57 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

13-52. Перечислите известные вам области применения свободного хлора, брома и иода.

13-53. Галогенопроизводные многих органических соединений широко используются в промышленности и в быту. Приведите формулы известных вам соединений.

13-54. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе черно-белой фотографии.

13-55. Назовите возможные области использования хлорной (белильной) извести. Приведите структурную формулу хлорной извести.

13-56. О химии радиоактивного астата известно очень мало. Предскажите физико-химические характеристики этого элемента. Напишите уравнение возможной реакции между астатидом натрия и концентрированной серной кислотой.

ГЛАВА 14

Халькогены

В название главы вынесено довольно редко употребляемое название элементов главной подгруппы VI группы, к которым относится кислород, сера, селен, теллур и радиоактивный полоний. Все эти элементы имеют электронные конфигурации внешнего валентного слоя типа ns^2np^4, что обусловливает прежде всего окислительные свойства этих элементов, хотя при переходе от кислорода к полонию их окислительная способность резко ослабляется.

Наибольшей окислительной способностью в виде простых веществ обладают кислород и сера — типичные неметаллы. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, а полоний — типичный металл.

Для всех элементов подгруппы характерна степень окисления −2. Все элементы, за исключением кислорода, образуют также соединения, где степень окисления равна +4 или +6; связано это с существованием свободной *d*-орбитали на внешней оболочке.

Далее из халькогенов будут рассмотрены главным образом кислород, сера и их соединения. Первый элемент подгруппы — кислород — имеет особое значение не только в науке, но и просто в жизни. На его долю приходится приблизительно половина всей массы земной коры, а также около 90% массы мирового океана. Вместе с азотом и небольшим количеством других газов кислород (в виде O_2) образует воздушную атмосферу Земли.

Кислород — один из важнейших элементов жизни. Во-первых, бóльшую часть массы живых организмов составляет вода, являющаяся внутренней средой жизнедеятельной клетки. Во-вторых, кислород входит в состав молекул белков, углеводов и жиров — веществ, образующих живую материю. Наконец, кислород в виде простого вещества O_2 необходим как окислитель для протекания реакций, дающих клеткам необходимую для жизнедеятельности энергию.

Напомним, что два важных класса неорганических веществ — оксиды и гидроксиды — являются кислородсодержащими соединениями (по определению). Материал, рассмотренный в предыдущих разделах, убедительно показывает, насколько велика роль воды в качестве среды (растворителя), в которой протекает огромное число химических реакций. Кроме оксидов и гидроксидов, кислород входит в состав многих кислот и солей, а также большинства органических соединений. В этой связи свойства кислородсодержащих соединений

подробно рассматриваются в последующих разделах. В главе 12 подробно рассмотрены свойства воды и пероксида водорода.

Следующий за кислородом элемент в подгруппе халькогенов — сера — также относится к очень важным химическим элементам. С уверенностью можно утверждать, что по крайней мере одно из многочисленных соединений серы, а именно *серная кислота* H_2SO_4, после кислорода и поваренной соли (просто соли!) является следующим, которое известно миллионам людей, весьма далеких от химии. Кроме того, нужно обязательно упомянуть сероводород с его *«запахом тухлых яиц»* (определение, без которого, кажется, не обходится ни один учебник). В данной главе мы подробно рассмотрим свойства как широко известных соединений серы, так и гораздо менее известных ее соединений (полисульфиды, тиосульфаты и др.).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1998, § 10], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 12], [Фримантл, т. 2, гл. 15.4], [Еремина, 1998, § 14], [Бабков, 1998, гл. 10].

§ 14.1. Типовые задачи с решениями

Задача 14-1. Какой объем (при н. у.) занимает кислород, выделившийся из одного моля каждого из веществ: $KClO_3$, $KMnO_4$, KNO_3, HgO?

Р е ш е н и е. Все реакции разложения данных веществ протекают при нагревании:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow,$$
$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow,$$
$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow,$$
$$2HgO = 2Hg + O_2\uparrow.$$

Согласно этим уравнениям из одного моля $KClO_3$ выделяется 1,5 моль O_2, из одного моля остальных трех веществ — по 0,5 моль O_2.

Задача 14-2. Воздух, находящийся в сосуде под давлением 100 кПа и температуре 27 °С, содержит 5,11 л O_2; 19,57 л N_2; 1,25 л CO_2 и 1,25 л Ar. Определите, сколько атомов кислорода содержится в сосуде.

Р е ш е н и е. Используя уравнение Клапейрона—Менделеева $pV = \nu RT$, находим количество вещества каждого из компонентов воздушной смеси:

$$\nu(O_2) = \frac{100\ \text{кПа} \cdot 5{,}11\ \text{л}}{8{,}31\ \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300\ \text{К}} = 0{,}205\ \text{моль}.$$

Соответственно $\nu(N_2) = 0{,}785$ моль, $\nu(CO_2) = \nu(Ar) = 0{,}005$ моль.

Следовательно, суммарное число молей (количество вещества) атомарного кислорода в данной воздушной смеси

$$\nu(O) = 2\nu(O_2) + 2\nu(CO_2) = 2 \cdot 0{,}205 + 2 \cdot 0{,}005 = 0{,}42 \text{ моль}.$$

Отсюда число атомов кислорода в данной смеси равно

$$n = \nu(O) \cdot N_A = 0{,}42 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 2{,}53 \cdot 10^{23}.$$

Ответ. $2{,}53 \cdot 10^{23}$ атомов O.

Задача 14-3. Докажите, что оксид серы (IV) является веществом с двойственной окислительно-восстановительной функцией.

Решение. Сера в SO_2 находится в промежуточной степени окисления +4 и может как повышать степень окисления (быть восстановителем), так и понижать ее (быть окислителем).

Восстановительные свойства SO_2 проявляет в реакциях с сильными окислителями, например с перманганатом калия:

$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4.$$

Окислительные свойства SO_2 проявляет, например, в реакции с сероводородом:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S\downarrow + 2H_2O.$$

Задача 14-4. Напишите уравнения реакций, характеризующих следующие превращения:

$$SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 \longrightarrow NaHSO_3 \longrightarrow Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2SO_4.$$

Решение. При пропускании SO_2 через избыток раствора гидроксида натрия образуется сульфит натрия:

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O.$$

При пропускании избытка SO_2 через раствор сульфита натрия образуется гидросульфит натрия:

$$SO_2 + Na_2SO_3 + H_2O = 2NaHSO_3.$$

Гидросульфит натрия при нагревании разлагается:

$$2NaHSO_3 = Na_2SO_3 + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Серная кислота вытесняет сернистую кислоту из сульфитов:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Задача 14-5. Какую массу оксида серы (VI) надо растворить в 100 г 91%-ного раствора серной кислоты для того, чтобы получить 30%-ный олеум?

Р е ш е н и е. Олеум — это раствор SO_3 в 100%-ной H_2SO_4. Процесс получения олеума разобьем на две стадии. Сначала найдем, сколько надо добавить SO_3, чтобы 91%-ная серная кислота превратилась в 100%-ную. Уравнение реакции:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

В исходной серной кислоте содержалось $100 \cdot 0{,}09 = 9$ г H_2O, что составляет $9/18 = 0{,}5$ моль. Для реакции с таким количеством вещества воды необходимо 0,5 моль SO_3 (массой $0{,}5 \cdot 80 = 40$ г); при этом образуется 0,5 моль H_2SO_4 (массой $0{,}5 \cdot 98 = 49$ г). Общая масса 100%-ной серной кислоты после добавления 40 г SO_3 станет равна $91 + 49 = 140$ г.

Для получения 30%-ного раствора SO_3 в серной кислоте к 140 г H_2SO_4 надо добавить x г SO_3, тогда масса олеума станет равна $140 + x$, а массовая доля SO_3 составит

$$\omega(SO_3) = x/(140 + x) = 0{,}3,$$

откуда $x = 60$ г. Общая масса добавленного SO_3 равна $40 + 60 = 100$ г.

О т в е т. 100 г SO_3.

Задача 14-6. В процессе синтеза оксида серы (VI) из оксида серы (IV) и кислорода в замкнутом сосуде давление в реакционной смеси упало на 20,0% (при постоянной температуре). Определите состав образовавшейся газовой смеси (в % по объему), если в исходной смеси содержалось 50% оксида серы (IV) по объему.

Р е ш е н и е. По условию в исходной смеси содержалось равное количество SO_2 и O_2: $\nu(SO_2) = \nu(O_2) = x$, общее число молей $\nu_1 = 2x$.

Реакция образования SO_3 из SO_2 и O_2 — обратимая:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3.$$

Пусть в реакцию вступило y моль O_2, тогда израсходовано $2y$ моль SO_2 и образовалось $2y$ моль SO_3. В полученной смеси содержатся: $\nu(SO_2) = x - 2y$, $\nu(O_2) = x - y$, $\nu(SO_3) = 2y$, общее число молей $\nu_2 = (x - 2y) + (x - y) + 2y = 2x - y$.

Реакция проводится в замкнутом сосуде, поэтому давление в сосуде при постоянной температуре прямо пропорционально общему количеству газов:

$$p_2/p_1 = 0{,}8 \text{ (по усл.)} = \nu_2/\nu_1 = (2x - y)/2x,$$

откуда $y = 0{,}4x$. Объемные доли газов в конечной смеси равны их мольным долям:

$$\chi(SO_2) = \nu(SO_2)/\nu_2 \cdot 100\% = 0{,}2x/1{,}6x \cdot 100\% = 12{,}5\%,$$
$$\chi(O_2) = \nu(O_2)/\nu_2 \cdot 100\% = 0{,}6x/1{,}6x \cdot 100\% = 37{,}5\%,$$
$$\chi(SO_3) = \nu(SO_3)/\nu_2 \cdot 100\% = 0{,}8x/1{,}6x \cdot 100\% = 50{,}0\%.$$

Ответ. 12,5% SO_2, 37,5% O_2, 50,0% SO_3.

Задача 14-7. Продукты полного взаимодействия 1,17 г калия и 0,80 г серы осторожно внесли в воду и образовавшийся прозрачный раствор разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений в образовавшемся растворе. Вычислите максимальную массу брома, который может прореагировать с полученным раствором.

Решение. Найдем количества реагирующих веществ: $\nu(K) = 1{,}17/39 = 0{,}03$, $\nu(S) = 0{,}80/32 = 0{,}025$. Для образования сульфида калия по уравнению

$$2K + S = K_2S$$

необходимо $0{,}03/2 = 0{,}015$ моль серы. Оставшиеся $0{,}025 - 0{,}015 = 0{,}01$ моль серы реагируют с K_2S с образованием дисульфида K_2S_2:

$$K_2S + S = K_2S_2.$$

Количество вещества $\nu(K_2S) = 0{,}015 - 0{,}01 = 0{,}005$, $\nu(K_2S_2) = 0{,}01$. При разбавлении раствора до объема 50 мл (0,05 л) молярные концентрации становятся равными: $C(K_2S) = 0{,}005/0{,}05 = 0{,}1$ моль/л, $C(K_2S_2) = 0{,}01/0{,}05 = 0{,}2$ моль/л.

При добавлении к данному раствору брома происходят следующие реакции:

$$K_2S + Br_2 = S + 2KBr,$$
$$K_2S_2 + Br_2 = 2S + 2KBr.$$

$\nu_1(Br_2) = \nu(K_2S) = 0{,}005$; $\nu_2(Br_2) = \nu(K_2S_2) = 0{,}01$; $\nu_{общ}(Br_2) = 0{,}005 + 0{,}01 = 0{,}015$; $m(Br_2) = 0{,}015 \cdot 160 = 2{,}4$ г.

Ответ. 0,1 М K_2S; 0,2 М K_2S_2; 2,4 г Br_2.

§ 14.2. Задачи и упражнения

14-1. Какова общая конфигурация внешнего электронного слоя у атомов халькогенов?

14-2. Какие валентности имеют в своих соединениях кислород и сера? Почему кислород не проявляет переменной валентности?

14-3. Какие степени окисления может иметь кислород в своих соединениях? Какая из степеней окисления для него наиболее характерна?

14-4. Перечислите аллотропные модификации, которые образуют кислород и сера. Какие из модификаций термодинамически наиболее устойчивы?

***14-5.** Дайте определение *энантиотропных* форм аллотропных модификаций. Приведите примеры энантиотропов.

14-6. Дайте свое объяснение, почему кислород и озон при обычных условиях — газы, а сера — твердое вещество.

14-7. Сколько стабильных изотопов имеет кислород?

14-8. Изобразите структурную формулу молекулы озона.

14-9. Изобразите структурную формулу ромбической серы.

14-10. Жидкий кислород притягивается магнитом, он обладает парамагнитными свойствами. Дайте объяснение этому факту.

14-11. Какова объемная доля кислорода в воздухе?

14-12. Назовите природные процессы, в результате которых в атмосфере Земли образуется озон.

14-13. Почему возможное разрушение озонового слоя Земли (даже частичное) вызывает огромное беспокойство экологов и врачей?

14-14. Слово «халькоген» происходит от двух греческих слов, означающих *«медь»* и *«рожденный»*. Почему такое словосочетание стало символом элементов именно VI группы?

14-15. С какими простыми веществами кислород непосредственно не взаимодействует?

14-16. Какие реакции принято называть реакциями *горения*?

14-17. Приведите примеры реакций, показывающих, что O_3 — более сильный окислитель, чем O_2.

14-18. Напишите *качественную* реакцию для обнаружения озона.

***14-19.** При взаимодействии этилена с озоном образуется *озонид* этилена, который легко гидролизуется, образуя формальдегид и пероксид водорода. Последние, в свою очередь, реагируют между собой

с образованием муравьиной кислоты. Напишите соответствующие уравнения реакций.

*14-20. Сколько литров озона (н. у.) потребуется для получения 230 г муравьиной кислоты из этилена (см. предыдущую задачу)?

14-21. Определите объем озонированного кислорода, массовая доля озона в котором составляет 5%, который потребуется для сжигания 1,68 л бутена (при н. у.).

14-22. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:

а) $O_3 + Mn(OH)_4 + NaOH \longrightarrow$

б) $O_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

в) $O_3 + PbS \longrightarrow$

14-23. Какое простое газообразное вещество будет легче второго члена гомологического ряда предельных аминов, но тяжелее первого члена того же ряда? Приведите пример соединения, в котором атом элемента, образующего это вещество, был бы в положительной степени окисления.

14-24. Простое неустойчивое газообразное вещество А превращается в другое простое вещество В, в атмосфере которого сгорает металл С, продуктом этой реакции является оксид, в котором металл находится в двух степенях окисления. Что из себя представляют вещества А, В, С? Приведите уравнения всех реакций.

14-25. Плотность смеси озона и кислорода по гелию равна 10. Рассчитайте объемные доли газов в этой смеси.

14-26. Приведите примеры соединений, содержащих кислород и представляющих шесть различных классов органических соединений.

*14-27. Какой из дезоксирибонуклеозидов имеет *наименьшее* число атомов кислорода в молекуле? Напишите его структурную формулу.

*14-28. Какой из рибонуклеозидов имеет *наибольшее* число атомов кислорода в молекуле? Напишите его структурную формулу.

14-29. Какой объем воздуха (н. у.) необходим для полного сгорания 4,4 г сероводорода?

14-30. Один из оксидов водорода содержит 94,12% кислорода. Установите формулу оксида.

*14-31. При полном разложении нитрата щелочного металла масса выделившегося кислорода составила 8,2% от исходной массы нитрата. Установите формулу нитрата.

14-32. Как получают кислород в промышленности?

14-33. К какому классу относятся вещества, которые обычно образуются при окислении кислородом металлов и неметаллов?

14-34. Какое из перечисленных ниже соединений нужно взять, чтобы при термическом разложении их одинаковых масс получить максимальное количество O_2: BaO_2, $KMnO_4$, $NaNO_3$, $KClO_3$?

14-35. Какова роль кислорода в природных процессах?

14-36. В лаборатории озон получают, пропуская через поток кислорода электрический разряд. При этом получают смесь кислорода и озона (*«озонированный кислород»*), в которой содержится до 10% озона (по объему). Рассчитайте *выход реакции* озонирования (в % по объему).

***14-37.** На космических орбитальных станциях регенерируют кислород с помощью супероксида KO_2. Считая, что каждый космонавт в течение суток выдыхает 1,1 кг углекислого газа и зная, что на борту станции находится 355 кг KO_2, определите, в течение скольких суток гарантирована жизнедеятельность экипажа, состоящего из двух человек.

14-38. Приведите примеры уравнений реакций, в которых сера выступает: а) в качестве окислителя; б) в качестве восстановителя.

14-39. Охарактеризуйте отношение серы к кислотам и щелочам. Составьте уравнения соответствующих реакций.

14-40. Предложите пять разных способов получения элементарной серы.

14-41. Какая реакция является *качественной* на сероводородную кислоту и ее растворимые соли?

14-42. Приведите уравнения с участием сероводорода, в которых: а) сера не меняет степени окисления; б) сера меняет степень окисления.

14-43. Почему масляные краски, в состав которых входят свинцовые белила ($PbCO_3$), со временем темнеют (чернеют)?

14-44. Укажите не менее четырех способов получения SO_2.

14-45. Приведите по два примера реакций с участием SO_2, в которых степень окисления серы: а) повышается; б) понижается; в) не изменяется.

14-46. Марлевые повязки, пропитанные раствором тиосульфата натрия, использовали для защиты органов дыхания от отравляющего вещества хлора в первую мировую войну. Напишите соответствующее уравнение возможной реакции:

$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow \ldots$$

14-47. Бесцветный газ А с резким характерным запахом окисляется кислородом в присутствии катализатора в соединение В, представляющее собой летучую жидкость. В, соединяясь с негашеной известью, образует соль С. Что из себя представляют вещества А, В, С? Приведите уравнения всех реакций.

14-48. При нагревании раствора соли А образуется осадок В. Этот же осадок образуется при действии щелочи на раствор соли А. При действии кислоты на соль А выделяется газ С, обесцвечивающий раствор перманганата калия. Что из себя представляют вещества А, В и С? Напишите уравнения реакций.

14-49. При окислении газа А концентрированной серной кислотой образуются простое вещество В, сложное вещество С и вода. Растворы веществ А и С реагируют между собой с образованием осадка вещества В. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

14-50. При пропускании удушливого газа А через бромную воду выпадает осадок простого вещества В, которое растворяется в концентрированном растворе сульфита натрия с образованием соли С. При приливании раствора соли С к осажденным галогенидам серебра образуется прозрачный раствор. Назовите вещества А, В, С. Напишите уравнения реакций.

14-51. В результате взаимодействия сероводорода с оксидом серы (IV) образовалось 100 г серы. Какой объем сероводорода (н. у.) вступил в реакцию?

14-52. Через раствор, содержащий 5 г едкого натра, пропустили 6,5 л сероводорода (н. у.). Какая образовалась соль и какова ее масса?

14-53. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены 53 мл 16%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,18 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида бария.

14-54. Смесь сульфида железа (II) и пирита массой 20,8 г подвергли обжигу, при этом образовалось 6,72 л газообразного продукта (при н. у.). Определите массу твердого остатка, образовавшегося при обжиге.

14-55. Смесь сульфида железа (II) и пирита массой 20,8 кг подвергли обжигу, при этом образовалось 16 кг твердого остатка. Определите объем выделившегося газа.

***14-56.** Продукты полного взаимодействия 0,69 г натрия и 0,80 г серы осторожно внесли в воду, и образовавшийся прозрачный раствор разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концент-

рации соединений в образовавшемся растворе. Вычислите максимальную массу брома, который может прореагировать с полученным раствором.

14-57. Имеется 2 л смеси оксида серы (IV) и кислорода. В результате реакции между ними образовалось 0,17 г оксида серы (VI). Определите состав (в л) исходной смеси, учитывая, что оксид серы (IV) вступил в реакцию полностью.

14-58. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены 57,4 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида кальция.

14-59. Чем отличается действие разбавленной и концентрированной серной кислоты на металлы?

14-60. Какая из кислот является более сильной и почему: а) H_2SO_4 или H_2SO_3; б) H_2SO_4 или H_2SeO_4?

14-61. Почему нельзя сушить сероводород, пропуская его через концентрированную серную кислоту?

14-62. Назовите вещества A, B и C, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:

$A + O_2 \longrightarrow B + \ldots$

$A + B \longrightarrow C + \ldots$

$A + Br_2 \longrightarrow C + \ldots$

$C + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow B + \ldots$

Напишите полные уравнения реакций.

14-63. В реакции соединения двух жидких при обычной температуре оксидов A и B образуется вещество C, концентрированный раствор которого обугливает сахарозу. Приведите формулы A, B, C и уравнения всех реакций.

14-64. Напишите уравнения реакций (укажите условия), соответствующие следующей последовательности изменения степени окисления серы:

$$S^{-2} \longrightarrow S^0 \longrightarrow S^{+4} \longrightarrow S^{+6} \longrightarrow S^{+4} \longrightarrow S^0 \longrightarrow S^{-2}.$$

14-65. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: серная кислота ⟶ оксид серы (IV) ⟶ сульфит кальция ⟶ сульфат кальция.

14-66. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) сульфидом аммония и сульфатом алюминия в водной среде;

2) сульфидом железа (II) и серной кислотой;

3) оксидом серы (IV) и фенолятом натрия;

4) сульфатом железа (III) и магнием.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

14-67. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $Al(OH)_3 + CaSO_4 + SO_2$;

2) $BaSO_4 + H_2SO_4 + H_2O$;

3) $S + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

14-68. Какой объем оксида серы (IV) (н. у.) выделится при нагревании 100 мл 98%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) с избытком железа?

14-69. Вычислите объемные доли газов в смеси, образовавшейся при действии горячей концентрированной серной кислоты на хлорид серы S_2Cl_2.

14-70. При поглощении оксида серы (VI) 55,6 мл раствора серной кислоты (массовая доля кислоты 91%, плотность раствора 1,8 г/мл) массовая доля кислоты в образовавшемся растворе составила 96,3%. Определите массу поглощенного оксида серы (VI).

14-71. Сколько граммов кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ необходимо добавить к 100 мл 8%-ного раствора сульфата натрия (плотность 1,07 г/мл), чтобы удвоить массовую долю вещества в растворе?

14-72. К 40 г 12%-ного раствора серной кислоты добавили 4 г оксида серы (VI). Вычислите массовую долю вещества в новом растворе.

14-73. Какую массу воды следует добавить к 300 г олеума, содержащего 40% серного ангидрида, чтобы получить водный раствор с массовой долей серной кислоты 70%?

14-74. Вычислите массу серы, требующуюся для получения 300 г 15%-ного раствора SO_3 в H_2SO_4.

14-75. Смешали 14 г 14%-ного олеума, 20 г кристаллического карбоната натрия (кристаллизуется с 10 молекулами воды) и 56 г 8%-ного раствора гидросульфита натрия. Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.

***14-76.** Имеется смесь меди, углерода и оксида железа (III) с молярным соотношением компонентов 4 : 2 : 1 (в порядке перечисле-

ния). Какой объем 96%-ной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) нужен для полного растворения при нагревании 2,2 г такой смеси?

*14-77. Для окисления 3,12 г гидросульфита щелочного металла потребовалось добавить 50 мл раствора, в котором молярные концентрации дихромата натрия и серной кислоты равны 0,2 моль/л и 0,5 моль/л соответственно. Установите состав и массу остатка, который получится при выпаривании раствора после реакции.

ГЛАВА 15

Подгруппа азота

Главную подгруппу V группы составляют азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Каждый из элементов имеет электронную конфигурацию на внешнем уровне ns^2np^3 и может проявлять в своих соединениях степень окисления от −3 до +5. Азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк проявляет и металлические свойства, сурьма и висмут — типичные металлы. Наибольшее значение из элементов данной группы имеют *азот* и *фосфор*. Оба этих элемента входят в состав живых организмов и очень важны для эффективного роста растений. Азот является одним из химических элементов белков, а фосфор — нуклеиновых кислот. Хорошо известно, что соединения азота и фосфора в составе *удобрений* вносят в почву для повышения урожайности.

Мышьяк, сурьма и висмут значительно менее распространены и не имеют такого жизненно важного значения, как азот и фосфор. Мышьяк знаменит тем, что образует очень ядовитые химические соединения. Оксид мышьяка As_2O_3 («белый мышьяк») используют в стоматологии. Висмут входит в состав особо легкоплавких сплавов. Далее в настоящей главе будут рассмотрены только азот и фосфор и их соединения.

Азот — основной компонент воздуха (78% по объему).

Азот при обычных условиях — газ без цвета и запаха, состоящий из двухатомных молекул N_2. Природный азот состоит из двух изотопов: ^{14}N (99,6%) и ^{15}N (0,4%). Первый из них играет важную роль в ядерных реакциях, протекающих в атмосфере под воздействием космических лучей:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p.$$

Измерение активности образующегося радиоактивного углерода используют в археологии для определения «возраста» углеродсодержащих веществ (см. задачу 2-12 § 2.1).

Выше мы уже отметили, что для получения хороших урожаев приходится вносить соединения азота в почву в виде удобрений. Возникает вопрос — почему же растения, находящиеся в атмосфере воздуха, непосредственно из него не «извлекают» и не используют азот так, как это они проделывают с кислородом? Ответ в том, что *азот* N_2 *исключительно нереакционноспособен* и почти ни с чем не реагирует при обычных условиях; это — следствие наличия в молекуле N_2 прочной тройной связи $N{\equiv}N$ (две π-связи и одна σ-связь). Для того чтобы азот мог прореагировать, необходимо разорвать между атомами азота (хотя бы частично) тройную связь. Энергия связи $N{\equiv}N$ чрезвычайно велика (945 кДж/моль), и большинство реакций с участием молекулярного азота имеют высокую энергию активации и требуют для их проведения высокой температуры и присутствия катализатора, как, например, в знаменитом процессе Габера получения аммиака (см. гл. 20). Так же как во время грозы, высокой энергии вспышки молнии оказывается достаточно, чтобы «заставить» азот прореагировать с кислородом с образованием оксида азота (II).

Впрочем, если уж азот прореагировал, он может образовывать множество соединений со степенями окисления от −3 до +5 и валентностями от I до IV (но никогда не V!). Наиболее важными из них являются аммиак, оксиды азота, азотная кислота и ее соли — нитраты.

Следующий элемент этой группы, фосфор, в отличие от азота высоко реакционноспособен; так, *белый фосфор* P_4 самовозгорается на воздухе. Фосфор настолько активный элемент, что не только белый фосфор, но и более стабильные его аллотропы (красный и черный) *в природе не встречаются.* Наибольшее практическое (и биологическое!) значение имеет фосфорная кислота и ее производные. Заметим, что фосфор образует огромное число *фосфорорганических* соединений, многие из которых исключительно ядовиты. Для осуществления биохимических процессов необходим только «неорганический» фосфор, т. е. фосфор, связанный с кислородом, а не с углеродом. Так, наличие остатков фосфорной кислоты HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$ в составе нуклеиновых кислот представляет возможность огромного числа биохимических превращений.

Рекомендуемая литература: **[Кузьменко, Дрофа, 1997, § 11], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 13], [Фримантл, т. 2, гл. 15.3], [Еремина, 1998, § 13], [Бабков, 1998, гл. 11].**

§ 15.1. Типовые задачи с решениями

Задача 15-1. Сравните энергии связи в молекулах N_2, O_2, F_2 и P_4 и химическую активность соответствующих веществ.

Р е ш е н и е. Энергия связи в молекуле N_2 — 945 кДж/моль. Аналогичные значения для кислорода — 494 кДж/моль, фтора — 159 кДж/моль, белого фосфора — 200 кДж/моль. Как показано в гл. 13, фтор — самый активный из галогенов и реагирует почти со всеми известными веществами. Об исключительной активности белого фосфора сказано выше во введении к главе. Кислород имеет высокую электроотрицательность, занимая второе место после фтора; его высокая реакционная способность общеизвестна (см. гл. 14).

Задача 15-2. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$NH_4Cl \longrightarrow NH_3 \longrightarrow NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 \longrightarrow NO \longrightarrow NO_2 \longrightarrow$
$\longrightarrow HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 \longrightarrow NO_2$.

Р е ш е н и е. Для выделения аммиака из его солей обычно действуют на них гидроксидом кальция:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O.$$

Аммиак энергично реагирует с азотистой кислотой:

$$NH_3 + HNO_2 = NH_4NO_2.$$

При прокаливании нитрита аммония происходит внутримолекулярная реакция диспропорционирования с выделением молекулярного азота:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + 2H_2O.$$

При высоких температурах (электрическая дуга, грозовой разряд) азот вступает в обратимую реакцию:

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO.$$

При обычных условиях NO легко вступает в реакцию с кислородом:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

При растворении NO_2 в воде в присутствии кислорода происходит необратимая реакция образования азотной кислоты:

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3.$$

Азотная кислота является сильным окислителем и реагирует с металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов как до водорода, так и после него. В зависимости от концентрации кислоты продуктами ее восстановления могут быть либо NO_2 (концентрированная HNO_3), либо NO (разбавленная), либо N_2O (еще более разбавленная):

$$3Ag + 4HNO_{3(разб)} = 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O.$$

Нитраты «тяжелых» металлов, стоящих в ряду активности после меди, при прокаливании разлагаются до свободного металла:

$$2AgNO_{3(тв)} = 2Ag + 2NO_2 + O_2.$$

Задача 15-3. Докажите, что оксид азота (IV) является веществом с двойственной окислительно-восстановительной функцией.

Р е ш е н и е. Азот в NO_2 находится в промежуточной степени окисления +4 и может как повышать степень окисления (быть восстановителем), так и понижать ее (быть окислителем).

Для NO_2 наиболее характерны окислительные свойства, которые проявляются в газовой фазе при нагревании:

$$2NO_2 + C = CO_2 + 2NO$$

или в водном растворе:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO.$$

Восстановительные свойства SO_2 проявляет в реакции с кислородом:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3.$$

Задача 15-4. В трех пробирках без этикеток находятся концентрированные растворы кислот: H_2SO_4, HNO_3, HCl. Как с помощью одного реактива определить, в какой пробирке какая кислота находится?

Р е ш е н и е. Данный реактив — малоактивный металл, например серебро. Концентрированная азотная кислота растворяет серебро с выделением бурого газа:

$$Ag + 2HNO_{3(конц)} = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O.$$

Концентрированная серная кислота растворяет серебро с выделением бесцветного газа:

$$2Ag + 2H_2SO_{4(конц)} = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

Соляная кислота не реагирует с серебром, которое стоит в ряду напряжений правее водорода.

Задача 15-5. Напишите уравнения химических реакций, соответствующие следующей схеме:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} \underset{(газ)}{A} \xrightarrow[t^\circ]{Pt,\ H_2} Б \xrightarrow[t^\circ]{Pt,\ O_2} В \xrightarrow{O_2} Г \xrightarrow{NaOH} Д \xrightarrow{t^\circ} \underset{(тв)}{E}$$

Р е ш е н и е. Дихромат аммония при нагревании разлагается:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O.$$

Газообразный азот (вещество А) в присутствии платины обратимо реагирует с водородом с образованием аммиака (вещество Б):

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Окисление аммиака в присутствии платины приводит к оксиду азота (II) (вещество В):

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

При обычных температурах оксид азота (II) окисляется кислородом с образованием оксида азота (IV):

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Оксид азота (IV) (вещество Г) реагирует с раствором щелочи с образованием солей азотистой и азотной кислот:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O.$$

Нитрат натрия (вещество Д) при нагревании разлагается на кислород и нитрит натрия (вещество Е):

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2\uparrow.$$

Задача 15-6. Известно, что 40 мл раствора, содержащего нитрат меди (II) и серную кислоту, могут прореагировать с 25,4 мл 16,0%-ного раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,18 г/мл), а прокаливание выпавшего при этом осадка дает 1,60 г твердого вещества. Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата меди (II) и серной кислоты в исходном растворе, а также объем газа (при н. у.), который выделяется при внесении 2,5 г порошкообразной меди в 40 мл этого раствора.

Р е ш е н и е. Запишем уравнения реакций:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O,$$
$$Cu(NO_3)_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3,$$
$$Cu(OH)_2 \overset{t^\circ}{=} CuO + H_2O.$$

По этим уравнениям можно определить состав исходного раствора.

$\nu(CuO) = 1{,}6/80 = 0{,}02$ моль,

$\nu(Cu(NO_3)_2) = \nu(Cu(OH)_2) = \nu(CuO) = 0{,}02$ моль,

$\nu(NaOH) = 25{,}4 \cdot 1{,}18 \cdot 0{,}160/40 = 0{,}12$ моль.

На реакцию с $Cu(NO_3)_2$ расходуется $0{,}02 \cdot 2 = 0{,}04$ моль NaOH, оставшиеся $0{,}12 - 0{,}04 = 0{,}08$ моль NaOH реагируют с H_2SO_4.

$\nu(H_2SO_4) = 0{,}08/2 = 0{,}04$ моль,

$C(Cu(NO_3)_2) = 0{,}02/0{,}04 = 0{,}5$ моль/л,

$C(H_2SO_4) = 0{,}04/0{,}04 = 1$ моль/л.

Известно, что кислые растворы нитратов способны растворять металлы аналогично разбавленной азотной кислоте. В частности, медь растворяется в данном растворе с образованием NO. Для того чтобы определить количество вещества выделившегося газа, запишем уравнение реакции в сокращенной ионной форме:

$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- = 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O.$$

Избыток-недостаток определим по количеству молей реагентов:

$\nu(Cu) = 2{,}5/64 = 0{,}0391$ моль,

$\nu(H^+) = 2 \cdot \nu(H_2SO_4) = 0{,}08$ моль,

$\nu(NO_3^-) = 2 \cdot \nu(Cu(NO_3)_2) = 0{,}04$ моль.

С учетом коэффициентов ионной реакции оказывается, что в недостатке находятся ионы H^+, поэтому:

$$\nu(NO) = \nu(H^+)/4 = 0{,}02 \text{ моль}, V(NO) = 0{,}02 \cdot 22{,}4 = 0{,}448 \text{ л}.$$

О т в е т. 0,5 М $Cu(NO_3)_2$, 1 М H_2SO_4; 0,448 л NO.

Задача 15-7. **Массовая доля азота в одном из его оксидов равна 30,43%. Плотность паров этого вещества по гелию равна 23. Установите молекулярную формулу оксида.**

Р е ш е н и е. Пусть формула оксида N_xO_y. Возьмем 100 г оксида и найдем количества вещества элементов: $\nu(N) = 30{,}43/14 = 2{,}174$ моль, $\nu(O) = 69{,}57/16 = 4{,}348$ моль.

$\nu(N) : \nu(O) = x : y = 2{,}174 : 4{,}348 = 1 : 2$.

Простейшая формула оксида — NO_2.

Молярную массу оксида определяем по плотности паров: $M(N_xO_y) = D_{He} \cdot M(He) = 23 \cdot 4 = 92$ г/моль. Простейшей формуле NO_2 соответствует молярная масса 46 г/моль. Следовательно, молекулярная формула оксида в парах равна удвоенной простейшей формуле — N_2O_4.

О т в е т. N_2O_4.

Задача 15-8. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$$P \longrightarrow P_2O_5 \longrightarrow H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow H_3PO_4.$$

Р е ш е н и е. При сжигании фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора (V):

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

Оксид фосфора (V) с избытком воды образует фосфорную кислоту:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4.$$

Фосфат кальция получается из фосфорной кислоты под действием избытка известковой воды:

$$2H_3PO_4 + 3Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O.$$

Фосфорная кислота образуется из фосфата кальция под действием сильных кислот, например серной:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4.$$

Задача 15-9. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей схеме:

$$Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow[1200\ ^\circ C]{SiO_2 + C} A \xrightarrow[t^\circ]{Ca} Б \xrightarrow{HCl} В \xrightarrow{O_2} Г \xrightarrow{Ca_3(PO_4)_2} Д$$

Р е ш е н и е. Первая реакция — промышленный способ получения фосфора (вещество А):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 2P + 5CO + 3CaSiO_3.$$

Фосфор реагирует при нагревании с кальцием с образованием фосфида кальция Ca_3P_2 (вещество Б):

$$3Ca + 2P = Ca_3P_2.$$

Фосфид кальция разлагается водой и кислотами, образуя газ фосфин PH_3 (вещество В):

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow.$$

При сгорании фосфина образуются P_2O_5 и H_2O, которые сразу же реагируют между собой, давая фосфорную кислоту (вещество Г):

$$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4.$$

Фосфорная кислота растворяет фосфат кальция с образованием дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2$ (вещество Д):

$$4H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 = 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Задача 15-10. Для полной нейтрализации раствора, полученного при гидролизе 1,23 г некоторого галогенида фосфора, потребовалось 35 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 2 моль/л. Определите формулу галогенида.

Р е ш е н и е. Галогениды фосфора могут иметь формулу PX_3 или PX_5 (X — атом галогена). При их гидролизе образуются галогеноводородная кислота и фосфористая или фосфорная кислота:

$$\underset{1\ моль}{PX_3} + 3H_2O = \underset{1\ моль}{H_3PO_3} + \underset{3\ моль}{3HX}$$

$$\underset{1\ моль}{PX_5} + 4H_2O = \underset{1\ моль}{H_3PO_4} + \underset{5\ моль}{5HX}$$

Для полной нейтрализации продуктов гидролиза 1 моль PX_3 потребуется 5 моль KOH (H_3PO_3 — двухосновная кислота):

$$\underset{1\ моль}{H_3PO_3} + \underset{2\ моль}{2KOH} = K_2HPO_3 + 2H_2O$$

$$\underset{3\ моль}{HX} + \underset{3\ моль}{KOH} = KX + H_2O$$

Аналогично для полной нейтрализации продуктов гидролиза 1 моль PX_5 потребуется 8 моль KOH:

1 моль 3 моль
$H_3PO_4 + 3KOH = K_3PO_4 + 3H_2O$
5 моль 5 моль
$HX + KOH = KX + H_2O$

$\nu(KOH) = c \cdot V = 2$ моль/л $\cdot$ 0,035 л = 0,07 моль.
Рассмотрим сначала вариант галогенида фосфора (III):
$\nu(PX_3) = \nu(KOH)/5 = 0{,}014$ моль,
$M(PX_3) = m/\nu = 1{,}23$ г/0,014 моль = 88 г/моль,
$A(X) = (88 - 31)/3 = 19$ г/моль.
X — фтор, искомый галогенид — PF_3.
В случае галогенида фосфора (V):
$\nu(PX_5) = \nu(KOH)/8 = 0{,}00875$ моль,
$M(PX_5) = m/\nu = 1{,}23$ г/0,00875 моль = 140,6 г/моль,
$A(X) = (140{,}6 - 31)/5 = 21{,}9$ г/моль — не подходит.
Ответ. PF_3.

§ 15.2. Задачи и упражнения

15-1. Дождевая вода в грозу содержит немного азотной кислоты. В результате каких реакций она образовалась?

15-2. Приведите примеры *энантиотропных* и *монотропных* аллотропов.

15-3. Назовите аллотропные модификации фосфора. Какая из них наименее реакционноспособна?

15-4. В чем причина большой разницы в химической активности *молекулярного* азота и *белого* фосфора?

15-5. Как называются соединения азота и фосфора с металлами? Приведите по одному примеру уравнений реакций с участием этих соединений.

15-6. В каких реакциях азот и фосфор проявляют свойства окислителя, в каких — восстановителя?

15-7. Какое количество вещества азота можно получить из 1 $м^3$ воздуха при н. у.?

15-8. Какое количество вещества белого фосфора P_4 можно получить из 100 кг фосфата кальция?

15-9. Рассчитайте массу фосфата кальция, содержащего 10% примесей, необходимую для получения 6,2 кг фосфора.

15-10. Аммиак можно получить непосредственным нагреванием фосфата аммония, тогда как для получения его из хлорида аммо-

ния последний необходимо предварительно смешать со щелочью. Зачем?

15-11. Приведите не менее трех способов получения фосфина.

15-12. Как можно разделить смесь газов, состоящую из O_2 и NH_3?

15-13. Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует аммиак: карбонат магния, гидрокарбонат аммония, азотная кислота, бромоводород. Напишите уравнения протекающих реакций.

15-14. Напишите уравнения реакций каталитического и некаталитического окисления аммиака.

15-15. При сгорании в присутствии кислорода бесцветного газа А, обладающего резким характерным запахом, образуется газ В без цвета и запаха. В реагирует при комнатной температуре с литием с образованием твердого вещества С. Приведите возможные формулы А, В, С. Напишите уравнения реакций.

15-16. Бесцветный газ А с резким характерным запахом, легче воздуха, реагирует с сильной кислотой В, при этом образуется соль С, водный раствор которой не образует осадков ни с хлоридом бария, ни с нитратом серебра. Что собой представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.

15-17. Вещество Х, образующееся при взаимодействии двух простых веществ, вступает в реакции как с хлором (в избытке), так и с хлороводородом. В результате обеих реакций получается одно и то же белое, растворимое в воде вещество. Предложите возможную структуру Х и напишите уравнения всех протекающих реакций.

15-18. При взаимодействии вещества А с хлороводородной кислотой выделяется бесцветный газ, если после завершения реакции к смеси добавить твердый гидроксид натрия, снова выделится газ, причем вдвое больше по объему и практически такой же массы. Какое соединение А отвечает упомянутым условиям? Напишите уравнения протекающих реакций.

15-19. При пропускании смеси азота и аммиака (объемные доли газов равны) над раскаленной смесью оксида кремния (IV) и оксида железа (II) масса последней уменьшилась на 4,8 г. Какой объем газовой смеси (н. у.) был пропущен?

15-20. К 24%-ному раствору нитрата аммония (плотность 1,1 г/мл) объемом 45,45 мл прибавили 80 г 10%-ного раствора гидроксида натрия. Полученный раствор быстро прокипятили (потерями паров воды пренебречь). Определите, какие вещества остались в растворе, и рассчитайте их массовые доли.

Глава 15. Подгруппа азота

15-21. При взаимодействии некоторого металла массой 2,64 г с азотом образовался нитрид массой 2,92 г. Определите его формулу.

15-22. При взаимодействии некоторого металла массой 4,11 г с фосфором образовался фосфид массой 4,73 г. Определите его формулу.

***15-23.** В процессе синтеза аммиака давление в реакторе упало на 10%. Определите состав полученной после реакции газовой смеси (в % по объему), если в исходной смеси содержание азота и водорода отвечало стехиометрическому соотношению.

***15-24.** Имеется смесь азота и водорода, которая легче гелия. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался аммиак с выходом 60%, в результате чего смесь стала тяжелее гелия. Определите области возможных объемных долей азота в исходной и конечной смесях.

***15-25.** При обработке водой смеси гидрида и фосфида щелочного металла с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по азоту 0,2926. Установите, какой металл входил в состав соединений.

***15-26.** При обработке водой смеси нитрида и фосфида щелочноземельного металла с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по криптону 0,2998. Установите, какой металл входил в состав соединений.

15-27. Какое количество вещества хлорида фосфора (V) образуется при нагревании 15,5 г белого фосфора в избытке хлора?

***15-28.** Для полной нейтрализации раствора, полученного при гидролизе 2,48 г некоторого галогенида фосфора, потребовалось 45 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/л. Определите формулу галогенида.

***15-29.** Напишите уравнение реакции взаимодействия пентахлорида фосфора с бутаноном.

15-30. Как можно выделить азот из его смеси с оксидом азота (IV)? Приведите уравнение реакции.

15-31. Напишите структурные формулы известных вам оксидов азота. Укажите валентности и степени окисления азота в этих соединениях.

15-32. В результате каких реакций образуется только оксид азота и вода в молярном отношении: а) 1 : 2; б) 2 : 3?

15-33. В атмосфере бурого газа А сгорает простое вещество В, при этом образуются два газообразных вещества — сложное и простое С. Оба эти вещества входят в состав воздуха. Простое вещество вступает в реакцию соединения с магнием. Что собой представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.

15-34. Массовая доля фосфора в одном из его оксидов равна 56,36%. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 7,58. Установите молекулярную формулу оксида.

15-35. Вычислите массу оксида фосфора (V), которую надо добавить к водному раствору, содержащему 3,4 г аммиака, для получения гидрофосфата аммония.

15-36. Какова валентность и степень окисления фосфора в диоксиде фосфора (V) P_4O_{10}?

15-37. Какие кислоты могут образоваться при растворении P_4O_{10} в воде?

15-38. Какая масса диоксида фосфора (V) образуется при полном сгорании фосфина, полученного из фосфида кальция Ca_3P_2 массой 18,2 г?

***15-39.** Как называется кислота, образующаяся при взаимодействии диоксида фосфора (III) с водой или соляной кислотой? Какова основность этой кислоты? Напишите соответствующие уравнения химических реакций и структурную формулу кислоты.

15-40. Вычислите массовую долю фосфора: а) в оксиде фосфора (III); б) в оксиде фосфора (V); в) в фосфористой кислоте.

15-41. Почему концентрированная азотная кислота окрашена в желтоватый цвет? Приведите необходимое для объяснения уравнение химической реакции.

15-42. Какое из химических свойств азотной кислоты заметно выделяет ее из всех других кислот?

15-43. Царская водка растворяет не только золото, но и платину. Закончите уравнение реакции и расставьте коэффициенты:

$$Pt + HNO_3 + HCl \longrightarrow H_2[PtCl_6] + \ldots$$

15-44. Приведите уравнения реакции цинка с концентрированной, разбавленной и очень разбавленной азотной кислотой.

15-45. Какие продукты образуются при термическом разложении кристаллических нитратов?

15-46. Какие нитраты называют селитрами?

15-47. Рассчитайте молярную концентрацию раствора азотной кислоты (плотность 1,4) с массовой долей HNO_3 65%.

15-48. Назовите вещества A, B и C, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:

$$A + O_2 \longrightarrow B$$

$$B + H_2O \xrightarrow{t^\circ} A + C$$

$$C + Cu \longrightarrow A + \ldots$$

$B + Cu \xrightarrow{t^\circ} A + \ldots$

Напишите полные уравнения реакций.

15-49. Газы, полученные при термическом разложении 27,25 г смеси нитратов натрия и меди (II), пропустили через 115,2 мл воды. При этом 1,12 л газа (н. у.) не поглотилось. Определите массовые доли веществ в исходной смеси и массовую долю вещества в растворе, полученном после поглощения газов.

15-50. Газ, полученный при взаимодействии 9,52 г меди с 50 мл 81%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,45 г/мл), пропустили через 150 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Определите массовые доли (в %) образовавшихся в растворе веществ.

15-51. При прокаливании смеси нитратов железа (II) и ртути образовалась газовая смесь, которая на 10% тяжелее аргона. Во сколько раз уменьшилась масса твердой смеси после прокаливания?

***15-52.** При прокаливании смеси нитрата натрия с нитратом неизвестного металла (степень окисления +3, в ряду напряжений находится между Mg и Cu) образовалось 27,3 г твердого остатка и выделилось 34,72 л (н. у.) смеси газов. После пропускания газов через раствор гидроксида натрия образовалось две соли, а объем газов сократился до 7,84 л. Установите формулу нитрата неизвестного металла.

***15-53.** Известно, что 50 мл раствора, содержащего нитрат магния и соляную кислоту, могут прореагировать с 34,5 мл 16,8%-ного раствора гидроксида калия (плотность раствора 1,16 г/мл), а прокаливание выпавшего при этом осадка дает 0,8 г твердого вещества. Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата магния и хлороводорода в исходном растворе, а также объем газа (при н. у.), который выделяется при внесении 0,8 г порошкообразной меди в 50 мл этого раствора.

15-54. Какой объем займут газы, образующиеся при взрыве нитрата калия массой 500 г в смеси с углеродом и серой, если при этом образуются сульфид калия, азот и оксид углерода (IV)?

15-55. Как из фосфора получить фосфорноватистую кислоту? Какова ее основность?

15-56. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой (вещества, закодированные буквами, не повторяются):

$$Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D \longrightarrow E \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2.$$

Все вещества содержат фосфор; в схеме три окислительно-восстановительные реакции подряд.

15-57. Твердое, белое, хорошо растворимое в воде соединение А представляет собой кислоту. При добавлении к водному раствору А оксида В образуется белое, нерастворимое в воде соединение С. При прокаливании при высокой температуре С в присутствии песка и угля образуется простое вещество, входящее в состав А. Что собой представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.

15-58. При гидролизе хлорида фосфора (V) образовалось 2,5 моль хлороводорода. Чему равна масса образовавшейся при этом ортофосфорной кислоты?

15-59. Какое количество вещества фосфорной кислоты прореагирует с 4%-ным раствором гидроксида натрия массой 250 г при условии, что образуется дигидрофосфат натрия?

15-60. При нагревании водного раствора метафосфорной кислоты HPO_3 образуется ортофосфорная кислота H_3PO_4. Рассчитайте массовую долю, исходную концентрацию (в % по массе)[1] раствора метафосфорной кислоты, при нагревании которого можно получить 19,6%-ный раствор ортофосфорной кислоты.

15-61. Какой минимальный объем 28%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,17 г/мл) следует прибавить к фосфату кальция массой 50 г для его растворения?

15-62. Фосфор, количественно выделенный из 31,0 г фосфата кальция, окислен в атмосфере кислорода, полученный препарат растворен в 200 мл 1,5 М раствора гидроксида калия. Какие соли и в каких количествах (моль) содержатся в полученном растворе?

15-63. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $Mg(NO_3)_2 + N_2 + H_2O$;

2) $HPO_3 + N_2O_5$;

3) $K_2HPO_4 + NH_3 + H_2O$;

4) $MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$;

5) $S + KNO_3 + NO + H_2O$;

6) $P_2O_5 + NO$.

Напишите полные уравнения реакций.

15-64. При окислении фосфора 60%-ным раствором азотной кислоты (плотность 1,37 г/мл) получены оксид азота (II) и ортофосфорная кислота, на нейтрализацию которой потребовалось 25 мл

---

[1] В литературе наряду с термином *массовая доля* используется термин *процентная концентрация*.

25%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,28 г/мл), причем образовался дигидрофосфат натрия. Рассчитайте объем азотной кислоты, взятой для окисления фосфора, и объем выделившегося газа (при н. у.).

15-65. К 175 мл раствора гидрофосфата калия с концентрацией 0,125 моль/л добавили 0,595 г олеума, при этом массовые доли кислых солей фосфорной кислоты в полученном растворе сравнялись. Вычислите массовую долю оксида серы (VI) в добавленном олеуме.

15-66. Имеется 6,3 г смеси серы и фосфора, которую обработали избытком концентрированной азотной кислоты при нагревании. При этом выделилось 24,64 л бурого газа (при н. у.). Полученные газы были пропущены через 949,4 г 6,5%-ного раствора гидроксида калия. Какие соли содержатся в полученном растворе и каковы их массовые доли? Определите массовые доли серы и фосфора в исходной смеси.

15-67. Составьте уравнение реакции HNO_2 с растворами карбоната натрия, иодида натрия и с хлорной водой.

15-68. Соли фосфорной кислоты являются ценными минеральными удобрениями. Наиболее распространенные среди них: а) *фосфоритная мука*; б) *суперфосфат*; в) *двойной суперфосфат*; г) *преципитат*; д) *аммофос*. Напишите химические формулы этих соединений. Какое из них наиболее богато фосфором?

ГЛАВА 16

Подгруппа углерода и кремния

Главную подгруппу IV группы составляют углерод, кремний, германий, олово и свинец. Электронные конфигурации их внешнего слоя — ns^2np^2, в соединениях они проявляют степени окисления от −4 до +4.

Среди элементов подгруппы *углерод играет особую роль* по двум причинам. Во-первых, углерод является важнейшей составной частью тканей всех растений и животных. В живых организмах его содержание колеблется от 1 до 25% от живого веса и до 45% от сухой массы растений. Во-вторых, атомы углерода обладают уникальной способностью соединяться между собой в длинные цепи, в том числе циклические, образуя громадное число органических соединений. К последним относятся белки, углеводы, жиры, витамины и другие важнейшие для жизни вещества. Органическим веществам посвящена третья часть книги (главы 21—33), в данной же главе рассматри-

ваются свойства образуемых углеродом простых веществ, его оксидов, карбидов, угольной кислоты и ее солей.

Кремний после кислорода — самый распространенный элемент в земной коре (27,6% по массе). В отличие от углерода *кремний* в свободном состоянии в природе не встречается, это — *элемент множества минералов*. Наиболее распространенными его соединениями являются оксид кремния (IV) (часто его называют *кремнеземом*, иногда — *кварцем, песком*) и соли кремниевых кислот, которые входят в состав таких, например, минералов, как *слюда* $KAl_3[Si_3O_{10}](OH,F)_2$ или *асбест* $(Mg,Fe)_6[Si_4O_{10}](OH)_6$. Кроме того, кремний не способен соединяться между собой в длинные цепи. Во всем же остальном кремний и его соединения очень похожи на неорганические соединения углерода, поскольку *оба элемента принадлежат к типичным неметаллам*.

Несмотря на то что германий Ge, олово Sn и свинец Pb — полные электронные аналоги углерода и кремния, их химические и физические свойства существенно различаются. Так, германий проявляет свойства полупроводников (промежуточные свойства металлов и неметаллов) и в этой связи находит широкое применение в технике, а олово и свинец — уже просто типичные металлы. Отсюда становится понятным, почему в современных учебниках главная подгруппа IV группы подразделяется на две самостоятельные — подгруппу углерода и подгруппу германия. Из названия главы следует, что в ней рассматриваются только углерод и кремний.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 14], [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 12], [Фримантл, т. 2, гл. 15.2], [Еремина, 1998, § 12], [Бабков, 1998, гл. 12].

§ 16.1. Типовые задачи с решениями

Задача 16-1. Напишите уравнения химических реакций, в результате которых возможно осуществить следующие превращения:

$$C \xrightarrow{1} CH_4 \xrightarrow{2} CO \xrightarrow{3} CO_2 \xrightarrow{4} CaCO_3 \xrightarrow{5} Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{6}$$

$$\xrightarrow{6} CaCO_3 \xrightarrow{7} CO_2 \xrightarrow{8} O_2.$$

Р е ш е н и е. 1) $C + 2H_2 \xrightarrow{t^\circ, Ni} CH_4$; 2) $CH_4 + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO + 3H_2$ (конверсия метана с водяным паром); 3) $2CO + O_2 = 2CO_2$; 4) $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$; 5) $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$;

6) $Ca(HCO_3)_2 \overset{t^\circ}{=} CaCO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$; 7) $CaCO_3 \overset{t^\circ}{=} CaO + CO_2\uparrow$; 8) $4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2$.

Задача 16-2. Рассчитайте, сколько кубических метров CO_2 (при н. у.) можно получить из 1,5 т известняка, содержащего 90% $CaCO_3$.

Решение. В 1,5 т известняка содержится $1,5 \cdot 0,9 = 1,35 \cdot 10^3$ кг $CaCO_3$, что составляет $1,35 \cdot 10^3/100 = 13,5$ кмоль. При прокаливании карбоната кальция или при действии на него соляной кислотой

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2\uparrow,$$

$$CaCO_3 + 2HCl \xrightarrow{t^\circ} CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

можно получить также 13,5 кмоль CO_2 объемом $13,5 \cdot 22,4 = 302,4$ м^3.

Ответ. 302,4 м^3 CO_2.

Задача 16-3. В одной из трех склянок имеется раствор гидроксида натрия, в другой — гидрокарбоната натрия, в третьей — карбоната натрия. Как распознать содержимое каждой склянки? Приведите уравнения реакций.

Решение. Склянка с гидроксидом натрия — единственная, где не выделяется газ при добавлении соляной кислоты:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O,$$

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O,$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O.$$

(*Выделение* CO_2 *при действии сильных кислот — качественная реакция на карбонаты и гидрокарбонаты.*)

Карбонат натрия можно отличить от гидрокарбоната по реакции с раствором хлорида кальция:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl,$$

$$CaCl_2 + NaHCO_3 \not\rightarrow.$$

Задача 16-4. При полном гидролизе смеси карбидов кальция и алюминия образуется смесь газов, которая в 1,6 раза легче кислорода. Определите массовые доли карбидов в исходной смеси.

Р е ш е н и е. В результате гидролиза образуются метан и ацетилен:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4\uparrow,$$
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow.$$

Пусть в исходной смеси содержалось x моль Al_4C_3 и y моль CaC_2, тогда в газовой смеси содержится $3x$ моль CH_4 и y моль C_2H_2. Средняя молярная масса газовой смеси равна:

$$M_{ср} = M(O_2)/1{,}6 = 20 = (3x \cdot 16 + y \cdot 26)/(3x + y),$$

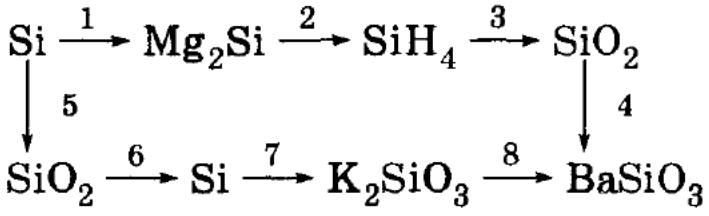
откуда $y = 2x$.

Массовые доли карбидов в исходной смеси равны:

$$\omega(Al_4C_3) = 144x/(144x + 64y) \cdot 100\% = 52{,}94\%,$$
$$\omega(CaC_2) = 64y/(144x + 64y) \cdot 100\% = 47{,}06\%.$$

О т в е т. 52,94% Al_4C_3, 47,06% CaC_2.

Задача 16-5. Напишите уравнения химических реакций, в результате которых возможно осуществить следующие превращения:



Р е ш е н и е: 1) $2Mg + Si \xrightarrow{t^\circ} Mg_2Si$;

2) $Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow$;

3) $SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$;

4) $BaO + SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} BaSiO_3$;

5) $Si + O_2 \xrightarrow{t^\circ} SiO_2$;

6) $2Mg + SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} 2MgO + Si$;

7) $Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$;

8) $BaCl_2 + K_2SiO_3 = BaSiO_3\downarrow + 2KCl$.

Задача 16-6. При взаимодействии сложного вещества А с избытком магния при нагревании образуются два вещества, одно из которых — В — под действием соляной кислоты выделяет ядовитый газ С. При сжигании газа С образуются исходное вещество А и вода.

Назовите вещества A, B и C. Напишите уравнения перечисленных химических реакций.

Р е ш е н и е. Вещество A — оксид кремния SiO_2. При взаимодействии SiO_2 с магнием сначала образуется кремний, который реагирует с избытком магния и образует силицид кремния Mg_2Si (вещество B):

$$SiO_2 + 4Mg = Mg_2Si + 2MgO.$$

Силицид магния легко гидролизуется с образованием ядовитого газа силана SiH_4 (вещество C):

$$Mg_2Si + 4HCl = SiH_4\uparrow + 2MgCl_2.$$

При сгорании силана образуются исходное вещество SiO_2 и вода:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O.$$

Задача 16-7. Смесь кремния и угля массой 5,0 г обработали избытком концентрированного раствора щелочи при нагревании. В результате реакции выделилось 2,8 л водорода (н. у.). Вычислите массовую долю углерода в этой смеси.

Р е ш е н и е. С раствором щелочи реагирует только кремний:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow.$$

$\nu(H_2) = 2{,}8/22{,}4 = 0{,}125$ моль, $\nu(Si) = 0{,}125/2 = 0{,}0625$ моль, $m(Si) = 0{,}025 \cdot 28 = 1{,}75$ г.

$m(C) = 5{,}0 - 1{,}75 = 3{,}25$ г. Массовая доля углерода равна: $\omega(C) = 3{,}25/5{,}0 = 0{,}65$, или 65%.

О т в е т. 65% C.

Задача 16-8. При сплавлении гидроксида натрия и оксида кремния (IV) выделилось 4,5 л водяных паров (измерено при 100 °C и 101 кПа). Какое количество вещества силиката натрия при этом образовалось?

Р е ш е н и е. При сплавлении происходит реакция:

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O\uparrow.$$

Количество вещества выделившейся воды равно: $\nu(H_2O) = PV/RT = 101 \cdot 4{,}5/(8{,}31 \cdot 373) = 0{,}147$ моль. Количество образовавшегося Na_2SiO_3 также равно 0,147 моль.

О т в е т. 0,147 моль Na_2SiO_3.

§ 16.2. Задачи и упражнения

16-1. Приведите уравнения радиоактивного распада, на которых основан метод определения возраста предметов органического происхождения.

16-2. Каковы валентности и степени окисления углерода в его соединениях?

16-3. Назовите все аллотропные модификации углерода и обоснуйте различие в их физических и химических свойствах.

16-4. В вашем распоряжении оказались графит и фуллерен. Каким образом можно различить эти аллотропы?

16-5. Перечислите основные области применения алмаза, графита, фуллеренов.

16-6. Медные троллейбусные провода нового троллейбуса при его первом выходе на линию были красно-оранжевого цвета. Объясните, почему через несколько дней после начала эксплуатации троллейбусные провода приобрели черный цвет.

16-7. Назовите аллотропные модификации кремния. Какая из них химически более активна и почему?

***16-8.** Расстояние между атомами углерода в алмазе и атомами кремния в кристаллическом кремнии равны 0,153 и 0,233 нм соответственно. Рассчитайте плотность кремния, если плотность алмаза равна 3,5 г/см^3.

16-9. Назовите и обоснуйте основную область использования кристаллического кремния.

16-10. Во сколько раз в земной коре атомов кислорода больше, чем атомов кремния? Массовые доли кислорода и кремния в земной коре соответственно равны 0,472 и 0,276.

16-11. Приведите по два уравнения реакций, в которых углерод и кремний выступают: а) в качестве восстановителей; б) в качестве окислителей.

16-12. При взаимодействии углерода с концентрированной серной кислотой выделилось 13,44 л газов (н. у.). Рассчитайте массу углерода, вступившего в реакцию.

16-13. Почему для полного растворения кремния недостаточно азотной кислоты и приходится использовать смесь концентрированных азотной и плавиковой кислот в молярном соотношении 1 : 3?

16-14. Завершите уравнения реакций, расставьте коэффициенты и укажите условия протекания процессов:

$C + SiO_2 \longrightarrow$

$C + CaCO_3 \longrightarrow$

$C + Na_2SO_4 \longrightarrow$

16-15. Напишите уравнения реакций и укажите условия, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

$$\underset{\text{(с примесями)}}{SiO_2} \xrightarrow{C} \underset{\text{(+ примеси)}}{Si} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{(+ примеси)}}{SiCl_4} \xrightarrow{\text{перегонка}} \underset{\text{(чистый)}}{SiCl_4} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{(чистый)}}{Si}$$

***16-16.** Для транзисторов и других элементов электронной техники используют кремний высокой чистоты. Получение кремния высокой чистоты проводят обычно по схеме, рассмотренной в задаче 16-15. Рассчитайте, какое количество вещества высокочистого кремния можно получить из 100 кг кремнезема, содержащего 10% примесей.

16-17. Образец стали массой 5 г при сжигании в токе кислорода дал углекислый газ массой 0,1 г. Какова массовая доля углерода в стали?

16-18. При сжигании антрацита массой 6 кг образовалось 10,6 $м^3$ углекислого газа (н. у.). Рассчитайте массовую долю углерода в антраците.

16-19. Что происходит, когда над раскаленным углем пропускают водяные пары? Как называется получающийся при этом продукт и для каких целей он используется? Напишите уравнения соответствующих реакций.

16-20. Смесь оксида углерода (II) и паров воды, содержащая 50% CO и 50% H_2O (по объему), пропущена при высокой температуре над железным катализатором. Константа равновесия «реакции сдвига» $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ при температуре проведения процесса оказалась равной 0,5. Рассчитайте выход продуктов и состав (в % по объему) равновесной газовой смеси.

16-21. Почему оксид углерода (II) только формально можно считать ангидридом муравьиной кислоты?

16-22. Приведите не менее трех уравнений химических реакций, иллюстрирующих применение CO в промышленных масштабах.

16-23. Для каких целей используют карбонилы металлов?

16-24. Приведите не менее трех названий, используемых для оксида углерода CO_2.

16-25. Как очистить CO от примесей H_2O и CO_2? Напишите уравнения реакций.

16-26. Напишите полные уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием оксида углерода (II):

а) $CuO + CO \longrightarrow$

б) $Cl_2 + CO \longrightarrow$

в) $H_2 + CO \longrightarrow$

г) $Ni + CO \longrightarrow$

Укажите условия протекания реакций, а также в каком качестве выступает CO в каждой из реакций — окислителя или восстановителя.

16-27. Почему твердый оксид углерода (IV) получил название «сухой лед»?

16-28. Почему pH дождевой воды всегда меньше 7?

16-29. В одной из пробирок имеется раствор гидроксида натрия, в другой — гидрокарбоната натрия, в третьей — карбоната натрия. Как распознать содержимое каждой пробирки? Приведите уравнения реакций.

16-30. Тонкий порошок гидрокарбоната натрия применяется для сухого огнетушения. Какое превращение происходит с содой при нагревании и как это связано с противопожарным действием?

16-31. В раствор гидроксида кальция опущены электроды, соединенные с источником тока. В цепь включена лампочка. Приведите график зависимости накала лампочки от объема CO_2, пропускаемого через раствор.

16-32. Приведите пример растворимой в воде соли, при действии на которую как кислоты, так и щелочи (при нагревании) выделяется газ. Напишите уравнения реакций.

16-33. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $CaCO_3 + BaCO_3 + H_2O$;

2) $CO_2 + HCl$;

3) $CaC_2 + CO$?

Напишите полные уравнения реакций.

16-34. Назовите вещества A, B и C, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:

$A + B + H_2O \longrightarrow C$

$A + HCl \longrightarrow B + \ldots$

$C + HCl \longrightarrow B + \ldots$

$A \xrightarrow{t^\circ} B + \ldots$

Напишите полные уравнения реакций.

16-35. При действии гидроксида кальция на раствор соли А образуется осадок В, а при действии хлорида кальция на раствор соли А ничего не происходит. Сильные кислоты растворяют вещество А с выделением газа С, не обесцвечивающего раствор перманганата калия. Что из себя представляют вещества А, В и С? Напишите уравнения всех реакций, о которых идет речь в задании.

16-36. Один из технических способов получения соды заключается в действии воды и углекислого газа на алюминат натрия. Составьте уравнение реакции.

16-37. Как получают соду по аммиачному способу Сольве? Можно ли аналогичным способом получить поташ? Ответ обоснуйте.

16-38. После пропускания 1 $м^3$ воздуха (н. у.) через раствор гидроксида бария образовалось 2,64 г осадка. Вычислите объемную долю углекислого газа в воздухе.

16-39. Через известковую воду пропущен 1 л (н. у.) смеси оксида углерода (II) и оксида углерода (IV). Выпавший при этом осадок был отфильтрован и высушен, масса его оказалась равной 2,45 г. Установите содержание газов в исходной смеси (в % по объему).

16-40. Смешали равные объемы растворов сульфита натрия (концентрация 0,008 моль/л) и бромида бария (концентрация 0,01 моль/л). Определите молярную концентрацию (моль/л) веществ в новом растворе с учетом того, что произведение растворимости сульфита бария $ПР_{BaSO_3} = 8{,}0 \cdot 10^{-7}$ $моль^2/л^2$.

16-41. При кипячении водного раствора питьевой соды образуется водный раствор карбоната натрия. Рассчитайте, какова должна быть массовая доля гидрокарбоната натрия в исходном растворе, чтобы после кипячения получить 5,83%-ный раствор карбоната натрия. Потерями воды при кипячении пренебречь.

16-42. После прокаливания смеси карбонатов магния и кальция масса выделившегося газа оказалась равна массе твердого остатка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси. Какой объем углекислого газа (н. у.) может быть поглощен 10 г этой смеси, находящейся в воде в виде суспензии?

***16-43.** Для полного разложения некоторого количества карбоната магния потребовалось 5,1 кДж теплоты. Полученный оксид уг-

лерода (IV) был поглощен 5,7%-ным раствором гидроксида бария массой 75 г. Рассчитайте массу образовавшейся при этом соли. Тепловой эффект реакции разложения карбоната магния составляет 102 кДж/моль.

*16-44. Для полного разложения некоторого количества карбоната кальция потребовалось 133,5 кДж теплоты. Полученный оксид кальция полностью прореагировал при прокаливании его с 27 г углерода без доступа воздуха. Рассчитайте массу образовавшегося при этом карбида. Тепловой эффект реакции разложения карбоната кальция составляет 178 кДж/моль.

*16-45. Образец смеси карбоната и гидрокарбоната аммония поместили в замкнутый сосуд, нагрели до 900 °С и при этой температуре измерили давление p_1. Другой образец смеси той же массы обработали газообразным аммиаком, полученный продукт поместили в сосуд того же объема и также нагрели до 900 °С. Давление p_2, измеренное в этом случае, оказалось в 1,2 раза больше, чем p_1. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

16-46. В виде каких соединений встречается оксид кремния (IV) в природе?

16-47. В чем заключается причина резкого различия в физических свойствах SiO_2 и CO_2?

16-48. Приведите уравнения реакций, которые лежат в основе получения различных стекол.

16-49. Обычным сырьем при варке стекла бывают сода, известняк и кремнезем. Рассчитайте необходимую массу сырья для производства 478 кг стекла, состав которого описывается формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.

*16-50. Стекло *хрусталь* имеет следующий состав (в % по массе): SiO_2 — 56,5; Al_2O_3 — 0,5; CaO — 1,0; PbO — 27,0; Na_2O — 6,0; K_2O — 10,0. Рассчитайте молярные соотношения оксида кремния и метасиликатов в хрустале.

16-51. Смесь оксида кремния (IV) и карбоната кальция сильно нагрели, масса выделившегося при этом газа оказалась в 1,818 раза меньше твердого остатка. Масса твердого остатка при промывании водой уменьшилась. Вычислите, во сколько раз в исходной смеси число атомов кислорода было больше числа атомов кремния.

16-52. Определите объем водорода (н. у.), выделившегося при обработке раствором гидроксида натрия смеси, полученной при сплавлении 6 г магния с 45 г оксида кремния (IV).

16-53. Какие соединения называют жидкими стеклами? На каких свойствах жидких стекол основано их практическое использование?

16-54. На чем основан принцип «схватывания» обычного и портландского цементов?

16-55. Приведите формулу летучего соединения кремния, имеющего минимальную плотность по воздуху. Докажите, что соединения кремния с меньшей относительной молекулярной массой нет.

16-56. В чем причина существенно большей реакционной способности силанов по сравнению с алканами? Приведите уравнения соответствующих химических реакций.

16-57. Приведите уравнение реакции получения карборунда.

16-58. Простое вещество А реагирует с водородом со взрывом, образуя газ В, водный раствор которого является слабой кислотой, растворяющей оксид кремния (IV) с выделением газа С. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

16-59. При обработке кислотой 9,92 г смеси карбидов кальция и алюминия выделилось 4,48 л (при н. у.) смеси газов. Определите массовые доли карбидов в смеси.

ГЛАВА 17

Свойства *s*-металлов и их соединений

s-Элементами называются элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы, а также гелий. Все они, кроме водорода и гелия, являются *металлами*. Металлы I группы называются *щелочными*, поскольку все они реагируют с водой, образуя щелочи. Металлы II группы, за исключением бериллия, принято называть *щелочноземельными*. Возникновение этого термина связано со старинным названием оксидов этих металлов — «щелочные земли». Франций, завершающий I группу, и радий, завершающий II группу, являются *радиоактивными* элементами. Единственный природный изотоп ^{223}Fr имеет период полураспада $\tau_{1/2}$ = 22 мин, поэтому о его химических свойствах известно не так уж много.

Все *s*-металлы имеют по одному или два валентных электрона. Поскольку эти металлы имеют низкие значения потенциалов (энергий) ионизации (ПИ) и электроотрицательностей (ЭО) (табл. 17.1), они могут легко отдавать свои *s*-электроны, образуя ионы с устойчивыми электронными конфигурациями благородных газов.

Таблица 17.1

Некоторые свойства *s*-металлов

Элемент	Металлический радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С
Группа I						
Li	0,152	5,32	1,0	0,53	181	1347
Na	0,190	5,14	0,9	0,97	98	883
K	0,227	4,34	0,8	0,86	64	774
Rb	0,248	4,18	0,8	1,53	39	688
Cs	0,265	3,89	0,8	1,87	28	678
Группа II						
Be	0,113	9,32	1,6	1,85	1278	2970
Mg	0,160	7,65	1,3	1,74	649	1090
Ca	0,197	6,11	1,0	1,55	839	1484
Sr	0,215	5,70	1,0	2,54	769	1384
Ba	0,217	5,21	0,9	3,59	729	1637

Все *s*-металлы при обычных условиях находятся в твердом состоянии, ни один из них не образует аллотропных модификаций. Металлы I группы очень мягкие и имеют небольшую плотность по сравнению с другими металлами. Литий, натрий и калий *легче воды* и плавают на ее поверхности, реагируя с ней. Металлы II группы тверже, чем металлы I группы. Они имеют сравнительно более высокую плотность, хотя она гораздо меньше, чем у переходных металлов (см. гл. 19).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 15], [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 13], [Фримантл, т. 2, гл. 13], [Еремина, 1998, § 9, 10], [Бабков, 1998, гл. 13].

§ 17.1. Типовые задачи с решениями

Задача 17-1. При взаимодействии 10,96 г металла с водой выделилось 1,792 л водорода. Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

Р е ш е н и е. Поскольку металл двухвалентен, его реакция с водой описывается уравнением:

$$Me + 2H_2O = Me(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Согласно уравнению $\nu(Me) = \nu(H_2) = 1{,}792/22{,}4 = 0{,}08$ моль. Отсюда молярная масса металла равна $M(Me) = m/\nu = 10{,}96/0{,}08 = 137$ г/моль. Этот металл — барий.

О т в е т. Барий.

Задача 17-2. Как можно установить, что при горении металлического калия образуется не оксид, а пероксид?

Р е ш е н и е. Пероксид калия, в отличие от оксида, — сильный окислитель. Он окисляет иодиды в кислой среде до иода:

$$K_2O_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = I_2\downarrow + 2K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Оксид калия реагирует не с KI, а с H_2SO_4:

$$K_2O + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O.$$

Задача 17-3. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$$NaCl \longrightarrow Na \longrightarrow NaH \longrightarrow NaOH \longrightarrow NaHSO_3.$$

Р е ш е н и е. Натрий образуется при электролизе *расплава* хлорида натрия:

$$2NaCl = 2Na + Cl_2\uparrow.$$

Натрий реагирует с водородом:

$$2Na + H_2 = 2NaH.$$

Гидрид натрия полностью гидролизуется под действием воды:

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow.$$

При пропускании избытка сернистого газа через раствор гидроксида натрия образуется гидросульфит натрия:

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3.$$

Задача 17-4. При действии избытка углекислого газа на 32,9 г неизвестного соединения металла с кислородом образовалось твердое вещество А и выделился газ В. Вещество А растворили в воде и добавили избыток раствора нитрата бария, при этом выпало 27,58 г осадка. Газ В пропустили через трубку с раскаленной медью, и масса трубки увеличилась на 6,72 г. Установите формулу исходного соединения.

Р е ш е н и е. Из условия задачи ясно, что после пропускания CO_2 над кислородным соединением металла образовался карбонат металла, причем щелочного (поскольку карбонаты только щелочных металлов достаточно хорошо растворимы в воде), и выделился кислород. Пусть формула исходного соединения — Me_xO_y. Уравнения реакций:

$$2Me_xO_y + xCO_2 = xMe_2CO_3 + (y - 0{,}5x)O_2\uparrow,$$
$$Me_2CO_3 + Ba(NO_3)_2 = BaCO_3\downarrow + 2MeNO_3,$$
$$2Cu + O_2 = 2CuO.$$

Увеличение массы трубки с нагретой медью равно массе прореагировавшего по последней реакции кислорода, поэтому: $\nu(O_2) = 6{,}72/32 = 0{,}21$ моль.

По второй реакции $\nu(BaCO_3) = 27{,}58/197 = 0{,}14$ моль $= \nu(Me_2CO_3)$, следовательно, $\nu(Me) = 2 \cdot \nu(Me_2CO_3) = 0{,}28$ моль. Отношение коэффициентов в уравнении реакции равно отношению количеств веществ (в молях), поэтому из первого уравнения следует, что $x/(y - 0{,}5x) = 0{,}14/0{,}21$, откуда получаем, что $x : y = 1 : 2$. Поэтому можно заключить, что простейшая формула кислородного соединения — MeO_2.

Поскольку $\nu(MeO_2) = \nu(Me) = 0{,}28$ моль, то молярная масса кислородного соединения равна: $M(MeO_2) = 39{,}2/0{,}28 = 117{,}5$ г/моль, а молярная масса металла: $M(Me) = 117{,}5 - 32 = 85{,}5$ г/моль. Этот металл — рубидий (Rb). Искомая формула — RbO_2.

О т в е т. RbO_2.

Задача 17-5. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$$Mg \longrightarrow MgSO_4 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 \longrightarrow MgO \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg.$$

Р е ш е н и е. Магний растворяется в разбавленной серной кислоте:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2\uparrow.$$

Сульфат магния вступает в обменную реакцию в водном растворе с нитратом бария:

$$MgSO_4 + Ba(NO_3)_2 = BaSO_4\downarrow + Mg(NO_3)_2.$$

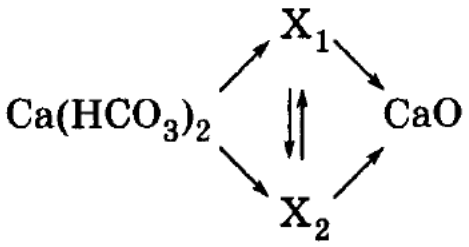
При сильном прокаливании нитрат магния разлагается:

$$2Mg(NO_3)_2 = 2MgO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Оксид магния — типичный основный оксид. Он растворяется в уксусной кислоте:

$$MgO + 2CH_3COOH = (CH_3COO)_2Mg + H_2O.$$

Задача 17-6. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (каждая стрелка обозначает одно уравнение реакции):



Определите неизвестные вещества.

Р е ш е н и е. Оксид кальция может образоваться при разложении кислородсодержащих солей кальция, например карбоната и нитрата, поэтому X_1 — $CaCO_3$, X_2 — $Ca(NO_3)_2$. Карбонат кальция образуется при нейтрализации гидрокарбоната кальция щелочью:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O.$$

Нитрат кальция получается при действии азотной кислоты на карбонат и гидрокарбонат кальция:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2CO_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Термическое разложение карбоната и нитрата кальция протекает по уравнениям:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2\uparrow,$$

$$2Ca(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CaO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Карбонат кальция нерастворим в воде, поэтому его можно получить из нитрата кальция по обменной реакции с растворимым карбонатом:

$$Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaNO_3.$$

Ответ. X_1 — $CaCO_3$, X_2 — $Ca(NO_3)_2$.

Задача 17-7. Смешали 1 моль оксида кальция, 2 моль карбида кальция и 3 моль фосфида кальция. Какой объем воды может вступить в реакцию с 16 г такой смеси? Сколько граммов гидроксида кальция при этом образуется?

Решение. Пусть в смеси содержится x моль CaO, тогда $\nu(CaC_2) = 2x$, $\nu(Ca_3P_2) = 3x$. Общая масса смеси равна $m = m(CaO) + m(CaC_2) + m(Ca_3P_2) = 56x + 64 \cdot 2x + 182 \cdot 3x = 730x = 16$ г, откуда $x = 0{,}0219$ моль.

При действии воды на смесь происходят реакции:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2,$$

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow,$$

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow.$$

В первую реакцию вступает x моль воды, во вторую — $4x$ моль и в третью — $18x$ моль, всего $23x$ моль воды. В первой реакции образуется x моль $Ca(OH)_2$, во второй — $2x$ моль и в третьей — $9x$ моль, всего — $12x$ моль $Ca(OH)_2$.

$\nu(H_2O) = 23 \cdot 0{,}0219 = 0{,}504$ моль, $m(H_2O) = 0{,}504 \cdot 18 = 9{,}07$ г, $V(H_2O) = 9{,}1$ мл.

$\nu(Ca(OH)_2) = 12 \cdot 0{,}0219 = 0{,}263$ моль, $m(Ca(OH)_2) = 0{,}263 \cdot 74 = 19{,}5$ г.

Ответ. 9,1 мл H_2O; 19,5 г $Ca(OH)_2$.

Задача 17-8. Объясните, почему при практическом осуществлении электролиза раствора хлорида натрия объем водорода, выделяющегося на катоде, бывает несколько больше объема хлора, выделяющегося на аноде (объемы газов измеряют при одинаковых условиях).

Решение. При электролизе раствора хлорида натрия на электродах протекают следующие процессы:

на катоде: 1	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$
на аноде: 1	$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH.$$

В растворе в ходе электролиза появляются ионы OH^-. Если бы катодное и анодное пространства были строго изолированы друг от друга, то объем водорода, выделяющегося на катоде, был бы равен объему хлора, выделяющегося на аноде. На практике образующийся хлор частично может взаимодействовать со щелочью:

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O.$$

В результате объем получаемого водорода оказывается больше, чем объем хлора, выделяющегося из раствора (см. задачу 20-7).

§ 17.2. Задачи и упражнения

17-1. Объясните закономерности в изменении физических свойств металлов, представленных в табл. 17.1.

17-2. Назовите металл, который почти вдвое легче воды.

17-3. Кристаллическое строение металлов обусловливает их важнейшие свойства. Рентгеноструктурные исследования позволили установить три основные типа структур металлов: *гексагональная плотная упаковка* (ГПУ), *гранецентрированная кубическая упаковка* (ГКУ) и *объемно-центрированная кубическая упаковка* (ОЦКУ). Какие типы упаковок имеют щелочные и щелочноземельные металлы?

17-4. Чем объясняется несистематичность в значениях плотностей, а также температур плавления и кипения у металлов II группы?

17-5. Объясните различную последовательность расположения щелочных металлов в ряду напряжений и в периодической системе.

17-6. Серебристо-белое легкое простое вещество A, обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует с водой при нагревании, при этом образуются два вещества — простое и сложное, B. Вещество B реагирует с кислотой C, образуя соль, раствор которой при добавлении хлорида бария дает белый осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах. Назовите вещества A, B и C. Напишите уравнения реакций.

17-7. При взаимодействии 6,0 г металла с водой выделилось 3,36 л водорода (н. у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

17-8. При электролизе расплава 13,4 г некоторого вещества *на аноде* выделилось 1,12 л водорода. Определите неизвестное вещество.

17-9. При электролизе расплава 14,6 г некоторого вещества *на аноде* выделилось 1,12 л азота. Определите неизвестное вещество.

17-10. Важная область применения пероксидов и супероксидов щелочных металлов — регенерация кислорода в замкнутых помещениях. Так, на космических орбитальных станциях кислород регенерируют с помощью супероксида калия KO_2. Считая, что каждый космонавт в течение суток выдыхает 1 кг углекислого газа, и зная, что на борту станции содержится 436 кг KO_2, определите, в течение скольких суток будет обеспечена жизнедеятельность космического экипажа, состоящего из трех человек.

17-11. При действии избытка углекислого газа на 8,7 г неизвестного соединения металла с кислородом образовалось твердое вещество А и выделился газ В. Вещество А растворили в воде и добавили избыток раствора нитрата бария, при этом выпало 9,85 г осадка. Газ В пропустили через трубку с раскаленной медью, и масса трубки увеличилась на 4,00 г. Установите формулу исходного соединения.

17-12. Напишите уравнение реакции между оксидом элемента II группы и оксидом элемента 3-го периода.

17-13. Почему нельзя тушить горящий магний углекислотным огнетушителем?

17-14. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$$LiCl \longrightarrow Li \longrightarrow Li_3N \longrightarrow LiOH \longrightarrow LiHSO_3.$$

17-15. Имеется смесь кальция, оксида кальция и карбида кальция с молярным соотношением 1 : 3 : 4 (в порядке перечисления). Какой объем воды может вступить в химическое взаимодействие с 35 г такой смеси?

17-16. При обработке водой смеси гидрида и нитрида металла (со степенью окисления +2) с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по водороду 2,25. Установите, какой металл входил в состав соединений.

17-17. При обработке водой смеси гидрида и фосфида щелочного металла с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по гелию 2,2. Установите, какой металл входил в состав соединений.

17-18. При полном разложении нитрата щелочного металла масса образовавшихся газообразных продуктов составила 78,26% от исходной массы нитрата. Установите формулу нитрата.

17-19. При нагревании 6,2 г оксида щелочного металла в атмосфере оксида серы (IV) образовалось 12,6 г соли. Определите состав образовавшейся соли.

17-20. Для растворения 6 г оксида двухвалентного металла потребовалось 60 г 24,5%-ной серной кислоты. Установите формулу оксида.

17-21. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) нитратом магния и цезием;
2) хлоратом калия (бертолетовой солью) и оксидом фосфора (III);
3) магнием и серной кислотой;
4) ацетатом калия и гидроксидом натрия;
5) гидрокарбонатом калия и гидроксидом кальция.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают. Если реакции могут приводить к различным веществам, укажите, в чем состоит различие в условиях проведения этих процессов.

17-22. Какое количество вещества гидроксида кальция следует прибавить к 162 г 5%-ного раствора гидрокарбоната кальция для получения средней соли?

17-23. Рассчитайте количество вещества воды, в котором необходимо растворить 18,8 г оксида калия для получения 5,6%-ного раствора гидроксида калия.

17-24. Смешали 50,0 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 10,0% и 100 г гидрокарбоната натрия с массовой долей 5,0%. Рассчитайте массовые доли веществ в новом растворе.

17-25. Смесь оксида натрия и оксида калия общей массой 6 г растворили в 100 г 15%-ного раствора гидроксида калия. На нейтрализацию полученного раствора потребовалось 72,89 мл 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл). Рассчитайте массовые доли оксидов в исходной смеси.

17-26. Для растворения 1,056 г твердой смеси CaO и $CaCO_3$ с образованием хлорида требуется 10 мл 2,2 М раствора хлороводородной кислоты. Рассчитайте массовый состав (в %) исходной смеси.

17-27. Прокалили 31,1 г смеси карбоната и гидроксида кальция. Для полного поглощения газообразных (н. у.) продуктов прокаливания требуется минимально 90 г раствора гидроксида натрия. При этом гидроксид натрия прореагировал полностью и образовался 16,55%-ный раствор продукта реакции. Определите состав исходной смеси и раствора гидроксида натрия (в массовых долях).

17-28. При прокаливании смеси, содержащей равные числа молей сульфата, нитрата и карбоната неизвестного металла, масса смеси уменьшилась на 46,4 г. Определите формулы трех указанных солей и их массы в смеси, если смесь не содержит примесей, а содержание в ней металла составляет 30% по массе.

17-29. Смесь равных количеств гидроксида и карбоната металла, имеющего в этих соединениях степень окисления +2, прокалили. Масса твердого остатка оказалась меньше массы исходной смеси в 1,775 раза. К этому остатку добавили в 10 раз большую массу 5%-ного раствора серной кислоты. Рассчитайте массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

***17-30.** Произведение растворимости $CaSO_4$ равно $6{,}1 \cdot 10^{-5}$. Укажите, будет ли выпадать осадок $CaSO_4$ в следующих случаях: а) при смешивании равных объемов 0,002 М раствора $CaCl_2$ и 0,002 М раствора Na_2SO_4; б) при смешивании равных объемов 0,04 М раствора $CaCl_2$ и 0,04 М раствора Na_2SO_4.

17-31. Как проще всего можно различить соединения калия и натрия?

17-32. Молярное соотношение карбоната кальция, гидрокарбоната кальция и нитрата кальция в смеси массой 100 г равно 1 : 2 : 3 (в порядке перечисления). Какой объем при 1200 °С и нормальном давлении займут газообразные продукты разложения этой смеси?

17-33. Через электролизер, содержащий 500 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 4,6% (плотность 1,05 г/мл), пропустили электрический ток. Спустя несколько часов концентрация раствора гидроксида натрия в электролизере достигла массовой доли NaOH 10%. Определите объем газов (н. у.), выделившихся на электродах.

***17-34.** Для полного разложения некоторого количества гашеной извести потребовалось 81 кДж теплоты. Полученная негашеная известь была растворена в 147 г 10%-ного раствора фосфорной кислоты. Рассчитайте массовую долю образовавшейся при этом соли. Тепловой эффект реакции разложения гашеной извести составляет 108 кДж/моль.

17-35. Определите состав смеси хлоридов натрия и калия (в г), если известно, что при нагревании 4,15 г этой смеси с избытком концентрированной серной кислоты было получено газообразное вещество, при растворении которого в 22,8 мл воды получили кислый раствор. Чему равна массовая доля вещества в этом растворе, если при действии на раствор избытка цинковой пыли выделилось 0,672 л газа (н. у.)?

17-36. Какого состава образуются соли и каковы их массовые доли в растворе, полученном при поглощении 24,6 л хлора (измеренного при температуре 27 °С и давлении 100 кПа) 326,53 мл 20%-ного горячего раствора гидроксида натрия (плотность 1,225 г/мл)?

17-37. Смесь хлората и нитрата калия массой 6,49 г с каталитической добавкой оксида марганца (IV) нагрели до полного прекращения выделения газа. Этот газ пропустили через трубку с нагретой медью. Образовавшееся вещество обработали 53,1 мл 19,6%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,13 г/мл). Для нейтрализации оставшейся кислоты потребовалось 25 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,6 моль/л. Вычислите массовые доли солей в смеси и объем газа (н. у.), выделившегося при нагревании.

17-38. Газ, выделившийся при нагревании 2,88 г смеси хлорида натрия и дигидрата хлорида меди (II) с избытком концентрированной серной кислоты, поглощен 17,7 мл 12%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,13 г/мл). Образовавшийся раствор может быть полностью нейтрализован 15 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,67 моль/л. Вычислите массовые доли солей в исходной смеси и объем выделившегося газа (н. у.).

17-39. Для анализа сплава бария с магнием навеску этого сплава растворили в разбавленной соляной кислоте, а к полученному раствору добавили избыток раствора сульфата натрия. Масса выпавшего осадка оказалась равной массе исходного сплава. Определите массовую долю магния в сплаве.

***17-40.** Смесь гидридов лития и натрия прореагировала с водой объемом 193 мл. Масса полученного после этого раствора оказалась на 1 г меньше суммы масс исходных веществ, а массовая доля щелочей в растворе составила 8%. Определите количества веществ исходных гидридов.

***17-41.** Определите формулу кристаллогидрата сульфата магния, если известны масса тигля, в котором прокаливается кристаллогидрат (17,3 г), масса тигля с загруженным для прокаливания кристаллогидратом (20,72 г) и масса тигля с веществом, оставшимся в нем после прокаливания (19,05 г).

17-42. После полного обезвоживания 2,11 г смеси глауберовой соли ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) и соды ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) ее масса уменьшилась до 0,85 г. Определите массовый состав (в % по массе) исходной смеси кристаллогидратов.

17-43. Натрий массой 5,75 г добавили к 96%-ному водному раствору этанола объемом 112,5 мл (плотность 0,8 г/мл). Определите массовые доли веществ в растворе по окончании реакции.

***17-44.** Одними из важнейших *металлорганических* соединений оказались *магнийорганические* соединения типа R—Mg—X, называемые *реактивами Гриньяра*. Вычислите массу реактива Гриньяра, которая может быть получена из 109 г бромида этана, если реакция прошла с выходом 75,2%.

17-45. Вычислите массу натрия, необходимую для получения 33,6 л бутана (н. у.) по *реакции Вюрца*.

17-46. Какова биологическая роль соединений щелочных и щелочноземельных металлов?

ГЛАВА 18

Главная подгруппа III группы

Алюминий — основной представитель *металлов* главной подгруппы III группы периодической системы. Свойства его аналогов — *галлия, индия* и *таллия* — напоминают свойства алюминия, поскольку все эти элементы имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня ns^2np^1 и могут проявлять степень окисления +1 или +3 (табл. 18.1).

Таблица 18.1

Электронное строение элементов главной подгруппы III группы

Атомный номер	Название и символ	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Степени окисления
5	Бор B	$[He]2s^22p^1$	0,083	8,3	2,0	+3
13	Алюминий Al	$[Ne]3s^23p^1$	0,143	6,0	1,5	+1, +3
31	Галлий Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	0,122	6,0	1,6	+1, +3
49	Индий In	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	0,163	5,8	1,7	+1, +3
81	Таллий Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	0,170	6,1	1,8	+1, +3

Глава 18. Главная подгруппа III группы

С увеличением порядкового номера металлический характер элементов усиливается.

Бор — *неметалл*, значительно отличающийся по свойствам от остальных элементов (высокие значения потенциала ионизации (ПИ), энергии связи, $t_{пл}$ и $t_{кип}$ — см. табл. 18.1 и 18.2) и больше похожий на кремний (см. ниже замечание о *диагональных соотношениях* между элементами!). Остальные элементы — легкоплавкие металлы, In и Tl — чрезвычайно мягкие.

Таблица 18.2

Физические свойства элементов главной подгруппы III группы

Элемент	Энергия связи, эВ	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
B	5,83	2,34	2300	3658
Al	3,38	2,70	660	2467
Ga	2,87	5,91	29,8	2227
In	2,52	7,30	156	2080
Tl	1,89	11,85	304	1457

Все элементы группы трехвалентны, но с увеличением порядкового номера более характерной становится валентность I.

Ранее мы уже отмечали (см. гл. 3), что электроотрицательность элементов обычно увеличивается при перемещении вправо вдоль периода, но уменьшается при перемещении вниз по группе. В результате этого наиболее реакционноспособные *металлы сосредоточены в нижнем левом углу* периодической таблицы, а наиболее реакционноспособные *неметаллы — в верхнем правом углу*. Эта закономерность достаточно подробно обсуждается в школьной учебной литературе и поэтому хорошо известна заинтересованному читателю. К сожалению, очень редко обращается внимание на другую, казалось бы частную, но также очень важную закономерность — существование так называемых *диагональных соотношений* в периодической таблице. Каждое *диагональное соотношение связывает* между собой *пару элементов, находящихся в соседних группах, но обладающих сходными химическими и физическими свойствами*. Классически-

ми примерами таких пар называют литий и магний, бериллий и алюминий, бор и кремний:

	Группа		
	I	II	III
2-й период	Li	Be	B
3-й период		Mg	Al Si

Вхождение алюминия и бора в диагональные пары — еще одно обстоятельство, оправдывающее рассмотрение в данной главе свойств только этих двух элементов подгруппы: алюминия, как типичного представителя *p*-металлов, и *p*-неметалла бора, проявляющего аномальные свойства по сравнению со всеми другими элементами подгруппы.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 16], [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 14], [Фримантл, т. 2, гл. 11, с. 29; гл. 15.1], [Бабков, 1998, гл. 13.2], [Еремина, 1998, § 11].

§ 18.1. Типовые задачи с решениями

Задача 18-1. Написать уравнения реакций превращения алюминия и его соединений и указать условия их протекания:

$$Al \xrightarrow{1} AlCl_3 \xrightarrow{2} Al(NO_3)_3 \xrightarrow{3} KAlO_2 \xrightarrow{4} K[Al(OH)_4] \xrightarrow{5} Al(OH)_3 \xrightarrow{6} \xrightarrow{6} AlCl_3 \xrightarrow{7} Al.$$

Р е ш е н и е. 1) $2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$; 2) $AlCl_3 + 3AgNO_3 = 3AgCl\downarrow + Al(NO_3)_3$;

3) $4Al(NO_3)_{3(тв)} + 2K_2CO_{3(тв)} \overset{t^\circ}{=} 4KAlO_2 + 12NO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$;

4) $KAlO_2 + 2H_2O = K[Al(OH)_4]$; 5) $K[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3\downarrow + KHCO_3$;

6) $Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$; 7) $2AlCl_3 \xrightarrow[\text{катод}]{} 2Al + 3Cl_2\uparrow$.

Задача 18-2. В одной пробирке находится раствор хлорида магния, в другой — хлорида алюминия. С помощью какого одного реактива можно установить, в каких пробирках находятся эти соли?

Р е ш е н и е. Алюминий отличается от магния тем, что его гидроксид $Al(OH)_3$ амфотерен и растворяется в щелочах. Поэтому

при приливании избытка раствора щелочи к раствору $AlCl_3$ образуется прозрачный раствор:

$$AlCl_3 + 4KOH = K[Al(OH)_4] + 3KCl.$$

Гидроксид магния в щелочах нерастворим, поэтому при приливании раствора щелочи к раствору хлорида магния выпадает осадок:

$$MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2KCl.$$

Задача 18-3. В одной пробирке находится водный раствор хлорида бериллия, в другой — бромид бора (III). С помощью какого одного реактива можно различить эти растворы?

Р е ш е н и е. Так же как и в предыдущей задаче таким реактивом может быть щелочь, но по нескольку отличающимся причинам. Водный раствор хлорида бериллия действительно содержит ионы Be^{2+} и Cl^-, образовавшиеся в результате диссоциации растворившейся соли $BeCl_2$. Поэтому при добавлении по каплям раствора щелочи к раствору $BeCl_2$ сначала образуется *осадок гидроксида бериллия* (бериллий — *не* щелочноземельный металл и гидроксид бериллия — *не* щелочь!):

$$BeCl_2 + 2KOH = Be(OH)_2\downarrow + 2KCl.$$

При дальнейшем прибавлении щелочи этот осадок растворится, поскольку *гидроксид бериллия*, так же как гидроксид алюминия, *амфотерен* (см. замечание о диагональных соотношениях выше во введении!):

$$Be(OH)_2 + 2KOH = K_2[Be(OH)_4].$$

Водный же раствор BBr_3 на самом деле изначально *не* содержит бромида бора, поскольку он полностью гидролизуется, образуя *ортоборную (борную)* кислоту H_3BO_3:

$$BBr_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HBr,$$

поэтому при добавлении в эту пробирку щелочи не наблюдается никаких видимых изменений:

$$KOH + H_3BO_3 = KH_2BO_3 + H_2O,$$
$$KOH + HBr = KBr + H_2O.$$

Задача 18-4. Взаимодействие простых веществ A и B при высоких температурах приводит к образованию тугоплавкого соединения C, используемого в качестве абразивного материала. При сгорании одного моля C массой 56 г в атмосфере кислорода образуется два мо-

ля твердого кислотного оксида Д и 1 моль газообразного кислотного оксида Е, который вызывает помутнение известковой воды. Приведите формулы веществ А — Е и напишите уравнения реакций.

Р е ш е н и е. А — бор В, В — углерод С, С — карбид бора B_4C, Д — ангидрид борной кислоты B_2O_3, Е — CO_2.

Уравнения реакций:

$4B + C = B_4C$,

$B_4C + 4O_2 = 2B_2O_3 + CO_2\uparrow$,

$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$.

Задача 18-5. Составьте полные уравнения следующих реакций:

1) $AlCl_3 + KOH_{(изб)} \longrightarrow$

2) $AlCl_3 + NH_{3(изб)} + H_2O \longrightarrow$

3) $Al(NO_3)_3 + Na_2S + H_2O \longrightarrow$

4) $Na[Al(OH)_4] + CO_2 \longrightarrow$

5) $B_2O_{3(тв)} + KOH_{(тв)} \longrightarrow$

6) $H_3BO_3 + NaOH + H_2O \longrightarrow$

Р е ш е н и е. 1) При действии щелочи на соли алюминия выпадает осадок гидроксида алюминия, который растворяется в избытке щелочи с образованием алюмината:

$AlCl_3 + 4KOH = K[Al(OH)_4] + 3KCl$.

2) При действии раствора аммиака на соли алюминия выпадает осадок гидроксида алюминия:

$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.

В отличие от щелочей раствор аммиака не растворяет гидроксид алюминия. Именно поэтому аммиак используют для полного осаждения алюминия из водных растворов его солей.

3) Сульфид натрия усиливает гидролиз хлорида алюминия и доводит его до конца, до $Al(OH)_3$. В свою очередь, хлорид алюминия усиливает гидролиз сульфида натрия и доводит его до конца, до H_2S:

$2Al(NO_3)_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaNO_3$.

4) Алюминат натрия образован очень слабой кислотой — гидроксидом алюминия, поэтому он легко разрушается в водном растворе даже под действием слабых кислот, например угольной:

$Na[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3$.

5) B_2O_3 — ангидрид метаборной (HBO_2), ортоборной (H_3BO_3) и тетраборной ($H_2B_4O_7$) кислот. При его сплавлении со щелочами образуются метабораты:

$B_2O_3 + 2KOH \xrightarrow{t^\circ} 2KBO_2 + H_2O$.

6) При обработке H_3BO_3 избытком раствора щелочи образуются кристаллогидраты тетрабората:

$4H_3BO_3 + 2NaOH + 3H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Задача 18-6. К 25 г 8%-ного раствора хлорида алюминия прилили 25 г 8%-ного раствора гидроксида натрия. Образовавшийся осадок отфильтровали и прокалили. Определите его массу и состав.

Р е ш е н и е. При действии щелочей на растворы солей алюминия образуется осадок гидроксида алюминия:

$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.

Проведем расчет по этому уравнению. Количество вещества $\nu(AlCl_3) = 25 \cdot 0{,}08/133{,}5 = 0{,}015$, $\nu(NaOH) = 25 \cdot 0{,}08/40 = 0{,}05$. $AlCl_3$ находится в недостатке. В результате данной реакции расходуется $0{,}015 \cdot 3 = 0{,}045$ моль NaOH и образуется 0,015 моль $Al(OH)_3$. Избыток NaOH в количестве $0{,}05 - 0{,}045 = 0{,}005$ моль растворяет 0,005 моль $Al(OH)_3$ по уравнению:

$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$.

Таким образом, в осадке остается $0{,}015 - 0{,}005 = 0{,}01$ моль $Al(OH)_3$. При прокаливании этого осадка в результате реакции

$2Al(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Al_2O_3 + 3H_2O$

образуется $0{,}01 \cdot 2 = 0{,}005$ моль Al_2O_3 массой $0{,}005 \cdot 102 = 0{,}51$ г.

О т в е т. 0,51 г Al_2O_3.

Задача 18-7. Какую массу квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ необходимо добавить к 500 г 6%-ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Найдите объем газа (при н. у.), который выделится при действии на полученный раствор избытка сульфида калия.

Р е ш е н и е. Масса исходного раствора — 500 г, в нем содержится 30 г K_2SO_4 ($M = 174$). Добавим к раствору x моль квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M = 474$) (в них содержится $x/2$ моль K_2SO_4): $m(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 474x$, $m(K_2SO_4) = 30 + 174x/2 = 30 + 87x$, m(р-ра) $= 500 + 474x$. По условию массовая доля K_2SO_4 в конечном растворе равна 12%, т. е.

$$(30 + 87x)/(500 + 474x) = 0{,}12,$$

откуда $x = 1{,}00$. Масса добавленных квасцов равна $m(KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O) = 474 \cdot 1{,}00 = 474$ г.

В образовавшемся растворе содержится $x/2 = 0{,}500$ моль $Al_2(SO_4)_3$, который реагирует с избытком K_2S по уравнению:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3K_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 3K_2SO_4.$$

По этому уравнению $\nu(H_2S) = 3 \cdot \nu(Al_2(SO_4)_3) = 3 \cdot 0{,}500 = 1{,}500$ моль. $V(H_2S) = 1{,}500 \cdot 22{,}4 = 33{,}6$ л.

Ответ. 474 г; 33,6 л H_2S.

Задача 18-8. Теплота сгорания диборана B_2H_6 ($Q = 2040$ кДж/моль) значительно превышает теплоты сгорания большинства органических соединений, поэтому диборан используется как один из компонентов эффективного ракетного топлива. Рассчитайте, во сколько раз отличаются массы сгоревших диборана и этана C_2H_6, выделивших при сгорании одинаковое количество теплоты, равное 5100 кДж. Теплота сгорания этана составляет 1425 кДж/моль.

Решение. При сгорании одного моля B_2H_6

$$B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O_{(г)} + Q$$

выделяется $Q = 2400$ кДж теплоты. Следовательно, для того чтобы выделилось 5100 кДж, необходимо сжечь $5100/2040 = 2{,}5$ моль B_2H_6 (т. е. $2{,}5 \cdot 28 = 70$ г).

При сгорании одного моля этана C_2H_6

$$C_2H_6 + 7/2O_2 = 2CO_2\uparrow + 3H_2O_{(г)} + Q_1$$

выделяется $Q_1 = 1425$ кДж теплоты. Для того чтобы выделилось 5100 кДж, необходимо сжечь $5100/1475 = 3{,}58$ моль C_2H_6 (т. е. $3{,}58 \cdot 30 = 107{,}4$ г).

Ответ. $m(C_2H_6)/m(B_2H_6) = 107{,}4/70 = 1{,}53$ раза.

§ 18.2. Задачи и упражнения

18-1. Как изменяется кислотность гидроксидов $R(OH)_3$ в ряду элементов B — Al — Ga — In — Tl?

18-2. Назовите три металла, существующих *в жидком состоянии* при температуре свыше 30 °C.

18-3. Рассчитайте массовую долю бора в *буре* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

18-4. Перечислите сходные физические свойства бора и кремния.

18-5. Назовите простое вещество, занимающее по твердости второе место (после алмаза) среди всех веществ.

18-6. Назовите самый распространенный металл земной коры. Какое место занимает этот металл среди всех элементов, входящих в состав земной коры?

18-7. Природный бор состоит из двух стабильных изотопов: ^{10}B и ^{11}B. Относительная атомная масса бора равна 10,81. Определите мольную долю каждого изотопа бора.

18-8. Сколько стабильных изотопов имеет элемент алюминий?

18-9. С какими кислотами алюминий взаимодействует с выделением водорода и с какими — без выделения водорода? Напишите соответствующие уравнения реакций.

18-10. Может ли взаимодействовать алюминий с: а) *холодными* и б) *горячими* концентрированными растворами HNO_3 и H_2SO_4?

18-11. Может ли реагировать с кислотами бор? Приведите соответствующие уравнения реакций.

18-12. Почему алюминий растворяется в концентрированных растворах Na_2CO_3 и NH_4Cl? Приведите соответствующие уравнения реакций.

18-13. Какие физические свойства нитрида бора определяют возможность его использования как огнеупорного материала?

18-14. Чем объясняется сходство структур и физических свойств нитрида бора с аллотропными модификациями углерода?

18-15. Вычислите объем газа (н. у.), который выделится при взаимодействии алюминия массой 2,7 г с 40%-ным раствором гидроксида калия массой 50 г.

18-16. В результате реакции алюмотермии с оксидом железа (II, III) образовался 1 моль железа. Чему равна масса образовавшегося при этом соединении оксида алюминия?

18-17. Какое количество вещества бора можно получить из 38,2 кг буры?

18-18. Серебристо-белое легкое простое вещество A, обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует при нагревании с другим простым веществом B. Образующееся твердое вещество растворяется в кислотах с выделением газа C, при пропускании которого через раствор сернистой кислоты выпадает осадок вещества B. Назовите вещества A, B и C. Напишите уравнения реакций.

***18-19.** Простое аморфное вещество A темно-коричневого цвета реагирует при высокой температуре с другим простым веществом B желтого цвета. Образующееся твердое стеклообразное вещество C полностью разлагается водой с образованием кислот D и E. Приведите формулы веществ A — E и напишите уравнения реакций.

***18-20.** Простое кристаллическое вещество A серо-черного цвета реагирует с газообразным простым веществом B. Образующееся тугоплавкое вещество C разлагается горячими растворами щелочей с об-

разованием соли D и аммиака. Приведите формулы веществ A — D и напишите уравнения реакций.

18-21. Почему алюминий в промышленности получают электролизом расплава не чистого оксида алюминия, а его раствора в расплаве криолита? Напишите формулу криолита.

18-22. Электролиз расплава Al_2O_3 проводили при пропускании постоянного тока силой 96 500 А. Рассчитайте, в течение какого времени должен длиться процесс для получения 777,6 кг алюминия.

18-23. В чем преимущества алюминия перед сталью? Укажите не менее пяти примеров применения алюминия.

18-24. Назовите самый известный сплав алюминия и примерный процентный состав элементов, входящих в сплав.

18-25. Рассчитайте приблизительное значение радиуса атома алюминия, зная, что плотность алюминия 2,7 г/см^3.

18-26. Какие последовательные изменения претерпевает борная кислота H_3BO_3 при нагревании? Напишите уравнения реакций.

18-27. Приведите уравнения диссоциации борной кислоты по первой, второй и третьей стадиям.

18-28. Смесь из порошка алюминия и карбоната натрия (масса смеси 35 г) сплавляют в открытом тигле в атмосфере кислорода. Определите массовые доли веществ в полученной смеси, если ее масса после сплавления стала равна 37,9 г.

18-29. Объясните, почему различный порядок прибавления реактивов (гидроксид калия и сульфат алюминия) по каплям приводит к разному характеру *наблюдаемых* изменений. Приведите уравнения реакций.

18-30. К 50 г 4%-ного раствора бромида алюминия прибавили 50 г 4%-ного раствора гидроксида натрия. Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

18-31. Если необходимо получить гидроксид алюминия, то как правильнее действовать: добавлять к раствору соли алюминия раствор аммиака или раствор гидроксида натрия?

18-32. Какую минимальную массу 50%-ного раствора гидроксида натрия нужно добавить к 6,84 г сульфата алюминия, чтобы первоначально выпавший осадок полностью растворился?

18-33. Массовая доля алюминия в его сплаве с медью составляет 70%. Какую массу сплава обработали концентрированным раствором гидроксида калия, если при этом выделилось 61 мл водорода (н. у.)?

***18-34.** По данным электронографического эксперимента межъядерные расстояния в молекуле $AlCl_3$ равны: r(Al—Cl) = 0,206 нм,

r(Cl — Cl) = 0,357 нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома (см. задачи 3-4 и 3-5 § 3.1).

18-35. Смешали 400 г 20%-ного раствора NaOH и 222,5 г 30%-ного раствора $AlCl_3$. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

18-36. При растворении 0,39 г сплава магния с алюминием в 50 г 5%-ного раствора HCl выделилось 448 мл газа (н. у.). Рассчитайте исходный состав сплава и состав полученного раствора.

18-37. Для растворения 1,26 г сплава магния с алюминием использовано 35 мл 19,6%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,14 г/мл). Избыток кислоты вступил в реакцию с 28,6 мл раствора гидрокарбоната калия с концентрацией 1,4 моль/л. Определите массовые доли металлов в сплаве и объем газа (при н. у.), выделившегося при растворении сплава.

18-38. При растворении 1,11 г смеси железных и алюминиевых опилок в 18,3%-ной соляной кислоте (плотность 1,09 г/мл) выделилось 0,672 л водорода (при н. у.). Найдите массовые доли металлов в смеси и определите объем соляной кислоты, израсходованной на растворение смеси.

***18-39.** Для полного разложения некоторого количества гидроксида алюминия потребовалось 76 кДж теплоты. Полученный оксид алюминия растворен в 400 г 8%-ного раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю образовавшейся при этом соли. Тепловой эффект реакции разложения гидроксида алюминия составляет 95 кДж/моль.

***18-40.** При полном сгорании некоторого количества диборана B_2H_6 выделилось 510 кДж теплоты. Полученный оксид бора (III) сплавили с 42 г питьевой соды. Вычислите массу образовавшейся при этом соли. Тепловой эффект сгорания диборана составляет 2040 кДж/моль.

18-41. Имеются два газа — А и Б, молекулы которых трехатомны. При добавлении каждого из них к раствору алюмината калия выпадает осадок. Предложите возможные формулы А и Б, имея в виду, что молекулы каждого газа состоят из атомов только двух элементов. Как можно химическим путем различить А и Б?

18-42. 1 моль газообразного вещества А кислотного характера (плотность по гелию 17) реагирует с 1 моль газообразного вещества В основного характера (плотность по гелию 4,25), образуя 85 г твердого вещества С, хорошо растворимого в воде. Приведите формулы веществ А, В и С и напишите уравнение реакции.

18-43. Вычислите максимальную массу гидроксида бария, которая вступит в реакцию с 150 г 5%-ного раствора сульфата алюминия.

18-44. К 50 мл 0,2 М раствора нитрата алюминия (плотность 1,03 г/мл) добавили 6,84 г гидроксида бария. Вычислите массу раствора после окончания реакции.

18-45. Смесь кальция и алюминия массой 18,8 г прокалили без доступа воздуха с избытком порошка графита. Продукт реакции обработали разбавленной соляной кислотой, при этом выделилось 11,2 л газа (н. у.). Определите массовые доли металлов в смеси.

18-46. 13,8 г смеси, состоящей из кремния, алюминия и железа, обработали при нагревании избытком гидроксида натрия, при этом выделилось 11,2 л газа (в пересчете на н. у.). При действии на такую же массу смеси избытка соляной кислоты выделяется 8,96 л газа (н. у.). Определите массы компонентов смеси.

18-47. При обработке 31,5 г смеси алюминия с оксидом алюминия раствором гидроксида натрия с массовой долей NaOH 20% (плотность 1,2 г/мл) выделилось 20,16 л газа (н. у.). Определить состав смеси и объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на растворение смеси.

18-48. Через раствор, полученный смешением 160 мл 0,45 М раствора хлорида алюминия и 32 мл 9 М раствора гидроксида натрия, пропустили 11,2 л смеси бромоводорода с водородом, имеющей плотность 0,795 г/л (н. у.). Вычислите массу образовавшегося осадка.

***18-49.** Какую массу ортоборной кислоты и какой объем 23%-ного раствора соды (плотность 1,25 г/мл) необходимо затратить для получения 1 кг буры?

18-50. Какой объем 3,5 М раствора KOH потребуется для полного растворения 32 г смеси гидроксидов бериллия и алюминия, если массовая доля кислорода в смеси гидроксидов составляет 65%?

***18-51.** При обработке водой 11,6 г смеси фосфида алюминия и сульфида другого элемента III группы с равными массовыми долями образовался осадок массой 7,8 г и выделилось 5,43 л газовой смеси (н. у.) с плотностью по гелию 8,5. Установите, какой элемент входит в состав сульфида.

***18-52.** При сжигании в атмосфере кислорода 23,6 г смеси фосфида и сульфида одного элемента III группы с равными массовыми долями образовался осадок массой 36,78 г и выделилось 6,72 л газа (н. у.) с плотностью по кислороду 2. Установите, какой элемент входит в состав соединений.

*18-53. Элементы А и В, расположенные в одном периоде периодической системы, образуют между собой соединение, содержащее 79,77% элемента В. При гидролизе этого соединения выделяется газ, обладающий кислотными свойствами и содержащий 2,74% водорода и 97,26% элемента В. Выведите молекулярную формулу соединения и напишите уравнение реакции его гидролиза.

18-54. Как могут быть получены алюмокалиевые квасцы? Приведите уравнения реакций.

18-55. Почему квасцы способствуют свертыванию крови и могут использоваться как кровоостанавливающее средство?

18-56. Какую массу квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ необходимо добавить к 1000 г 5%-ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Найдите объем газа (при н. у.), который выделится при действии на полученный раствор избытка сульфида калия.

18-57. Хлорид алюминия находит широкое применение в препаративной химии: а) опишите, как можно получить безводный $AlCl_3$; б) приведите не менее двух органических реакций, в которых $AlCl_3$ используется в качестве катализатора; в) объясните роль этого соединения в качестве катализатора органических реакций.

ГЛАВА 19

Главные переходные металлы

Понятие *переходный элемент* используется в упрощенном смысле для обозначения любого из *d*- или *f*-элементов. Эти элементы действительно занимают переходное положение между электроположительными *s*-элементами и электроотрицательными *p*-элементами. Согласно более строгому определению, к переходным относят элементы с *валентными d- или f-электронами*.

d-Элементы называют главными переходными элементами. Они характеризуются *внутренней застройкой d-орбиталей*, так как *s*-орбиталь их внешней оболочки заполнена уже до заполнения *d*-орбитали. *Химические свойства этих элементов определяются участием в реакциях электронов обеих указанных оболочек.*

d-Элементы образуют три переходных ряда — в 4, 5 и 6-м периодах соответственно. Первый ряд включает 10 элементов, от скандия до цинка. Он характеризуется внутренней застройкой 3*d*-орбиталей (табл. 19.1). Здесь следует отметить две аномалии: *хром и медь* имеют на 4*s*-орбиталях всего *по одному электрону*. Дело в том, что полу-

заполненные или заполненные *d*-подоболочки обладают большей устойчивостью, чем частично заполненные. В атоме хрома на каждой из пяти 3*d*-орбиталей, образующих 3*d*-подоболочку, имеется по одному электрону (полузаполненная подоболочка). В атоме меди на каждой из пяти 3*d*-орбиталей находится по паре электронов (*аналогично объясняется аномалия серебра*).

Все d-элементы являются металлами с характерным металлическим блеском. По сравнению с *s*-металлами их прочность значительно выше.

d-Элементы и их соединения обладают рядом характерных свойств: переменные степени окисления; способность к образованию комплексных ионов; образование окрашенных соединений.

Далее мы обсудим свойства наиболее важных металлов первого переходного ряда (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn), а также серебра — важного представителя второго переходного ряда.

Таблица 19.1

Электронные конфигурации элементов IV периода от скандия до цинка

Элемент	Символ	Порядковый номер	Электронная конфигурация			
Скандий	Sc	21	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^1$	$4s^2$
Титан	Ti	22	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^2$	$4s^2$
Ванадий	V	23	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^3$	$4s^2$
Хром	Cr	24	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^1$
Марганец	Mn	25	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^2$
Железо	Fe	26	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^6$	$4s^2$
Кобальт	Co	27	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^7$	$4s^2$
Никель	Ni	28	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^8$	$4s^2$
Медь	Cu	29	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^1$
Цинк	Zn	30	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2$
					↑ внутренняя застройка	↑ внешняя оболочка

Глава 19. Главные переходные металлы

d-Элементы характеризуются большой твердостью и высокими температурами плавления и кипения (табл. 19.2). что объясняется прочными металлическими связями в их решетках (сравните их энергии связи с аналогичными значениями для *s*-металлов в табл. 17.1).

Таблица 19.2

Физические свойства *d*-металлов

Элемент	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Энергия связи, эВ	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С
Cr	0,125	6,77	1,6	4,11	7,19	1857	2672
Mn	0,124	7,44	1,5	2,91	7,44	1244	1962
Fe	0,124	7,87	1,8	4,31	7,87	1535	2750
Cu	0,128	7,73	1,9	3,51	8,96	1083	2567
Zn	0,133	9,39	1,7	1,35	7,13	420	907
Ag	0,144	7,58	1,9	2,95	10,5	962	2212

d-Металлы по сравнению с другими характеризуются также более высокой плотностью, что объясняется сравнительно малыми радиусами их атомов.

d-Металлы — хорошие проводники электрического тока, особенно те из них, в атомах которых имеется только один внешний *s*-электрон. Металлы с заполненной *s*-оболочкой обладают меньшей электрической проводимостью. Так, медь, серебро и золото, обладающие внешней электронной конфигурацией $d^{10}s^1$, проводят электрический ток несравненно лучше, чем цинк, кадмий и ртуть, обладающие конфигурацией $d^{10}s^2$.

Электроотрицательности и потенциалы ионизации металлов первого переходного ряда возрастают в направлении от хрома к цинку. Это означает, что металлические свойства элементов первого переходного ряда постепенно ослабевают в указанном направлении. Такое изменение их свойств проявляется и в последовательном возрастании окислительно-восстановительных потенциалов с переходом от отрицательных к положительным значениям.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы всех металлов первого переходного ряда, *за исключением меди* (и *серебра* во втором переходном ряду), в системах M^{2+}/M отрицательны. В соответствии с этим металлы первого ряда должны располагаться в электрохимическом ряду напряжений выше водорода и вытеснять водород из минеральных кислот.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 17], [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 15], [Фримантл, т. 2, гл. 14], [Бабков, 1998, гл. 13.3], [Еремина, 1998, § 17].

§ 19.1. Типовые задачи с решениями

Задача 19-1. Напишите уравнения реакций, показывающих переход от оксида железа (III) к хлориду железа (II).

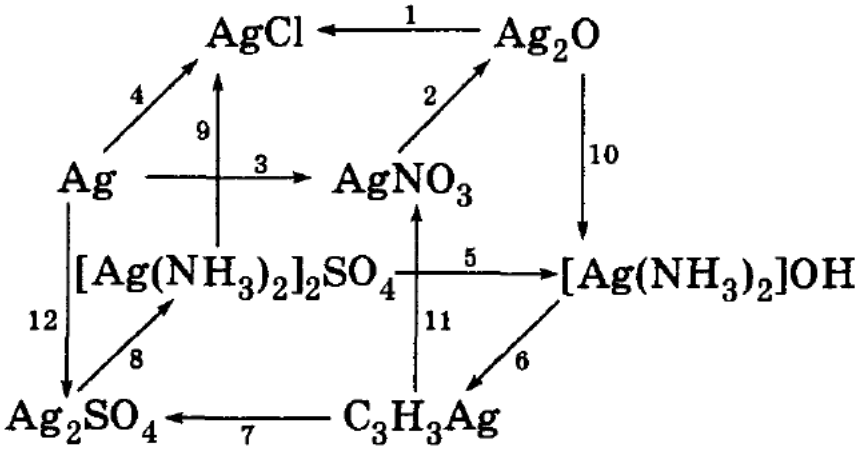
Р е ш е н и е. Из оксида железа (III) при нагревании с углем можно получить железо:

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO\uparrow,$$

которое растворяется в соляной кислоте с образованием хлорида железа (II):

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow.$$

Задача 19-2. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Р е ш е н и е. 1) $Ag_2O + 2HCl = 2AgCl + H_2O$;

2) $2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$;

3) $3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$;

4) $2Ag + Cl_2 = 2AgCl$;

5) $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2[Ag(NH_3)_2]OH + BaSO_4\downarrow$;

6) $[Ag(NH_3)_2]OH + CH_3-C\equiv CH \longrightarrow CH_3-C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$;

7) $2CH_3-C\equiv CAg + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2CH_3-C\equiv CH\uparrow$;

8) $Ag_2SO_4 + 4NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_2SO_4$;

9) $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4 + 6HCl = 2AgCl\downarrow + 4NH_4Cl + H_2SO_4$;

10) $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$;

11) $CH_3-C\equiv CAg + HNO_3 = AgNO_3 + CH_3-C\equiv CH\uparrow$;

12) $2Ag + 2H_2SO_{4(конц)} = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$.

Задача 19-3. Железную пластинку массой 5,2 г продолжительное время выдерживали в растворе, содержащем 1,6 г сульфата меди. По окончании реакции пластинку вынули из раствора и высушили. Чему стала равна ее масса?

Р е ш е н и е. Железо стоит в ряду напряжений левее меди, поэтому оно вытесняет медь из растворов ее солей:

$$Fe + CuSO_4 = Cu\downarrow + FeSO_4.$$

Выделяющаяся медь оседает на железной пластинке.

Количество вещества $\nu(CuSO_4) = 1,6/160 = 0,01$ моль, $\nu(Fe) = 5,2/56 = 0,093$. Сульфат меди находится в недостатке. В реакцию вступило 0,01 моль Fe, и образовалось 0,01 моль Cu. Масса пластинки после реакции равна:

$$m = 5,2 + m(Cu) - m(Fe) = 5,2 + 0,01 \cdot 64 - 0,01 \cdot 56 = 5,28 \text{ г}.$$

О т в е т. 5,28 г.

Задача 19-4. Напишите уравнения реакций, описывающих превращение $Cr^{+6} \longrightarrow Cr^{+3}$: а) в кислой; б) в щелочной среде.

Р е ш е н и е. а) В кислой среде хром со степенью окисления +6 существует в виде дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$, а Cr^{+3} — в виде соли хрома (III). Уравнение полуреакции восстановления хрома в кислой среде имеет вид:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

В качестве восстановителя можно выбрать SO_2:

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

б) В щелочной среде шестивалентный хром существует в виде хромат-иона CrO_4^{2-}, а трехвалентный — в виде гидроксида $Cr(OH)_3$

или хромит-ионов $[Cr(OH)_6]^{3-}$ или $[Cr(OH)_4]^-$. Полуреакция восстановления в избытке щелочи описывается уравнением:

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \longrightarrow [Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-.$$

В качестве восстановителя можно выбрать KNO_2:

$$2K_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2KOH + 5H_2O = 3KNO_3 + 2K_3[Cr(OH)_6].$$

Задача 19-5. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$KMnO_4 \longrightarrow X_1 \longrightarrow MnCl_2 \longrightarrow X_2 \longrightarrow MnO_2.$$

Определите неизвестные вещества.

Р е ш е н и е. При прокаливании перманганата калия образуется оксид марганца (IV) (вещество X_1):

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow.$$

MnO_2 можно выделить из образовавшейся твердой смеси, растворив K_2MnO_4 в воде. MnO_2 при нагревании восстанавливается соляной кислотой:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O.$$

Из хлорида марганца (II) по обменной реакции можно получить нитрат марганца (II) (вещество X_2):

$$MnCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl\downarrow + Mn(NO_3)_2,$$

при прокаливании которого образуется оксид марганца (IV):

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2\uparrow.$$

О т в е т. X_1 — MnO_2, X_2 — $Mn(NO_3)_2$.

Задача 19-6. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$CuCl_2 \xrightarrow{Cu} X_1 \xrightarrow{NH_3(р\text{-}р)} X_2 \xrightarrow{K_2S} X_3 \xrightarrow{HNO_3(конц)} X_4$$

Определите неизвестные вещества.

Р е ш е н и е. Твердый хлорид меди (II) реагирует с медью при нагревании в инертной атмосфере с образованием хлорида меди (I) (вещество X_1):

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl.$$

Хлорид меди (I) растворяется в водном растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса $[Cu(NH_3)_2]Cl$ (вещество X_2):

$$CuCl + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]Cl.$$

Сульфид калия разрушает комплекс $[Cu(NH_3)_2]Cl$ за счет образования плохо растворимого Cu_2S (вещество X_3):

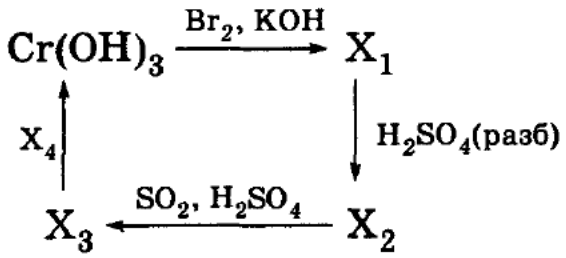
$$2[Cu(NH_3)_2]Cl + K_2S = Cu_2S\downarrow + 4NH_3 + 2KCl.$$

Сульфид меди (I) растворяется при нагревании в концентрированной азотной кислоте с образованием нитрата меди (II) (вещество X_4):

$$Cu_2S + 14HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 10NO_2 + 6H_2O.$$

Ответ. X_1 — $CuCl$, X_2 — $[Cu(NH_3)_2]Cl$, X_3 — Cu_2S, X_4 — $Cu(NO_3)_2$.

Задача 19-7. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

Решение. Гидроксид хрома (III) окисляется бромом в щелочном растворе до хромата калия K_2CrO_4 (вещество X_1):

$$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O.$$

В кислой среде хромат калия превращается в дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (вещество X_2):

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Дихромат калия окисляет оксид серы (IV) и превращается при этом в сульфат хрома (III) $Cr_2(SO_4)_3$ (вещество X_3):

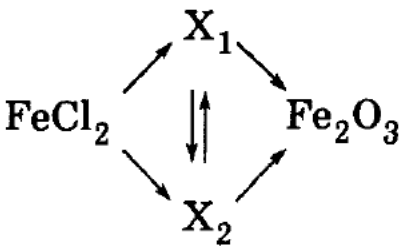
$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Сульфат хрома (III) превращается в гидроксид хрома (III) осторожным добавлением раствора KOH (вещество X_4; еще лучше использовать NH_4OH):

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6KOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3K_2SO_4.$$

Ответ. X_1 — K_2CrO_4, X_2 — $K_2Cr_2O_7$, X_3 — $Cr_2(SO_4)_3$, X_4 — KOH.

Задача 19-8. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (каждая стрелка обозначает одну реакцию):



Определите неизвестные вещества.

Р е ш е н и е. Задачу удобно решать методом ретросинтеза, т. е. с конца цепочки. Оксид железа Fe_2O_3 образуется при прокаливании гидроксида железа (III) или кислородсодержащих солей железа (III). Из этих веществ нужно выбрать те, которые образуются при окислении $FeCl_2$. Хлорид железа (II) превращается в соли железа (III) под действием кислот-окислителей, например азотной или концентрированной серной. Таким образом, $X_1 = Fe(NO_3)_3$, $X_2 = Fe_2(SO_4)_3$. Уравнения реакций:

1) $3FeCl_2 + 10HNO_{3(конц)} = 3Fe(NO_3)_3 + 6HCl + NO + 2H_2O$;

2) $2FeCl_2 + 4H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + 4HCl + SO_2 + 2H_2O$;

3) $2Fe(NO_3)_3 + 3H_2SO_{4(конц)} \xrightarrow{t^\circ} Fe_2(SO_4)_3 + 6HNO_3\uparrow$;

4) $Fe_2(SO_4)_3 + 3Ba(NO_3)_2 = 2Fe(NO_3)_3 + 3BaSO_4\downarrow$;

5) $4Fe(NO_3)_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$;

6) $2Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$.

О т в е т. X_1 — $Fe(NO_3)_3$, X_2 — $Fe_2(SO_4)_3$.

Задача 19-9. Почему для получения водорода рекомендуется обрабатывать цинк разбавленной соляной кислотой, а не серной кислотой?

Р е ш е н и е. При взаимодействии цинка с HCl образуется только одно газообразное вещество — водород. Ионы Cl^- в этом случае восстанавливаться не могут. При взаимодействии цинка с серной кислотой восстановлению могут подвергаться кроме ионов H^+ также и ионы или молекулы H_2SO_4, содержащие серу в степени окисления +6. В результате наряду с реакцией

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

при достаточно высокой концентрации H_2SO_4 и высокой температуре могут протекать и другие реакции:

$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow;$$
$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 4H_2O + S;$$
$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + 4H_2O + H_2S\uparrow.$$

Вследствие этого H_2 может быть загрязнен диоксидом серы или сероводородом.

§ 19.2. Задачи и упражнения

19-1. Объясните аномальное заполнение электронных орбиталей Cr, Cu и Ag.

19-2. Объясните, почему 3*d*-металлы (кроме цинка) проявляют более одной степени окисления.

19-3. Сформулируйте причины, по которым серебро и золото используют в электронных приборах.

19-4. Чем объясняются высокие температуры плавления и кипения *d*-металлов?

19-5. Назовите *d*-металлы, не реагирующие с минеральными кислотами при обычных условиях.

19.2.1. Хром и его соединения

19-6. Напишите электронную конфигурацию атома хрома в основном состоянии.

19-7. Объясните, почему $Cr(OH)_2$ более сильное основание, чем $Cr(OH)_3$.

19-8. Какова окраска дихромата калия в кислой среде? Как изменится окраска дихромата калия при добавлении к нему раствора щелочи?

19-9. Хром образует оксид, в котором его степень окисления равна +6. При растворении этого оксида в воде образуется кислота. Напишите структурную формулу бариевой соли этой кислоты.

19-10. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$Cr \longrightarrow X_1 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 \longrightarrow X_2 \longrightarrow K_2Cr_2O_7 \longrightarrow X_3 \longrightarrow Cr.$$

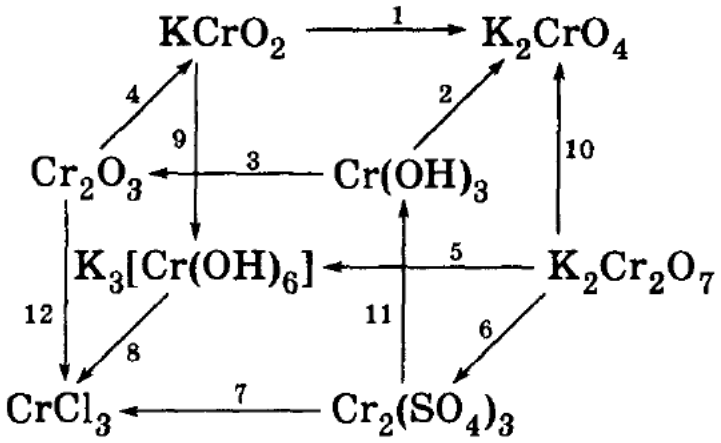
Определите неизвестные вещества.

19-11. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$Cr_2S_3 \xrightarrow{HCl} X_1 \xrightarrow{Na_2CO_3} X_2 \xrightarrow{KOH\ (изб)} X_3 \xrightarrow{KOH,\ Cl_2} X_4.$$

Определите неизвестные вещества.

19-12. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



19-13. Какой объем 5,6 М раствора гидроксида калия потребуется для полного растворения 5,0 г смеси гидроксидов хрома (III) и алюминия, если массовая доля кислорода в этой смеси равна 50%?

19-14. К 14%-ному раствору нитрата хрома (III) добавили сульфид натрия, полученный раствор отфильтровали и прокипятили (без потери воды), при этом массовая доля соли хрома уменьшилась до 10%. Определите массовые доли остальных веществ в полученном растворе.

19-15. Газ, полученный при обжиге 5,82 г сульфида цинка, пропустили через смесь 77,6 г 10%-ного раствора хромата калия и 36,3 г 30%-ного раствора гидросульфата калия. Определите массовые доли веществ в конечной смеси.

19-16. Вычислите объемные доли газов в смеси, образовавшейся при действии горячей концентрированной серной кислоты на хлорид хрома (II).

19-17. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) оксидом фосфора (III) и дихроматом калия;

2) сульфидом фосфора и дихроматом калия;

3) дихроматом калия и фосфидом кальция.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают. Если в результате реакций могут образовываться различные вещества, укажите, в чем состоит различие в условиях проведения этих реакций.

19-18. К 3,92 г сульфата хрома (III) добавили 2 г гидроксида калия. Какую массу гидроксида калия необходимо еще добавить, чтобы образовавшийся осадок полностью растворился?

19-19. Имеются две соли — А и В. Одна из них, А, — оранжевая, хорошо растворимая в воде, ее раствор окрашивает пламя в

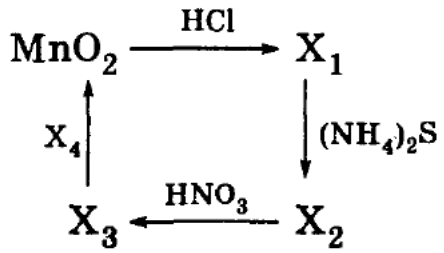
бледно-фиолетовый цвет. Соль А — окислитель, при взаимодействии ее с восстановителем в кислой среде окраска раствора меняется на зеленовато-фиолетовую. Другая соль, В, — белая, при нагревании разлагается на газообразные продукты. Раствор соли при взаимодействии с раствором нитрата серебра дает белый творожистый осадок. Соли А и В при нагревании реагируют между собой. Определите, какие это соли. Рассчитайте молярный состав смеси А и В, при нагревании которой выделилось 2,24 л газа (при н. у.), а в продукте реакции, обработанном водой, было получено 15,2 г оксида металла (III) зеленого цвета, нерастворимого в воде.

***19-20.** К насыщенному раствору соли оранжевого цвета, окрашивающей пламя в фиолетовый цвет, осторожно прилили концентрированную серную кислоту. Выпал осадок ярко-красного цвета. Кристаллы отфильтровали, осторожно высушили на воздухе, а затем с помощью пипетки к ним прилили спирт, который воспламенился. В результате реакции образовался порошок зеленого цвета и выделился газ, который собрали и пропустили через избыток известковой воды. Выпало 10 г осадка. Определите состав исходной соли и ее массу.

19.2.2. Марганец и его соединения

19-21. В каком из природных минералов — MnO_2 (пиролюзит) или $MnCO_3$ (марганцевый шпат) — больше массовая доля марганца? Ответ подтвердите расчетами.

19-22. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

19-23. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$Mn \longrightarrow X_1 \longrightarrow Mn(NO_3)_2 \longrightarrow X_2 \longrightarrow K_2MnO_4 \longrightarrow X_3 \longrightarrow Mn.$$

Определите неизвестные вещества.

19-24. При прокаливании эквимолярной смеси нитрата, оксида и фторида двухвалентного металла масса смеси уменьшилась на 9,2 г. Определите формулы веществ и массу исходной смеси, если массовая доля металла в ней равна 48,1%.

19-25. Почему для подкисления растворов таких окислителей, как $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$, не используют соляную кислоту?

19-26. После нагревания 11,6 г перманганата калия образовалось 10,42 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н. у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл)? Какой объем кислоты при этом расходуется?

19-27. Кислород, выделившийся при разложении перманганата калия, полностью израсходован на превращение оксида марганца (IV) в манганат калия в щелочной среде. Определите массу образовавшегося манганата калия, если для его получения потребовалось 75 мл раствора (плотность 1,2 г/мл) гидроксида калия с массовой долей KOH 0,22.

19-28. Через 273 г 10%-ного раствора перманганата калия пропустили 13,44 л (н. у.) смеси оксида серы (IV) и азота, имеющей плотность по водороду 18,5. Вычислите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

19-29. При окислении 0,05 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовалось 4,9 г ацетата калия, 5,0 г гидрокарбоната калия, 11,6 г MnO_2 и 1,87 г KOH. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества кислым раствором перманганата калия.

19-30. На 67,4 г смеси оксида марганца (IV) с неизвестным оксидом состава $ЭO_2$ подействовали избытком соляной кислоты (оксид $ЭO_2$ реагирует с соляной кислотой так же, как оксид марганца (IV)). При этом выделилось 1,344 л газа (при н. у.). Мольное соотношение неизвестного оксида и оксида марганца (IV) равно 1 : 5. Определите состав неизвестного оксида и его массу.

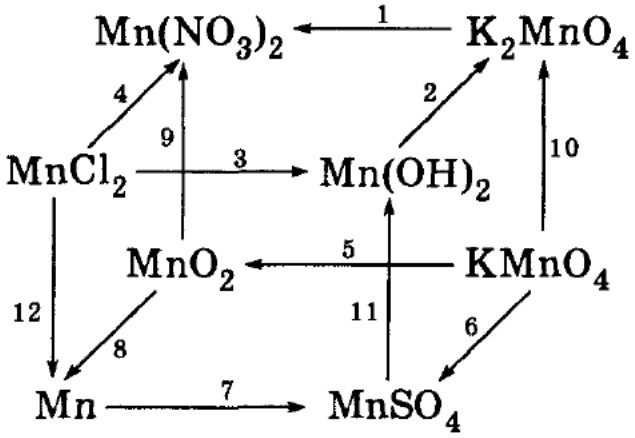
19-31. Какие массы перманганата калия и пероксида водорода необходимы для получения 1,12 л (при н. у.) кислорода при проведении реакции в кислой среде?

19-32. Реактор объемом 80 л разделен герметической перегородкой на две равные части. Одна половина заполнена аммиаком под давлением 340 кПа, вторая — хлороводородом под давлением 567 кПа, температура обоих газов 0 °C. Перегородку убрали. Оставшийся после окончания реакции газ был полностью поглощен 942,75 г 8,38%-ного раствора перманганата калия. В результате раствор перманганата калия полностью обесцветился. Определите, какие вещества содержатся в полученном растворе и каковы их массовые доли.

19-33. Определите состав смеси оксида углерода (II) и сероводорода (в % по объему), если известно, что образовавшиеся при ее полном сгорании в избытке кислорода газы могут восстановить в водной среде 31,6 г перманганата калия. Оставшиеся после восстановления перманганата калия газообразные продукты полностью поглощаются раствором гидроксида натрия, образуя по 1 моль кислой и средней соли.

19-34. При взаимодействии сульфата марганца с фторидом ксенона (II) в водном растворе выделилось 4,8 л газа (при 20 °С и 101,3 кПа). Вычислите массу образовавшейся марганцовой кислоты.

19-35. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



19.2.3. Железо и его соединения

19-36. В каком состоянии железо встречается в природе? Назовите его важнейшие природные соединения.

19-37. С какими простыми веществами реагирует железо? Напишите уравнения реакций и назовите их продукты.

19-38. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладают соединения Fe (II) и Fe (III)?

19-39. Какие вы знаете качественные реакции на ионы железа (II) и (III)? Напишите уравнения реакций.

19-40. Получите четырьмя различными способами оксид железа (III).

19-41. Приведите не менее трех способов получения сульфата железа (III). Укажите необходимые условия проведения процессов.

19-42. Напишите уравнения реакций получения бромида железа (III) четырьмя различными способами.

19-43. Белый хлопьевидный осадок гидроксида железа (II) на воздухе быстро зеленеет, а затем буреет. Напишите уравнение реакции, объясняющее это явление.

19-44. Нерастворимое в воде соединение **A** бурого цвета при нагревании разлагается с образованием двух оксидов, один из которых — вода. Другой оксид — B — восстанавливается углеродом с образованием металла C, вторым по распространенности в природе металлом. Что собой представляют вещества A, B, C? Приведите уравнения реакций.

19-45. Соль A образована двумя элементами, при обжиге ее на воздухе образуются два оксида: B — твердый, бурого цвета, и газообразный. B вступает в реакцию замещения с серебристо-белым металлом C (при нагревании). Что собой представляют вещества A, B, C? Приведите уравнения реакций.

19-46. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$FeS \longrightarrow X_1 \longrightarrow Fe_2O_3 \longrightarrow X_2 \longrightarrow FeS.$$

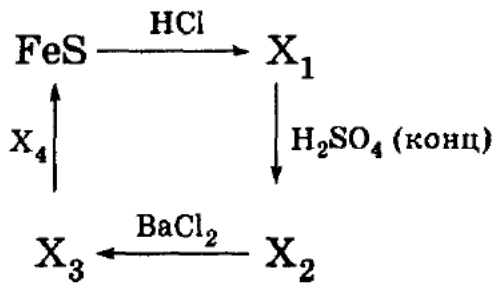
19-47. Напишите уравнения реакции взаимодействия хлорида железа (III): а) с избытком раствора гидроксида аммония; б) с избытком раствора гидроксида калия.

19-48. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$Fe \xrightarrow{HCl} X_1 \xrightarrow{Cl_2} X_2 \xrightarrow{Na_2SO_3} X_3 \xrightarrow{HI} X_4.$$

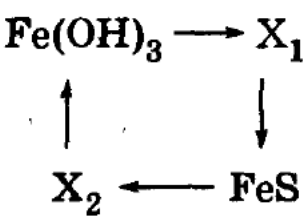
Определите неизвестные вещества.

19-49. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

19-50. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества.

19-51. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $Fe + Al_2O_3 + NO$;

2) $Fe(NO_3)_3 + NO + S + H_2O$;

3) $Fe(OH)_3$;

4) $Fe(OH)_3 + Ca(NO_3)_2 + SO_2$?

Напишите полные уравнения реакций.

19-52. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) оксидом железа (III) и карбонатом калия;

2) нитратом железа (III) и диметиламином;

3) нитратом железа (III) и алюминием;

4) нитратом алюминия и железом.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают. Если реакции могут приводить к различным веществам, укажите, в чем состоит различие в условиях проведения этих процессов.

19-53. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$Fe(NO_3)_2 \longrightarrow X \longrightarrow FeCl_3.$$

Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция.

19-54. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$FeBr_3 \longrightarrow X \longrightarrow FeSO_4.$$

Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция.

19-55. При обжиге пирита выделилось 25 м^3 оксида серы (IV) (измерено при 25 °С и 101 кПа). Рассчитайте массу образовавшегося при этом твердого вещества.

19-56. При обжиге 12,48 г пирита получили 4,48 л (н. у.) оксида серы (IV). Весь газ поглотили 25%-ным раствором гидроксида натрия (плотность 1,28 г/мл) объемом 250 мл. Какая соль образовалась? Какую массу дихромата натрия можно восстановить образовавшейся солью, учитывая, что реакция происходит в растворе, подкисленном серной кислотой? Определите массовую долю примесей в пирите.

19-57. Достаточно ли 30 мл 25%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,18 г/мл) для окисления 5,6 г железа? Ответ подтвердите расчетом.

19-58. К 50 мл 10%-ного раствора хлорида железа (III) (плотность 1,09 г/мл) добавили гидроксид калия массой 5,0 г. Выпавший осадок отфильтровали и прокалили. Вычислите массу твердого остатка.

19-59. Определите состав (в % по массе) раствора, полученного после взаимодействия 150 мл 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) сначала с 10 г железной окалины Fe_3O_4, а затем с избытком железа.

19-60. Для полного восстановления 108 г оксида металла использовали смесь оксида углерода (II) и водорода. При этом образовалось 18 г воды и 11,2 л газа (н. у.). Раствор, полученный при растворении продукта реакции в концентрированной серной кислоте при нагревании, давал синее окрашивание с желтой кровяной солью. Определите состав оксида и объемные доли газов в исходной смеси.

19-61. Металл сожжен в кислороде с образованием 2,32 г оксида, для восстановления которого до металла необходимо затратить 0,896 л (н. у.) оксида углерода (II). Восстановленный металл растворили в разбавленной серной кислоте, полученный раствор давал темно-синий осадок с красной кровяной солью $K_3[Fe(CN)_6]$. Определите формулу оксида. Напишите уравнения всех протекающих реакций.

19-62. К 10 мл раствора, содержащего смесь двух сульфатов железа, добавляли 1,25 М раствор аммиака до прекращения выпадения осадка. Всего израсходовано 4,0 мл раствора. Осадок отфильтровали и прокалили до постоянной массы, равной 152 мг. Найдите молярные концентрации солей в исходном растворе (все процедуры проводили в атмосфере инертного газа).

19-63. При электролизе раствора, содержащего 2,895 г смеси $FeCl_2$ и $FeCl_3$, на катоде выделилось 1,12 г металла. Вычислите массовую долю каждого из компонентов исходной смеси, если электролиз проводили до полного осаждения железа.

19.2.4. Медь и ее соединения

19-64. Может ли металлическая медь реагировать с соляной кислотой и разбавленной серной кислотой?

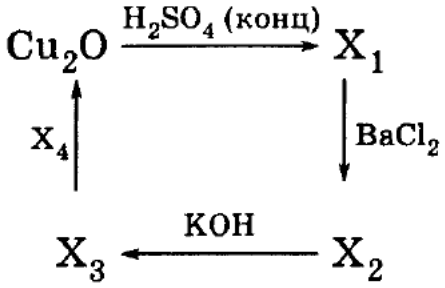
19-65. Напишите уравнение реакции между медью и соляной кислотой в присутствии кислорода.

19-66. В перечисленных ниже комплексных ионах определите степень окисления меди и ее координационное число: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_2]^{1+}$, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

19-67. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$$Cu \longrightarrow CuO \longrightarrow CuCl_2 \longrightarrow Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO \longrightarrow Cu.$$

19-68. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

19-69. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$Cu_2O \longrightarrow X_1 \longrightarrow CuSO_4 \longrightarrow X_2 \longrightarrow CuCl_2 \longrightarrow X_3 \longrightarrow Cu_2O.$$

Определите неизвестные вещества.

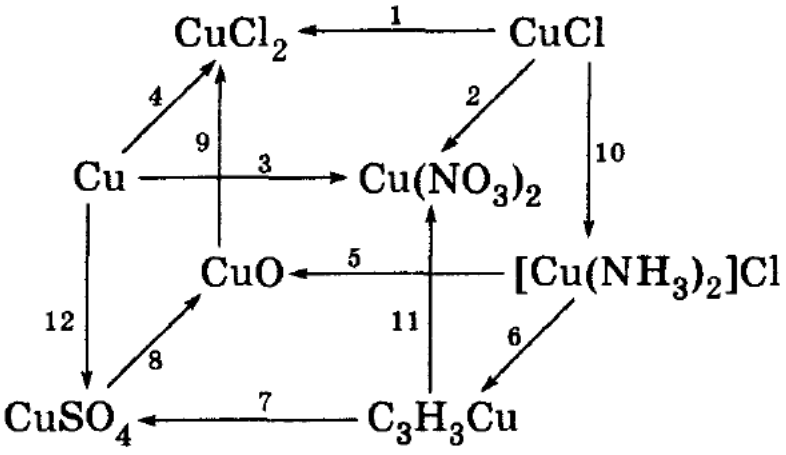
19-70. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$Cu_2S \longrightarrow X_1 \longrightarrow CuO \longrightarrow X_2 \longrightarrow (CH_3COO)_2Cu.$$

Определите неизвестные вещества. Укажите условия реакций.

19-71. Как можно очистить раствор сульфата железа (II) от примеси сульфата меди (II)?

***19-72.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



***19-73.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$Cu_2O \longrightarrow X \longrightarrow CuCl_2.$$

Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция.

***19-74.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $Cu_2S + NH_4HS + H_2O$;

2) $CuSO_4 + SO_2 + HCl + H_2O$;

3) $CuO + NO_2 + O_2$;

4) $CuS + NH_4Cl$?

Напишите полные уравнения реакций.

19-75. Какой объем 10%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,05 г/мл) потребуется для растворения меди массой 2,5 г?

19-76. Вычислите, какая из медных руд наиболее богата медью: куприт Cu_2O, халькозин Cu_2S, халькопирит $CuFeS_2$ или малахит $CuCO_3 \cdot 3Cu(OH)_2$.

19-77. Какую массу медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и воды надо взять для приготовления 40 кг 20%-ного раствора сульфата меди (II)?

19-78. Какова массовая доля веществ в растворе, получившемся после растворения меди в избытке 17,8%-ного раствора азотной

кислоты, если по окончании реакции массы кислоты и соли стали равны?

19-79. В раствор, содержащий 14,1 г нитрата меди (II) и 14,6 г нитрата ртути (II), погрузили кадмиевую пластинку массой 50 г. На сколько процентов увеличилась масса пластинки после полного выделения меди и ртути из раствора?

19-80. В каком соотношении по массе следует взять две навески меди, чтобы при внесении одной в концентрированную серную кислоту, а второй — в разбавленную азотную кислоту выделились равные объемы газов?

19-81. Медную пластинку массой 13,2 г опустили в 300 г раствора нитрата железа (III) с массовой долей соли 0,112. После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля нитрата железа (III) стала равной массовой доле образовавшейся соли меди (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

19-82. Железную пластинку массой 5,2 г продолжительное время выдерживали в растворе, содержащем 1,6 г сульфата меди. По окончании реакции пластинку вынули из раствора и высушили. Чему стала равна ее масса?

19-83. Железную пластину массой 100 г погрузили в 250 г 20%-ного раствора $CuSO_4$. Через некоторое время пластину вынули из раствора, промыли, высушили и взвесили; ее масса оказалась равной 102 г. Рассчитайте массовый состав (в %) раствора после удаления из него металлической пластины.

19-84. В растворе массой 100 г, содержащем смесь соляной и азотной кислот, растворяется максимум 24 г оксида меди (II). После упаривания раствора и прокаливания масса остатка составляет 29,5 г. Напишите уравнения происходящих реакций и определите массовые доли соляной и азотной кислот в исходном растворе.

19-85. Электролиз 400 мл 6%-ного раствора сульфата меди (II) (плотность 1,02 г/мл) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 10 г. Определите массовые доли соединений в оставшемся растворе и массы продуктов, выделившихся на инертных электродах.

19-86. 200 г 32%-ного раствора сульфата меди подвергли электролизу током силой 1 А до полного осаждения меди. Вычислите: а) время, за которое вся медь осадилась на катоде; б) массовую долю серной кислоты в растворе, полученном после окончания электролиза.

19.2.5. Цинк и его соединения

19-87. Укажите, какие свойства выделяют цинк из ряда 3*d*-металлов.

19-88. Неизвестный металл массой 13 г полностью растворен в избытке очень разбавленного раствора азотной кислоты без выделения газа. При обработке полученного раствора избытком щелочи и легком нагревании выделилось 1,12 л газа (н. у.). Установите, какой металл был растворен в растворе азотной кислоты.

19-89. В раствор, содержащий 14,64 г хлорида кадмия, погрузили цинковую пластинку. Масса ее увеличилась на 3,29 г. Определите степень выделения кадмия и состав солей, образовавшихся в растворе.

***19-90.** Для полного разложения некоторого количества нитрата цинка потребовалось 168 кДж теплоты. Полученный оксид цинка растворен в 635,2 г 14,1%-ного раствора гидроксида калия. Вычислите массовую долю образовавшейся при этом соли. Тепловой эффект реакции разложения нитрата цинка составляет 210 кДж/моль.

19-91. Рассчитайте массу цинка и объем 25%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,28 г/мл), необходимые для получения водорода, достаточного для восстановления 12,3 г нитробензола до анилина.

19-92. Газ, выделившийся при действии 3,0 г цинка на 18,69 мл 14,6%-ной соляной кислоты (плотность 1,07 г/мл), пропущен при нагревании над 4,0 г оксида меди (II). Рассчитайте, каким минимальным объемом 19,6%-ной серной кислоты (плотность 1,14 г/мл) надо обработать полученную смесь, чтобы выделить из нее металлическую медь.

19-93. Газ, полученный при обжиге 5,82 г сульфида цинка, пропустили через смесь 77,6 г 10%-ного раствора хромата калия и 36,3 г 30%-ного раствора гидросульфата калия. Определите массовые доли веществ в конечной смеси.

19-94. Как осуществить следующие превращения: цинк $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ хлорид цинка $\longrightarrow$ гидроксид цинка $\longrightarrow$ нитрат цинка? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

19-95. К 20 мл раствора $Na_2[Zn(OH)_4]$ с концентрацией 0,05 моль/л добавляли по каплям раствор, содержащий смесь хлороводорода и бромоводорода. Установлено, что максимальная масса осадка образовалась при добавлении 10 мл раствора. Чему станет равна масса осадка, если всего добавить 12 мл раствора смеси кислот?

19.2.6. Серебро и его соединения

19-96. Объясните, почему хлорид серебра на свету постепенно чернеет.

19-97. Как из нитрата серебра в одну стадию получить оксид серебра?

19-98. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой щелочью образуется осадок бурого цвета, а хлоридом натрия — белого цвета. Напишите уравнения реакций.

19-99. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$$Ag \longrightarrow AgNO_3 \longrightarrow Ag_2O \longrightarrow CH_3COOAg \longrightarrow Ag.$$

19-100. При растворении 3,0 г сплава меди с серебром в концентрированной азотной кислоте получили 7,34 г нитратов. Определите массовые доли металлов в сплаве.

19-101. При разложении хлорида серебра образовалось 1,08 г металла. Рассчитайте объем (н. у.) образовавшегося при этом газа.

19-102. При растворении 3,00 г сплава меди с серебром в концентрированной азотной кислоте получили 7,34 г смеси нитратов. Определите массовые доли металлов в сплаве.

19-103. При растворении серебра в 53%-ной азотной кислоте массовая доля кислоты уменьшилась до 46%. В полученном растворе кислоты растворили медь, в результате массовая доля кислоты снизилась до 39%. Определите массовые доли солей в полученном растворе.

19-104. При электролизе водного раствора нитрата некоторого металла на платиновых электродах выделилось 1,08 г металла и 56 мл кислорода, измеренного при нормальных условиях. Определите металл, входящий в состав соли.

19-105. При растворении серебра в 60%-ной азотной кислоте массовая доля кислоты в растворе снизилась до 55%. Затем к полученному раствору добавили равный по массе 2%-ный раствор хлорида натрия. Раствор профильтровали. Определите массовые доли веществ в растворе.

19-106. 1000 г 5,1%-ного раствора нитрата серебра подвергнуто электролизу, при этом на катоде выделилось 10,8 г вещества. Затем в электролизер добавили 500 г 13,5%-ного раствора хлорида меди (II) и раствор снова подвергли электролизу до выделения на аноде 8,96 л газа (н. у.). Определите массовые доли веществ в конечном растворе.

19-107. В раствор, содержащий 4,2 г смеси хлоридов калия и натрия, прилили раствор, содержащий 17 г нитрата серебра. После отделения осадка в фильтрат поместили медную пластинку, при этом 1,27 г меди растворилось. Определите состав исходной смеси хлоридов.

19-108. При пропускании тока силой 0,804 А в течение 2 ч через 160 мл раствора, содержащего $AgNO_3$ и $Cu(NO_3)_2$, на катоде выделилось 3,44 г смеси двух металлов (Ag и Cu). Определите молярную концентрацию обеих солей в исходном растворе, если известно, что раствор, полученный по окончании опыта, не содержит ни ионов меди, ни ионов серебра.

***19-109.** По данным элементного анализа, массовая доля углерода в неизвестном углеводороде X равна 96,43%. Этот углеводород обладает слабыми кислотными свойствами и может образовать соль Y, в которой массовая доля металла равна 80,0%. Определите молекулярную и структурную формулы веществ X и Y.

ГЛАВА 20

Промышленное получение важнейших неорганических веществ

Задача каждого химического предприятия — получение достаточного количества химических веществ высокого качества, при реализации которых получалась бы прибыль. Поэтому все ресурсы должны использоваться как можно более эффективно. Однако этого можно достичь только в том случае, если максимально эффективен сам химический процесс. В химической промышленности вместо понятия «реагенты» гораздо чаще используются термины *«исходные материалы»*, *«сырьевые материалы»* или просто «сырье», иногда — «руда». Чтобы какой-либо процесс был экономически оправдан, необходимо достичь оптимального выхода целевого продукта из сырьевых материалов. Важно понимать, что оптимальный выход не должен обязательно совпадать с теоретическим выходом или даже с максимально достижимым выходом. Получение максимально достижимого выхода может, например, потребовать слишком большого расхода какого-либо дорогостоящего исходного материала, или же слишком длительного проведения процесса, или же создания экстремальных условий (очень высокие температуры или давления), чреватых опасными аварийными ситуациями и т. п., — все это может сделать максимально достижимый выход экономически невыгодным. При определении общей эффективности каждого процесса приходится учитывать целый ряд факторов, и ожидаемый выход является лишь одним из них.

Фактический выход каждого конкретного химического процесса может зависеть от целого ряда факторов, главные из них — ***температура, давление, присутствие катализатора, чистота ис-***

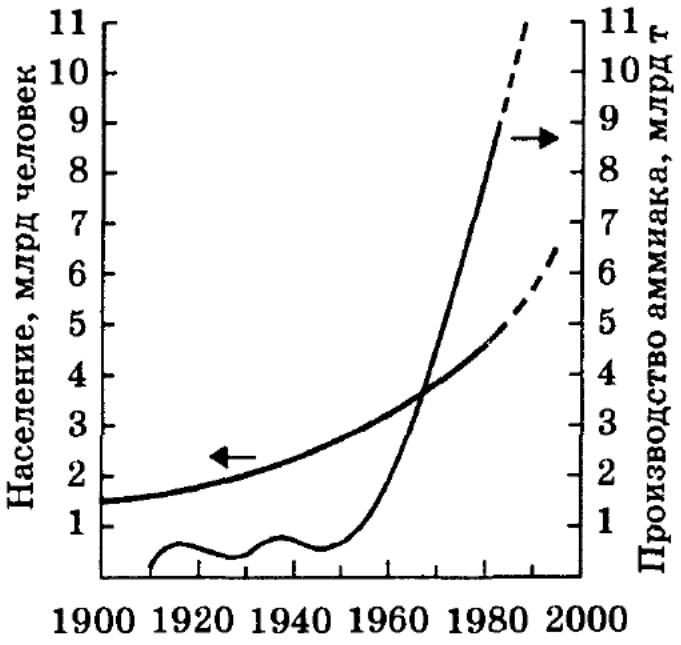


Рис. 20.1. Рост населения земного шара и мирового производства аммиака

ходных материалов, эффективность извлечения конечного продукта. Само собой разумеется, что промышленное производство веществ подразумевает отличное знание теоретических закономерностей протекания химических реакций (энергетика химических реакций, химическая кинетика и катализ, химическое равновесие).

Все перечисленные выше факторы важны, в особенности когда речь идет о многотоннажных производствах, таких, как производство аммиака, различных кислот и щелочей, удобрений и т. п. Проектировщики химических предприятий создают сверхмощные установки по производству таких веществ. Так, например, уже созданы установки, производящие 1000—1200 т аммиака в сутки. В настоящее время во всем мире ежегодно производится приблизительно 5 млн т аммиака. На рис. 20.1[1] рост производства аммиака в XX столетии сопоставлен с ростом населения земного шара. Здесь возникает серия «интригующих» вопросов. Почему в 20-е, 40-е и даже 60-е гг. аммиака производилось достаточно мало, а затем производство стало резко возрастать? Для чего необходимо производить столь большое количество аммиака?

Ниже, в § 20.1, мы подробно познакомимся с промышленным получением аммиака и детально проанализируем все факторы, влияющие на его производство, а также отметим основные области его применения. После этого, мы надеемся, читатель будет легче воспринимать приемы, используемые в промышленном получении и других важных веществ, рассматриваемых далее в данной главе (серная и азотная кислоты, чугун, сталь, цветные металлы, щелочи, сода и т. д.).

---

[1] Рисунок взят из кн.: Фримантл М. Химия в действии. Т. 1. С. 351.

Первым промышленным процессом, который использовался для получения аммиака, был *цианамидный* процесс (начало столетия — см. рис. 20.1). При нагревании извести CaO и углерода получали карбид кальция CaC_2. Затем карбид кальция нагревали в атмосфере азота и получали *цианамид* кальция $CaCN_2$; далее аммиак получали гидролизом цианамида:

$$CaCN_{2(тв)} + 3H_2O_{(пар)} = 2NH_3\uparrow + CaCO_{3(тв)}.$$

Этот процесс требовал больших затрат энергии и экономически был невыгоден.

В 1908 г. немецкий химик Ф. Габер[1] обнаружил, что аммиак можно получать из водорода и атмосферного азота на железном катализаторе. Первый завод по производству аммиака этим методом использовал водород, который получали электролизом воды. Впоследствии водород стали получать из воды путем восстановления коксом. *Такой способ получения водорода намного экономичнее*. На рис. 20.1 видно, как стремительно стало расти производство аммиака после открытия Ф. Габера; это неудивительно, поскольку огромные количества аммиака необходимы для получения азотсодержащих удобрений. На их изготовление расходуется приблизительно 80% всего получаемого в мире аммиака. Вместе с азотсодержащими удобрениями в почву вносится в растворимой форме азот, в котором нуждается большинство растений. Остальные ≈ 20% производимого аммиака используются для получения полимеров, взрывчатых веществ, красителей и других продуктов.

Современный процесс получения аммиака основан на его синтезе из азота и водорода при температурах 400—500 °C и давлениях 250—350 атм с использованием специального катализатора:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 45{,}9\ кДж. \qquad (20.1)$$

Возникают вопросы: 1) Почему обратимая реакция (20.1) проводится при указанных выше условиях? 2) Откуда берутся N_2 и H_2? 3) Каков выход обратимой реакции?

Чтобы ответить на эти вопросы, мы специально посвятим § 20.1 анализу работы основных стадий современного аммиачного завода. Такой анализ облегчит понимание промышленного производства и всех других неорганических веществ, рассмотренных далее в § 20.2 (серная и азотная кислоты, щелочи, сода, чугуны и стали и т. д.).

---

[1] В 1919 г. Ф. Габер получил Нобелевскую премию по химии. После прихода Гитлера к власти Габер был вынужден эмигрировать из Германии в 1933 г.

Глава 20. Промышленное получение важнейших неорганических веществ

Работа современного аммиачного завода очень сложна. Это утверждение кажется удивительным, если «ориентироваться» только лишь на достаточно просто выглядящее уравнение реакции (20.1), являющееся основой синтеза аммиака. Однако утверждение о сложности промышленного синтеза аммиака не покажется нам чрезмерным уже после первого ознакомления даже с упрощенной схемой действия аммиачного завода, работающего на природном газе (рис. 20.2).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 5, 10, 11, § 14.3], [Фримантл, т. 1, гл. 7; т. 2, гл. 12.1, 13.3, 14.3, 15.1, 15.3, 16.3].

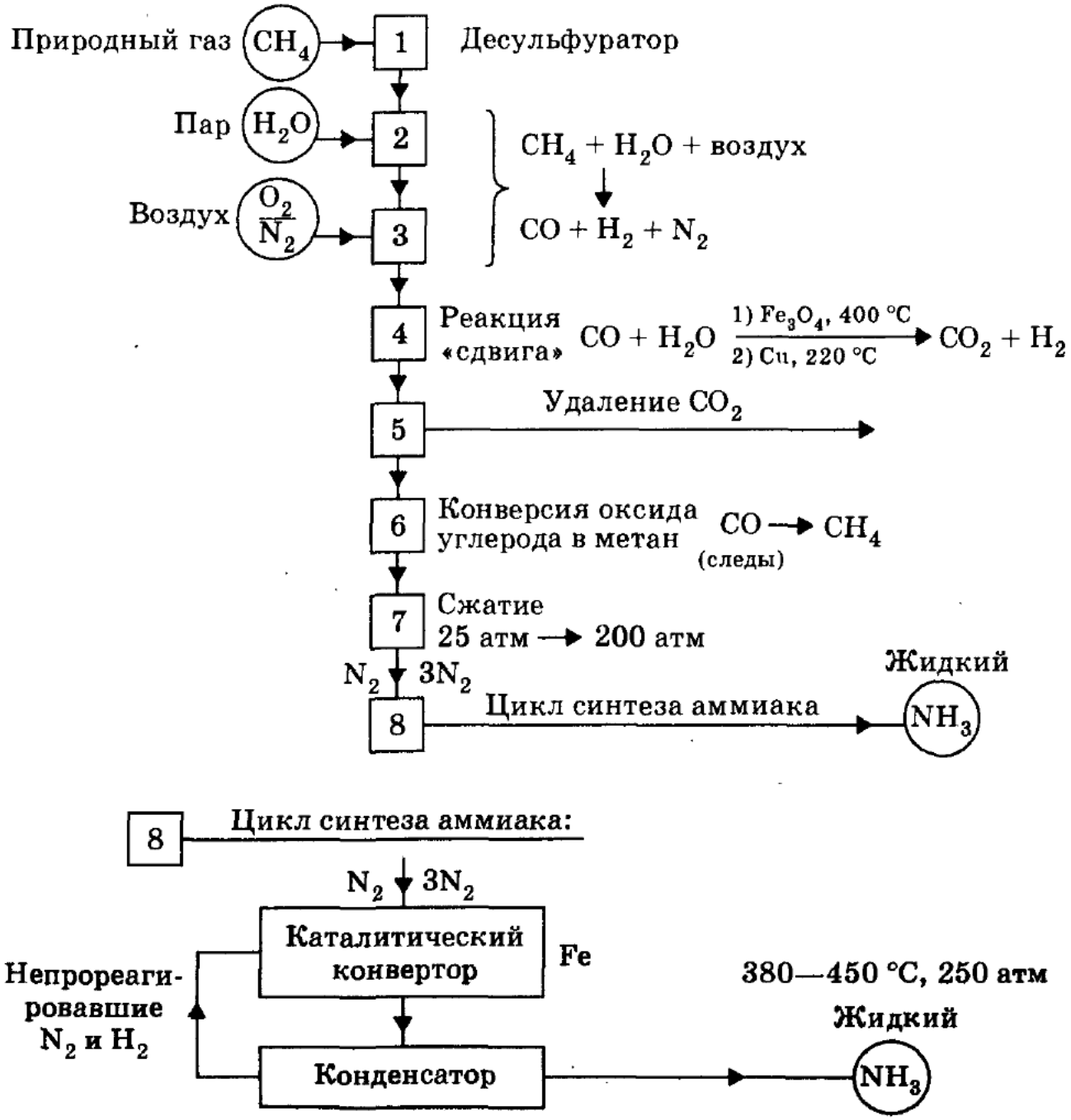


Рис. 20.2. **Стадии промышленного процесса получения аммиака**

§ 20.1. Типовые задачи с решениями

Типичные технологические приемы промышленного получения веществ на примере синтеза аммиака

Задача 20-1. Первая стадия в процессе синтеза аммиака включает *десульфуратор* (см. рис. 20.2). Обоснуйте необходимость этой стадии.

Р е ш е н и е. *Десульфуратор* — техническое устройство по удалению серы из природного газа. Это совершенно необходимая стадия, поскольку сера представляет собой *каталитический яд* и «отравляет» никелевый катализатор на последующей стадии получения водорода.

Задача 20-2. Вторая стадия промышленного синтеза аммиака (рис. 20.2) предполагает конверсию метана. Напишите уравнение конверсии метана (промышленное получение водорода) и укажите условия ее протекания.

Р е ш е н и е. Конверсия метана — это обратимая реакция получения водорода при 700—800 °С и давлении 30—40 атм с помощью никелевого катализатора при смешивании метана с парáми воды:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2. \qquad (20.2)$$

Задача 20-3. Образовавшийся по реакции (20.2) водород, казалось бы, уже можно использовать для синтеза NH_3 по реакции (20.1) — для этого необходимо запустить в реактор воздух, содержащий азот. Так и поступают на стадии (3) (см. рис. 20.2), однако при этом на этой стадии происходят другие процессы. Обоснуйте стадию (3).

Р е ш е н и е. При впуске воздуха происходит частичное сгорание водорода в кислороде воздуха:

$$2H_2 + O_2 = H_2O_{(пар)}.$$

В результате на этой стадии получается смесь водяного пара, оксида углерода (II) и азота. Водяной пар, в свою очередь, восстанавливается снова с образованием водорода, как на второй стадии по реакции (20.2).

Таким образом, после первых трех стадий имеется смесь *водорода, азота* и нежелательного *оксида углерода (II)*.

Задача 20-4. На схеме 20.2 стадия (4) обозначена как реакция «сдвига», но при двух температурных режимах и разных катализаторах. Какие цели преследуются на этой стадии?

Р е ш е н и е. Окисление CO, образующегося на двух предыдущих стадиях, до CO_2 проводят по так называемой реакции «сдвига»:

$$CO + H_2O_{(пар)} \rightleftharpoons CO_2 + H_2. \qquad (20.3)$$

Процесс «сдвига» проводят последовательно в двух «реакторах сдвига». В первом из них используется катализатор Fe_3O_4 и процесс проходит при достаточно высокой температуре порядка 400 °C. Во втором используется более эффективный медный катализатор и процесс удается проводить при более низкой температуре.

Задача 20-5. Предложите способы удаления CO_2 из исходной реакционной смеси на стадии (5).

Р е ш е н и е. Оксид углерода (IV) вымывают из газовой смеси при поглощении щелочным раствором:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3.$$

Задача 20-6. Реакция «сдвига» (20.3) обратимая, и после 4-й стадии в газовой смеси на самом деле остается еще ≈ 0,5% CO. Этого количества CO вполне достаточно, чтобы загубить («отравить») железный катализатор на главной стадии синтеза аммиака (20.1). Каким образом на 6-й стадии удается полностью избавиться от оксида углерода (II)?

Р е ш е н и е. Оксид углерода (II) удаляют *реакцией конверсии* водородом *в метан* на специальном никелевом катализаторе при температурах 300—400 °C:

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O. \qquad (20.4)$$

Реакция, обратная реакции (20.2)! Сравните условия протекания реакций в прямом и обратном направлении (задача 20-2!).

Задача 20-7. *Газовую смесь,* которая теперь содержит ≈ 75% водорода и 25% азота, *подвергают сжатию*; давление ее при этом возрастает от 25—30 атм до 200—250 атм. В соответствии с уравнением Клапейрона—Менделеева такое сжатие приводит к очень резкому повышению температуры смеси. Сразу же после сжатия *смесь приходится охлаждать* до 350—450 °C. Объясните целесообразность проводимых операций. Являются ли эти операции оптимальными для синтеза аммиака по реакции (20.1) с высоким выходом?

Р е ш е н и е. Поскольку реакция (20.1) обратимая, возникают вопросы — при каких температурах и давлениях выгоднее всего добиваться максимального выхода продукта? Так как реакция (20.1) *экзотермическая*, то исходя из принципа Ле Шателье ясно, что чем

ниже температура процесса, тем больше равновесие будет сдвигаться в сторону образования аммиака, и можно предположить, что следует максимально понижать температуру. Но *в действительности все обстоит сложнее*: при низких температурах реакция (20.1) протекает очень медленно (практически не идет), *поэтому приходится принимать компромиссное решение*. Поскольку для установления оптимального состояния равновесия реакции (20.1) требуется низкая температура, а для достижения удовлетворительной скорости — высокая температура, на практике процесс проводят при температуре ≈ 400—450 °С.

Но даже при такой высокой температуре для достижения достаточной скорости реакции требуется присутствие специального катализатора. В качестве катализатора используется губчатое железо, активированное оксидами калия и алюминия.

Из уравнения реакции (20.1) видно, что общее число молей присутствующих веществ уменьшается от 4 до 2. Согласно принципу Ле Шателье в таком случае процесс выгодно проводить, повышая давление. Но этот вывод лишь качественный, а на практике нужно точно знать, на сколько увеличится выход NH_3 (на 10% или всего на 0,1%) при увеличении давления. В табл. 20.1 количественно показано влияние температуры и давления на выход аммиака (процентное содержание аммиака в равновесной смеси) по реакции (20.1).

Таблица 20.1

Выход аммиака в зависимости от внешних условий[1]

Температура	Содержание NH_3 (в % по объему) при разных давлениях			
°С	1 атм	100 атм	300 атм	800 атм
400	0,41	25,4	48,2	79,3
450	0,21	16,1	35,9	62,7
500	0,12	14,9	25,8	51,1
550	0,07	6,8	18,2	40,2
600	0,05	4,5	12,8	30,9

[1] Данные взяты: Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1961.

Из табл. 20.1 видно, что повышение температуры при любом давлении заметно снижает содержание аммиака в газовой смеси, однако ниже 500 °С скорость реакции (20.1) слишком мала, поэтому на практике процесс обычно проводят при температуре ≈ 450 °С.

Что касается давления, то здесь используется давление порядка 300—1000 атм, но чаще всего — «среднее» давление ≈ 250 атм ввиду того, что оборудование, рассчитанное на очень высокое давление, дорого и процесс становится экономически менее выгодным.

Таким образом, наиболее выгодными условиями проведения синтеза аммиака в процессе Габера являются температура ≈ 450 °С и давление ≈ 250 атм. Хотя при этих условиях только около 20% исходных веществ превращается в аммиак, однако в результате использования циркуляционной технологической схемы (введение непрореагировавших H_2 и N_2 вновь в реакцию) суммарная степень превращения исходных веществ в аммиак является очень высокой (см. стадию (8) на рис. 20.2).

§ 20.2. Задачи и упражнения

20-1. Какие вещества называют: а) *минералами*; б) *рудами*? Есть ли в этих определениях смысловые различия?

20-2. Назовите не менее 3—4 примеров различных руд и напишите их химический состав.

20-3. Назовите примеры веществ, для промышленного получения которых главным исходным источником является морская вода.

20-4. Одним из наиболее распространенных в морской воде веществ является хлорид магния, содержание которого в ней составляет $6{,}75 \cdot 10^6$ т/км^3. Рассчитайте максимальную массу магния, которую можно извлечь из 1 м^3 морской воды.

20-5. Водный раствор аммиака продается в аптеках под названием *«нашатырный спирт»*. В технике водный раствор аммиака известен под названием *«аммиачная вода»*. Назовите области использования этих растворов.

20-6. Приведите основные способы промышленного получения водорода.

20-7. Электролизом раствора NaCl получают одновременно H_2, Cl_2 и гидроксид натрия NaOH.

Насыщенный водный раствор NaCl (*рассол*) подается в *диафрагменный* электролизер сверху (рис. 20.3). Запишите уравнения электролитического процесса. Объясните необходимость *асбестовой*

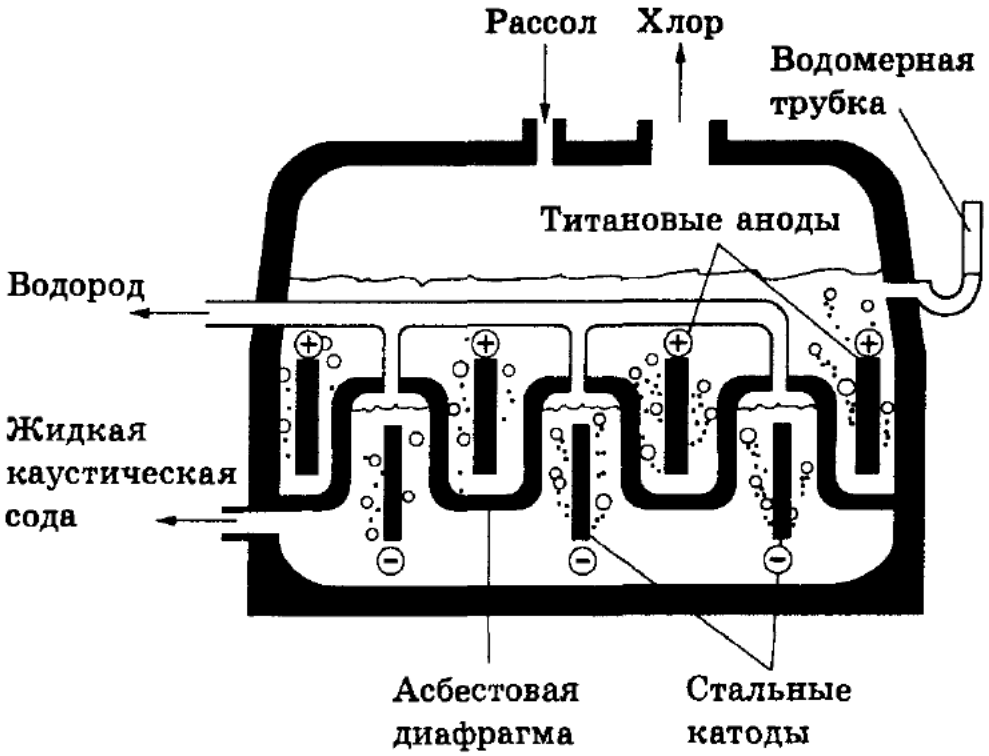


Рис. 20.3. Диафрагменный электролизер

диафрагмы в электролизере (отсюда его название) (см. решенную задачу 17-8).

20-8. Большую часть гидроксида натрия получают электролитическим способом. Однако в тех странах, где электроэнергия дорога́, гидроксид натрия получают практически исключительно из карбоната натрия. Процесс идет в несколько стадий. На первой стадии в реактор с мешалкой (*каустификатор*) заливают порцию 10%-ного раствора Na_2CO_3 массой 84 800 кг. Затем в каустификатор добавляют 4480 кг негашеной извести. Смесь нагревают при перемешивании в течение двух часов. За это время достигается 90%-ный выход. Рассчитайте массу полученного гидроксида натрия.

20-9. Сера встречается в природе в свободном виде (*самородная сера*), однако извлечение ее из подземных залежей — непростая задача. Решают эту задачу так называемым *методом Фраша*, схема которого показана на рис. 20.4.

На основе рис. 20.4 опишите физико-химические основы извлечения серы.

20-10. Ежегодное производство серной кислоты превышает 100 млн т. В настоящее время серную кислоту во всем мире получают с помощью *контактного* процесса. Этот процесс включает три стадии. Запишите уравнения химических реакций, происходящих на каждой стадии. Почему процесс называют контактным?

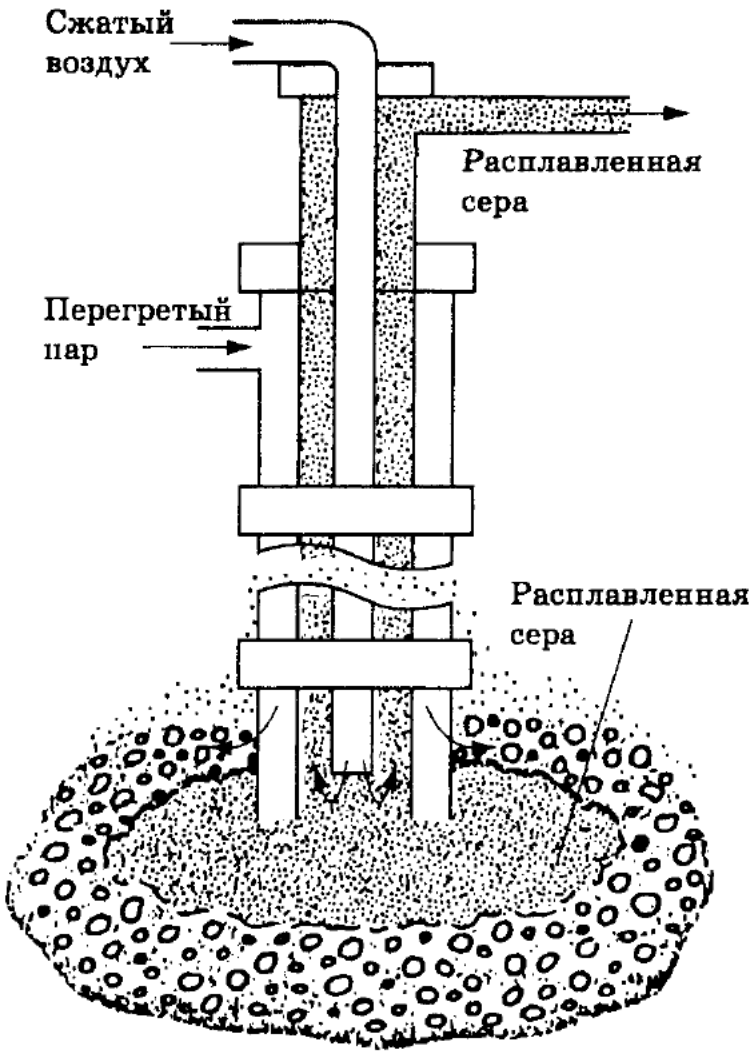


Рис. 20.4. Добыча серы по методу Фраша

20-11. Объясните, почему поглощение SO_3 на третьей стадии получения серной кислоты производят не водой, а 98%-ной серной кислотой.

20-12. Из 240 кг пирита было получено 294 кг серной кислоты. Рассчитайте выход серной кислоты (в %).

20-13. Белый фосфор получают восстановлением фосфата кальция в электрической печи без доступа воздуха и в присутствии кремнезема. Напишите соответствующее уравнение химической реакции и объясните, *зачем используется песок*, если восстановление фосфора в принципе возможно и без присутствия песка.

20-14. Процесс получения азотной кислоты в промышленности включает следующие стадии:

1) окисление аммиака до оксида азота (II);

2) окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV);

3) поглощение оксида азота (IV) водой и получение HNO_3.

Запишите уравнения химических реакций, происходящих на каждой стадии, и укажите условия их протекания.

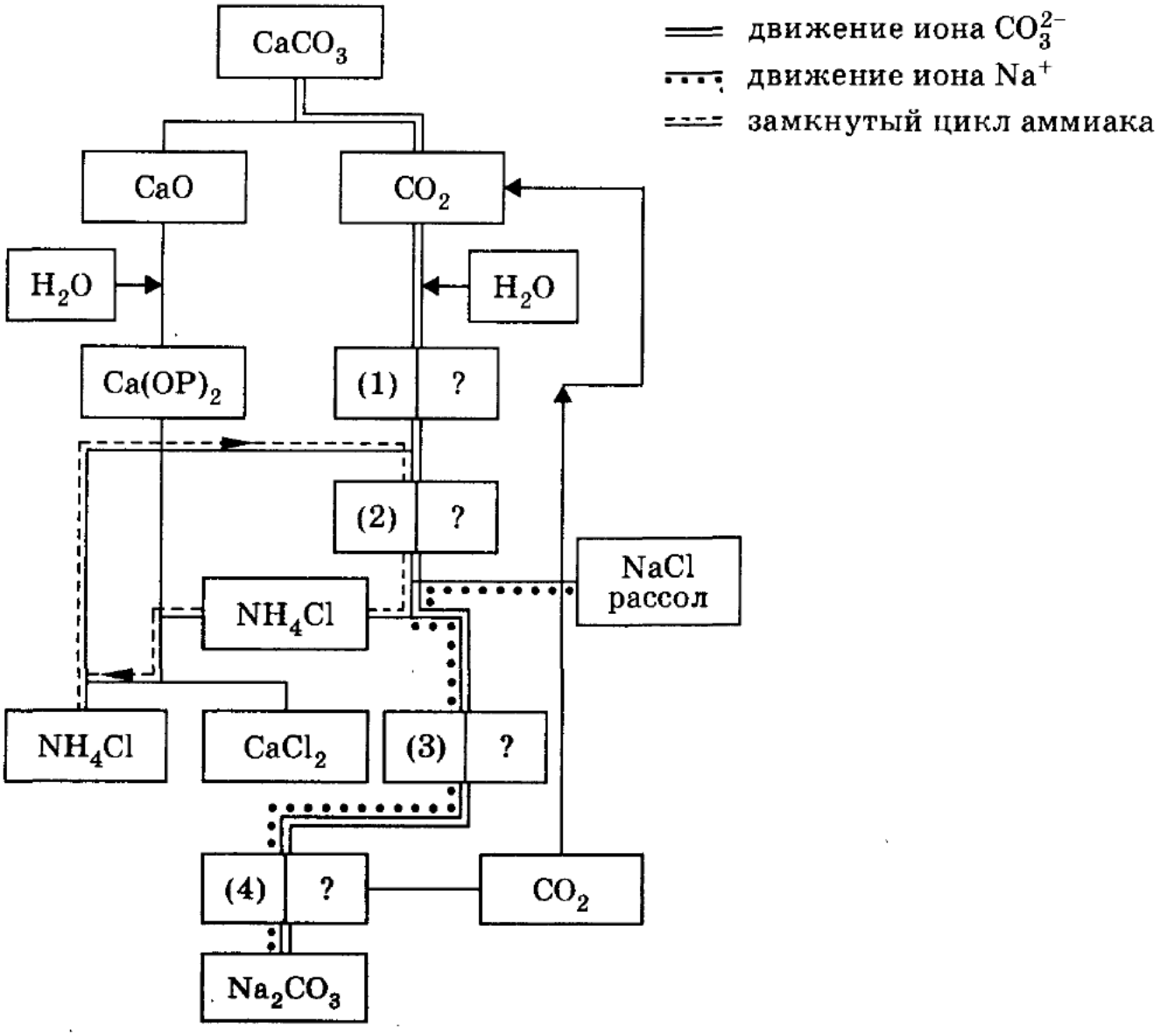
20-15. *Суперфосфат* получают обработкой предварительно размолотых апатитовых концентратов или природных фосфоритов серной кислотой. Напишите соответствующее уравнение реакции.

20-16. Удобрение с более высоким, чем в суперфосфате, содержанием фосфора — *двойной суперфосфат* — получают обработкой фосфорита фосфорной кислотой. Напишите уравнение реакции соответствующего процесса.

20-17. Концентрированное фосфорное удобрение — *преципитат* — получают частичной нейтрализацией фосфорной кислоты гидроксидом кальция. Напишите соответствующее уравнение химической реакции.

20-18. На рисунке показана схема получения соды по *методу Сольве* исходя из известняка, который обжигается в специальных печах:

$$CaCO_3 \overset{t^\circ}{=} CaO + CO_2\uparrow.$$



Выразите уравнениями химических реакций процессы, обозначенные на схеме (1), (2), (3) и (4).

20-19. Можно ли получать по методу Сольве *поташ*?

20-20. Из термохимических измерений известно давно, что для превращения графита в алмаз требуется затратить небольшое количество энергии:

$$C_{графит} \rightleftharpoons C_{алмаз} - 1{,}9 \text{ кДж}. \qquad (*)$$

Казалось бы, в таком случае при нагревании (реакция *эндотермическая*) легко осуществить синтез искусственных алмазов. Однако потребовались долгие годы, чтобы осуществить эту реакцию в промышленных масштабах. Объясните трудности, возникающие в процессе превращения (*).

20-21. Из какого из перечисленных минералов можно получить магний: боксит, куприт, гипс, доломит, пирит?

20-22. Какое из перечисленных веществ используют в электролитическом производстве алюминия: боксит ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$); глинозем (Al_2O_3); криолит (Na_3AlF_6); Al_2O_3 в криолите?

20-23. Для выплавки алюминия в электропечах используют криолит. Криолит получают обработкой плавиковой кислотой смеси, содержащей гидроксид алюминия и гидроксид натрия. Напишите уравнение этой реакции.

20-24. Какое количество вещества металлического алюминия можно получить, подвергая электролизу расплав Al_2O_3 в криолите, который содержит 500 кг Al_2O_3?

20-25. Наиболее распространенной рудой, содержащей хром, является *хромистый железняк* $FeO \cdot Cr_2O_3$. При его восстановлении алюмотермическим способом получается сплав *феррохром*. Определите массовую долю хрома в феррохроме.

20-26. Для получения меди используют руду, содержащую минерал *халькопирит*. Какую массу металлической меди можно получить из 500 кг этого минерала, полагая, что процесс восстановления протекает со 100%-ным выходом?

20-27. С помощью электролиза проводят очистку некоторых металлов. Какой анод необходимо использовать при получении электролитически чистой меди, подвергая электролизу хлорид меди (II): платиновый, графитовый или медный?

20-28. Какая масса красного железняка, содержащего 78% оксида железа (III) (остальное — посторонние примеси), потребуется для получения 1,5 т сплава с массовой долей железа 95%?

20-29. Химизм восстановления железа из красного железняка в доменном процессе можно представить в виде четырех основных стадий: 1) образование *магнетита*; 2) восстановление магнетита до оксида железа (II); 3) восстановление оксида железа (II) до железа оксидом углерода (II); 4) восстановление до металлического железа коксом. Напишите соответствующие уравнения реакций.

20-30. При восстановлении железа из руды частично восстанавливаются различные примеси, содержащиеся в руде (например, SiO_2 или MnO). Напишите уравнения реакции восстановления примесей оксидом углерода (II).

20-31. Перечислите вещества, которые в *бессемеровском* способе получения сталей являются: а) окислителями; б) восстановителями.

20-32. Рассчитайте необходимые массы кремнезема, карбоната натрия и карбоната кальция для приготовления оконного стекла массой 150 кг следующего состава: $6{,}813\ SiO_2 \cdot CaO \cdot 1{,}535\ Na_2O$.

***20-33.** Для получения *цветных* стекол в исходную шихту добавляют оксиды переходных металлов. Добавка какого оксида определяет: а) синий; б) фиолетовый; в) изумрудно-зеленый цвет стекла?

20-34. Повышенной термической и химической стойкостью обладает силикатное стекло с добавкой *буры*. Такое стекло называется *пирексом*. Его примерный состав (в % по массе): SiO_2 (81%), CaO (0,5%), Na_2O (4,5%), Al_2O_3 (2%) и B_2O_3 (12%). Выразите химический состав пирекса через входящие в него оксиды.

***20-35.** Одним из способов получения высокочистых металлов является синтез карбонилов металлов с их последующим разложением. В порошковой металлургии высокочистый порошок железа получают разложением пентакарбонила железа. Рассчитайте необходимую массу пентакарбонила железа для получения 5 кг порошкообразного железа.

***20-36.** Выделение иода из раствора, полученного после выщелачивания золы морских водорослей, производится путем добавления оксида марганца (IV) и серной кислоты. Какая масса раствора, содержащего 1,5% KI, и какая масса MnO_2 потребуется для получения 250 кг иода?

3

Органическая химия

ГЛАВА 21

Основные понятия органической химии

Органическая химия — это химия соединений углерода (*органических соединений*). Согласно другому определению органическая химия — это химия углеводородов и их производных. Основой органической химии является *структурная теория*, или теория химического строения органических соединений, которая была разработана во второй половине XIX в. и в которую огромный вклад внесла научная школа русского химика А. М. Бутлерова.

Основные положения структурной теории:

1) Атомы в органических молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями в соответствии с их валентностью. Этот порядок называется химическим строением. Углерод во всех органических соединениях четырехвалентен.

2) Химическое строение можно выразить структурной формулой, в которой химические связи между атомами изображаются черточками. Общее число черточек, отходящих от каждого атома, равно его валентности.

3) Физические и химические свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от строения молекул. Вещества, описываемые одинаковой молекулярной формулой (*изомеры*), могут иметь совершенно разные физические и химические свойства.

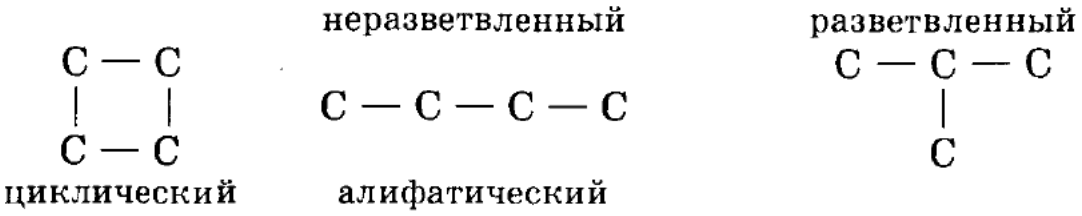
4) Атомы в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние. Свойства каждого атома зависят не только от его природы, но и от его окружения.

Для классификации органических соединений используют понятия «углеродный скелет» и «функциональная группа».

3. Органическая химия

Углеродный скелет — это *каркас* органической молекулы; он представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Во многих органических реакциях углеродный скелет остается неизменным. Углеродные скелеты бывают циклические, в которых углеродная цепь замкнута в цикл, и алифатические, в которых углеродная цепь не замкнута. Кроме того, скелеты бывают разветвленные и неразветвленные: в неразветвленных скелетах каждый атом углерода связан с одним или двумя атомами углерода, а в разветвленных скелетах хотя бы один атом углерода связан с тремя или четырьмя атомами углерода:

Типы углеродных скелетов



Атомы углерода в скелетах различают по числу химически связанных с ними других атомов углерода. Если данный атом углерода связан с одним атомом углерода, то его называют первичным, с двумя — вторичным, тремя — третичным и четырьмя — четвертичным.

Органические соединения классифицируют также по кратности связи углерод-углерод. Соединения, содержащие только одинарные связи углерод-углерод, называют насыщенными, или предельными; соединения со связями C=C или C≡C называют ненасыщенными, или непредельными. Соединения, в которых атомы углерода связаны только с атомами водорода, называют углеводородами.

Функциональные группы образуют все атомы, кроме водорода, или группы атомов, связанные с атомом углерода. *Функциональные группы* — это активные центры органических молекул. Именно они чаще всего испытывают химические превращения и определяют многие химические и физические свойства органических соединений. Важнейшие функциональные группы: —Cl (—F, —Br, —I), —OH, —CO—, —COOH, $-NO_2$, $-NH_2$.

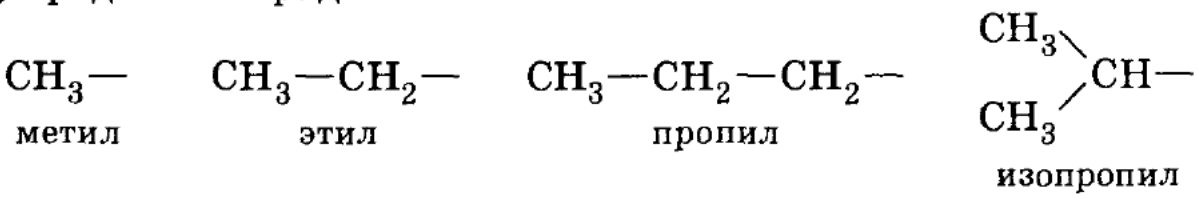
Соединения, имеющие одинаковые функциональные группы, но отличающиеся числом атомов углерода, обладают весьма похожими физическими и химическими свойствами. Такие соединения называют гомологами. *Гомологи* — это соединения, принадлежащие одному классу, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп $-CH_2$. Совокупность всех гомологов образует *гомологический ряд*.

Глава 21. Основные понятия органической химии

Для наименования органических соединений используют международную (систематическую) номенклатуру. Название органического соединения строится из названия главной цепи, образующего корень слова, и названий заместителей, используемых в качестве приставок или суффиксов. Главную цепь выбирают таким образом, чтобы она содержала функциональную группу или кратную связь и при этом включала максимально возможное число атомов углерода. Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца, ближе к которому находится функциональная группа или кратная связь. Если функциональных групп и кратных связей нет, то нумерацию цепи начинают с того конца, ближе к которому находится разветвление цепи.

Углеводородные заместители при главной цепи называют *радикалами*. Основные типы углеводородных радикалов:

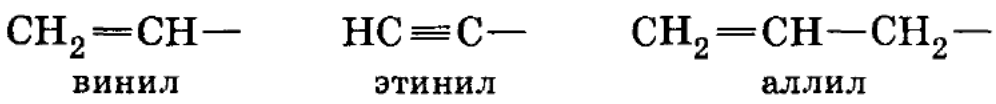
1) предельные радикалы:



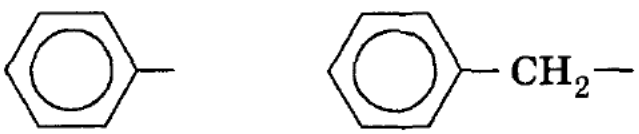




2) непредельные радикалы:



3) ароматические радикалы:



Одно из основных положений структурной теории связано с существованием изомеров. *Изомеры* — это вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение молекул. Различают два основ-

ных типа изомерии — *структурную* и *пространственную*. Структурные изомеры отличаются друг от друга порядком соединения атомов. В пространственных изомерах порядок соединения атомов один и тот же, однако некоторые атомы благодаря электронным или геометрическим особенностям отличаются положением в пространстве относительно других атомов.

Структурные изомеры могут отличаться друг от друга: 1) строением углеродных скелетов; 2) положением функциональной группы; 3) положением кратной связи; 4) по классам органических соединений.

Пространственные изомеры (стереоизомеры) можно разделить на два класса: 1) *цис-транс*-изомеры; 2) *оптические* изомеры. *Цис-транс*-изомерия связана с разным положением заместителей относительно двойной связи C=C или одинарной связи C—C в циклах. *Оптическая* изомерия характерна для молекул, которые не совпадают со своим зеркальным отображением. *Таким свойством обладают любые молекулы, имеющие хотя бы один атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями.*

Все атомы в органических молекулах находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Смещение электронных облаков (электронной плотности) в молекуле под влиянием заместителей называют *электронными эффектами*. Если атом или группа атомов смещают электронную плотность на себя, то говорят, что они обладают *электроноакцепторными* свойствами и проявляют отрицательный электронный эффект. В противном случае они обладают *электронодонорными* свойствами и проявляют положительный эффект.

Смещение электронной плотности по цепи одинарных связей называют *индуктивным эффектом* и обозначают буквой *I*; смещение электронной плотности, передаваемое по цепи кратных связей, называют *мезомерным эффектом* (*M*). Электронные эффекты основных функциональных групп и углеводородных радикалов перечислены ниже:

Электронный эффект	Индуктивный		Мезомерный	
	$+I$	$-I$	$+M$	$-M$
Группа	CH_3, C_2H_5	CCl_3, Cl, Br, OH, NO_2, NH_2	Cl, Br, OH, NH_2	CHO, COOH, NO_2

Все химические реакции происходят с разрывом и образованием химических связей. По типу разрыва связей органические реакции делят на *радикальные* и *ионные*. Радикальные реакции идут с *гомолитическим* разрывом ковалентной связи. При этом пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из частиц получает по одному электрону. Гомолитический разрыв характерен для неполярных или малополярных связей С—С, С—Н при нагревании или действии ультрафиолетового излучения.

Ионные реакции — это процессы, идущие с *гетеролитическим* разрывом ковалентных связей, когда оба электрона химической связи остаются с одной из образующихся частиц. В результате гетеролитического разрыва связи получаются заряженные частицы. Гетеролитический разрыв характерен для сильно полярных связей.

Органические реакции можно также классифицировать по структурному признаку аналогично неорганическим реакциям. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений: 1) присоединение; 2) замещение, при котором один атом (или функциональная группа) замещается на другой атом (или функциональную группу); 3) отщепление (элиминирование); 4) полимеризация; 5) окислительно-восстановительные реакции. Окисление — реакция, при которой под действием окислителя вещество приобретает атомы кислорода (или другого сильно электроотрицательного элемента, например, хлора) или теряет атомы водорода. Восстановление — реакция, обратная окислению. Под действием восстановителя органическое соединение, как правило, принимает атомы водорода или теряет атомы кислорода.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 17], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 19], [Третьяков, § 75—81], [Еремина, 1998, § 18], [Фримантл, т. 2, гл. 17], [Потапов, гл. 1].

§ 21.1. Типовые задачи с решениями

Задача 21-1. Установите молекулярную формулу углеводорода, если плотность его паров по воздуху равна 4,07.

Р е ш е н и е. Если неизвестен тип углеводорода, то его обычно обозначают общей формулой C_xH_y. Молярная масса углеводорода равна: $M(C_xH_y) = D_{\text{возд}} \cdot M(\text{возд}) = 4{,}07 \cdot 29 = 118$ г/моль. Согласно молекулярной формуле та же молярная масса равна $12x + y$. Уравнение $12x + y = 118$ имеет бесконечно много решений даже в целых числах. Тем не менее единственное решение, имеющее химический смысл, можно найти методом перебора.

Сначала найдем максимально возможное число атомов углерода в данной молекуле: $x \leqslant 118/12 = 9{,}8$, поэтому число атомов углерода меньше или равно 9. Проведем перебор возможных значений x и y, уменьшая каждый раз значение x на единицу:

$x = 9$, $y = 118 - 9 \cdot 12 = 10$. Формула углеводорода — C_9H_{10}.

$x = 8$, $y = 118 - 8 \cdot 12 = 22$. Углеводород состава C_8H_{22} не существует, так как максимальное число атомов водорода соответствует алкану C_8H_{18}.

$x = 7$, $y = 118 - 7 \cdot 12 = 34$. Углеводород состава C_7H_{34} не существует.

Меньшие значения x тем более не дают разумных решений. Таким образом, химические требования могут накладывать жесткие ограничения на число решений алгебраических уравнений.

Ответ. C_9H_{10}.

Задача 21-2. При сгорании некоторой массы неизвестного углеводорода образовалось 7,7 г углекислого газа и 3,6 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода и его массу.

Решение. Общая формула углеводородов — C_xH_y. Запишем общее уравнение полного сгорания всех углеводородов:

$$C_xH_y + (x + y/4)O_2 = xCO_2 + y/2H_2O.$$

Количество вещества $\nu(C) = \nu(CO_2) = 7{,}7/44 = 0{,}175$ моль, количество вещества $\nu(H) = 2 \cdot \nu(H_2O) = 2 \cdot 3{,}6/18 = 0{,}4$ моль. Отсюда

$$x : y = \nu(C) : \nu(H) = 0{,}175 : 0{,}4 = 7 : 16.$$

Простейшая формула углеводорода — C_7H_{16}. Она отвечает классу предельных углеводородов (C_nH_{2n+2}) и поэтому совпадает с истинной формулой. Искомый углеводород — любой из изомеров гептана. Массу сгоревшего углеводорода определяем по уравнению реакции: $C_7H_{16} + 11O_2 = 7CO_2 + 8H_2O$.

$\nu(C_7H_{16}) = \nu(CO_2)/7 = 0{,}025$ моль, $m(C_7H_{16}) = 0{,}025 \cdot 100 = 2{,}5$ г.

Ответ. 2,5 г C_7H_{16}.

Задача 21-3. Сколько химических связей содержится в молекуле гептана? Сколько из них связей С—С и С—Н?

Решение. Можно нарисовать структурную формулу гептана и посчитать все черточки, обозначающие связи, в этой формуле. Однако существует более «красивый» способ подсчета. Рассмотрим молекулу углеводорода общей формулы C_xH_y. Каждый атом углеро-

да имеет 4 валентных электрона, которые участвуют в образовании химических связей с другими атомами. Каждый атом водорода имеет один валентный электрон. Общее число валентных электронов в молекуле C_xH_y равно $(4x + y)$.

Теперь заметим, что каждая связь образована *ровно двумя* валентными электронами. Поэтому общее число химических связей в молекуле равно $(4x + y) / 2$. Для молекулы гептана $x = 7$, $y = 16$. Общее число связей равно $(4 \cdot 7 + 16)/2 = 22$.

Атом водорода одновалентен, поэтому он может образовывать связи только с атомами углерода. 16 атомов водорода образуют 16 связей С—Н, остальные шесть связей в молекуле — связи С—С.

О т в е т. 22 связи; 16 связей С—Н, шесть связей С—С.

Задача 21-4. Приведите примеры хлорпроизводных этана, которые: а) имеют изомеры; б) не имеют изомеров.

Р е ш е н и е. В молекуле этана на хлор могут замещаться от одного до шести атомов водорода. Если заместить один атом, то получится хлорэтан C_2H_5Cl. В этой молекуле атом хлора может быть соединен с любым из двух атомов углерода. Структуры

$$Cl—CH_2—CH_3 \quad \text{и} \quad CH_3—CH_2—Cl$$

представляют одно и то же соединение (одна молекула получается из другой поворотом на 180°). Таким образом, хлорэтан не имеет изомеров.

Если же на хлор заместить два атома водорода, то появляются две возможности: два атома хлора могут находиться у одного атома углерода и у разных атомов углерода:

$Cl_2CH—CH_3$ — 1,1-дихлорэтан

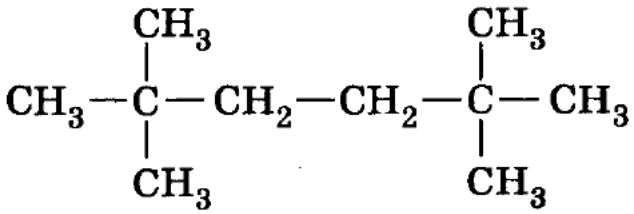
$Cl—CH_2—CH_2—Cl$ — 1,2-дихлорэтан

Эти две молекулы никаким способом нельзя совместить друг с другом, поэтому они представляют собой разные вещества. Следовательно, дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$ имеет изомеры.

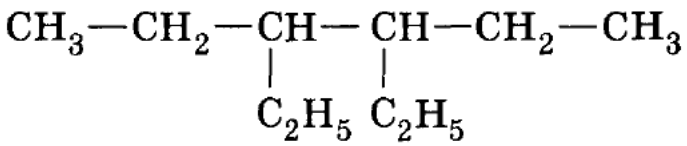
О т в е т. а) $C_2H_4Cl_2$; б) C_2H_5Cl.

Задача 21-5. Напишите структурную формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишите формулу его изомера, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только этильные радикалы.

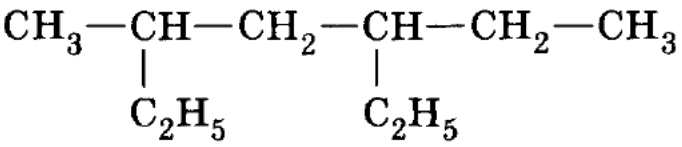
Р е ш е н и е. Структурная формула 2,2,5,5-тетраметилгексана:



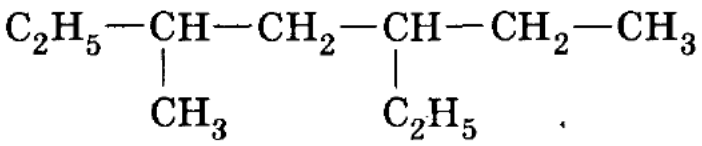
В качестве изомера с этильными радикалами можно взять углеводород, имеющий шесть атомов углерода в главной цепи и два этильных заместителя в положениях 3 и 4, т. е. 3,4-диэтилгексан:



Обратите внимание на то, что этильные группы *нельзя* помещать вблизи конца цепи (у второго и пятого атомов углерода), так как в этом случае они войдут в состав основной цепи, а заместителями будут метильные радикалы, что противоречит условию задачи. Например, углеводород



можно представить в эквивалентном виде:

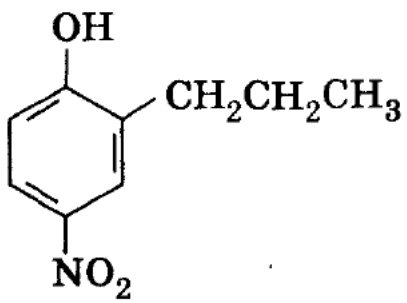


Он называется 3-метил-5-этилгептан и не удовлетворяет условию задачи, так как один из заместителей представляет собой метильный радикал.

О т в е т. Возможный изомер — 3,4-диэтилгексан.

Задача 21-6. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда нитрофенола. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 11 атомов водорода в молекуле.

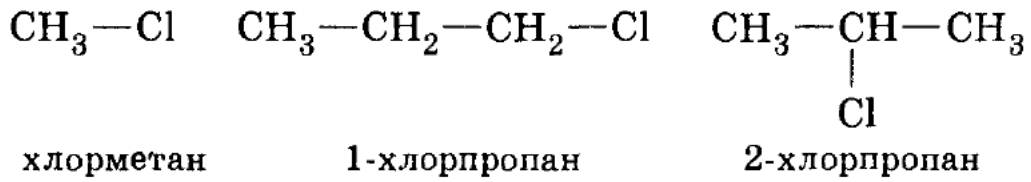
Р е ш е н и е. Молекулярная формула нитрофенола $C_6H_5NO_3$ ($C_6H_4(OH)NO_2$). Гомологи нитрофенола отличаются от него на n групп CH_2 и имеют общую формулу $C_{n+6}H_{2n+5}NO_3$. 11 атомов водорода ($n = 3$) имеет, например, 2-пропил-4-нитрофенол:



О т в е т. $C_{n+6}H_{2n+5}NO_3$.

Задача 21-7. Сколько ближайших гомологов есть у хлорэтана C_2H_5Cl? Напишите их структурные формулы.

Р е ш е н и е. Ближайшие гомологи соединения могут иметь на один атом углерода меньше или больше, чем само соединение. Таким образом, ближайшие гомологи хлорэтана имеют формулы CH_3Cl и C_3H_7Cl. Формула CH_3Cl отвечает единственному веществу — хлорметану. Составу C_3H_7Cl отвечают два вещества, различающиеся положением функциональной группы (т. е. атома хлора) в углеродной цепи. Таким образом, хлорэтан имеет три ближайших гомолога:



хлорметан 1-хлорпропан 2-хлорпропан

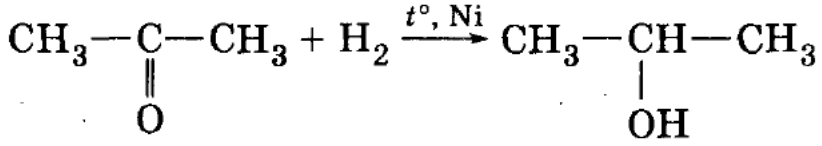
О т в е т. Три ближайших гомолога.

***Задача 21-8.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

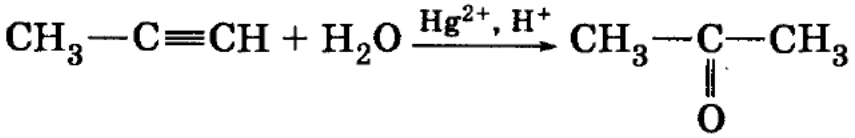
$$X \xrightarrow{\text{отщепление}} Y \xrightarrow{\text{присоединение}} Z \xrightarrow{\text{восстановление}} \text{пропанол-2}.$$

Р е ш е н и е. Задача удобно решается методом *ретросинтеза*, т. е. составлением последовательности реакций от продуктов к исходным веществам (от конца к началу).

Для реакции восстановления обратной является реакция окисления. При окислении пропанола-2 образуется ацетон (диметилкетон), следовательно, пропанол-2 образуется при восстановлении ацетона (вещество Z):



Для реакции присоединения обратной является реакция отщепления. Если от молекулы ацетона отнять молекулу воды (мысленно), то получится молекула C_3H_4 (пропин). В свою очередь, ацетон образуется в результате гидратации пропина (вещество Y):



Наконец, основной способ получения алкинов — отщепление двух молекул хлороводорода от дихлоралканов под действием спиртового раствора щелочи:

$$CH_3—CH_2—CHCl_2 + 2KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3—C{\equiv}CH + 2KCl + 2H_2O.$$

Вещество X — 1,1-дихлорпропан.

Ответ. X — $CH_3CH_2CHCl_2$, Y — $CH_3C{\equiv}CH$, Z — $(CH_3)_2CO$.

§ 21.2. Задачи и упражнения

21-1. Найдите простейшую формулу углеводорода, содержащего 92,31% углерода по массе.

21-2. Установите молекулярную формулу углеводорода, если плотность его паров по воздуху равна 1,52.

21-3. Установите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 85,71% углерода по массе, если плотность его паров по воздуху равна 2,41.

21-4. Напишите структурные формулы двух органических веществ, которые содержат 54,5% C, 9,1% H, 36,4% O по массе.

21-5. Приведите пример двух изомеров, резко отличающихся друг от друга по физическим и химическим свойствам.

21-6. Приведите по два примера органических соединений, в которых все атомы водорода: а) одинаковые; б) разные.

21-7. Сколько химических связей (и каких) содержится в молекуле: а) бутана; б) бутанола-1; в) бутановой кислоты?

21-8. Приведите структурную формулу углеводорода, в молекуле которого имеются пять σ-связей и четыре π-связи.

21-9. Приведите структурную формулу углеводорода, в молекуле которого имеются семь σ-связей и три π-связи.

21-10. Почему в молекулах углеводородов всегда четное число атомов водорода?

21-11. Приведите пример органического соединения, в молекуле которого число атомов углерода больше числа атомов водорода.

21-12. Приведите формулы пяти углеводородов, двух кислородсодержащих и одного азотсодержащего соединения, не имеющих изомеров.

21-13. Являются ли метанол CH_3OH и фенол C_6H_5OH гомологами? Дайте мотивированный ответ.

21-14. Сколько ближайших гомологов есть у пропанола-2? Напишите их структурные формулы.

21-15. К какому типу изомеров относятся: а) 2-метилпентан и 3-метилпентан; б) бутен-1 и циклобутан; в) пропанол-1 и пропанол-2?

21-16. Какой простейший углеводород имеет *цис-транс*-изомеры?

21-17. Даны следующие вещества: циклопентан, циклопентен, бутадиен, 2-метилпентан, гептен-4, этилциклопропан. Выберите из них: а) изомеры; б) гомологи 2-метилбутена-1.

21-18. Даны следующие вещества: циклогексен, ацетилен, гексин-2, диметилбутин, бутадиен-1,3, октадиен-2,4, октан, гептен-3, метилциклопентан. Выберите из них: а) изомеры; б) гомологи гексадиена.

21-19. Даны следующие вещества: циклобутан, ацетилен, гептан, бутен-2, циклогексан, триметилбутан, бутин-1, бутадиен-1,3. Выберите из них все пары: а) изомеров; б) гомологов. Напишите формулы веществ.

21-20. Сколько первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода содержится в молекуле 2-метилпентана?

21-21. Напишите структурные формулы двух первичных спиртов, один из которых имеет разветвленный скелет, а другой — неразветвленный.

21-22. Напишите формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Приведите формулу его изомера, в молекуле которого имеются только четыре первичных атома углерода.

21-23. Напишите структурную формулу 3,3-диэтилгексана. Напишите формулу изомера этого соединения, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только метильные радикалы.

21-24. Напишите структурную формулу 2,3,4,5-тетраметилгексена-3. Приведите формулу изомера этого соединения с менее разветвленным углеродным скелетом.

21-25. Напишите структурную формулу 2,5-диметилгексена-1. Приведите формулу его изомера с более разветвленным углеродным скелетом.

21-26. Напишите структурную формулу 1,2,3-триметилбензола. Приведите формулы двух его ближайших гомологов, содержащих две разные боковые цепи.

21-27. Напишите структурную формулу 1,2-диэтилбензола. Приведите формулу его изомера, имеющего в бензольном ядре только один заместитель разветвленного строения.

21-28. Приведите структурные формулы всех спиртов, изомерных диэтиловому эфиру.

21-29. Приведите формулы всех простых эфиров, изомерных бутанолу.

21-30. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда молочной (2-гидроксипропановой) кислоты. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 12 атомов водорода в молекуле.

3. Органическая химия

21-31. Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих две двойные связи, одну тройную связь и два цикла. Сколько химических связей содержит молекула этого ряда, в состав которой входят n атомов углерода?

21-32. Какой из атомов — Cl или Br — проявляет больший индуктивный эффект в галогензамещенных углеводородах?

21-33. Приведите пример функциональной группы, у которой индуктивный и мезомерный эффект имеют разные знаки.

21-34. Приведите все возможные структурные формулы вещества состава $C_5H_{12}O$, которое при взаимодействии с концентрированной серной кислотой превращается в соединение состава C_5H_{10}, окисляется в кислой среде перманганатом калия в соединение $C_5H_{10}O_2$, при взаимодействии с бромоводородом превращается в вещество $C_5H_{11}Br$. Напишите уравнения реакций с одним из изомеров.

21-35. Приведите формулу любого соединения состава $C_nH_{2n}O$, существующего в форме *цис-* и *транс*-изомеров.

21-36. Из перечисленных ниже веществ выберите то, которое имеет оптические изомеры: глицерин, щавелевая кислота, 2-хлорпропанол-1, ацетальдегид, глицерин. Напишите структурные формулы изомеров.

21-37. Напишите структурную формулу простейшего алкана, который может существовать в виде двух оптических изомеров. Назовите это соединение.

21-38. Напишите структурную формулу простейшего алифатического одноатомного спирта, который может существовать в виде двух оптических изомеров. Назовите это соединение.

***21-39.** Предложите возможную структурную формулу вещества, о котором известно, что оно: а) реагирует с щелочным раствором гидроксида меди (II); б) реагирует с бромоводородной кислотой; в) не реагирует с аммиаком; г) содержит три атома углерода; д) оптически активно. Напишите схемы соответствующих реакций и укажите асимметрический атом углерода.

***21-40.** Предложите возможную структурную формулу вещества, о котором известно, что оно: а) реагирует с карбонатом натрия; б) не реагирует с бромоводородной кислотой; в) реагирует с подкисленным раствором перманганата калия; г) содержит четыре атома углерода; д) оптически активно. Напишите схемы соответствующих реакций и укажите асимметрический атом углерода.

21-41. Напишите формулы всех соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое кольцо и радикал состава C_3H_7.

21-42. Напишите структурные формулы двух соединений состава C_4H_8O с разветвленным углеродным скелетом.

21-43. Напишите структурные формулы двух ароматических соединений состава $C_9H_{12}O$ с разветвленным углеродным скелетом.

***21-44.** Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое кольцо и два метильных радикала.

***21-45.** Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и два фенильных радикала.

***21-46.** Нафталин представляет собой конденсированную систему, состоящую из двух бензольных колец. Сколько может быть изомерных дихлорнафталинов? Напишите структурные формулы всех изомеров.

***21-47.** Приведите формулы всех простых эфиров с одной разветвленной углеродной цепью, являющихся изомерами диметилбутанола.

21-48. Приведите структурную формулу простейшего двухатомного спирта с разветвленной углеродной цепью. Приведите для этого соединения формулы: а) четырех изомеров; б) двух ближайших гомологов.

21-49. Изомерные соединения А и Б C_3H_6O при гидрировании превращаются в один и тот же спирт. А обесцвечивает бромную воду, тогда как Б — нет. Напишите их структуры и схемы упомянутых реакций.

***21-50.** Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:

$$C^{-4} \longrightarrow C^{-1} \longrightarrow C^{+1} \longrightarrow C^{-1}.$$

В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомый атом углерода.

***21-51.** Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:

$$C^{-3} \longrightarrow C^{-1} \longrightarrow C^{-1} \longrightarrow C^{+1}.$$

В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомый атом углерода.

***21-52.** Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:

$$C^{-2} \longrightarrow C^{-3} \longrightarrow C^{+3} \longrightarrow C^{+3}.$$

В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомый атом углерода.

3. Органическая химия

***21-53.** Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:

$$C^{-2} \longrightarrow C^{0} \longrightarrow C^{+2} \longrightarrow C^{+4}.$$

В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомый атом углерода.

21-54. Приведите по два примера реакций, протекающих с разрывом: а) σ-; б) π-связей углерод-углерод. Укажите условия протекания реакций.

21-55. Приведите пример органического соединения, которое может вступать в реакции замещения и отщепления. Напишите уравнения этих реакций.

21-56. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{1-хлорпропан} \xrightarrow{\text{отщепление}} X \xrightarrow{\text{окисление}} Y \xrightarrow{\text{замещение}} Z.$$

21-57. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{1-хлорпропан} \xrightarrow{\text{замещение}} X \xrightarrow{\text{окисление}} Y \xrightarrow{\text{замещение}} Z.$$

21-58. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{пропаналь} \xrightarrow{\text{восстановление}} X \xrightarrow{\text{отщепление}} Y \xrightarrow{\text{полимеризация}} Z.$$

21-59. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{пропаналь} \xrightarrow{\text{окисление}} X \xrightarrow{\text{замещение}} Y \xrightarrow{\text{замещение}} Z \text{ (аминокислота)}.$$

21-60. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$X \xrightarrow{\text{присоединение}} Y \xrightarrow{\text{отщепление}} Z \xrightarrow{\text{присоединение}} CH_3CHO.$$

21-61. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$X \xrightarrow{\text{присоединиеие}} Y \xrightarrow{\text{замещение}} Z \xrightarrow{\text{окисление}} CH_3CHO.$$

21-62. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$X \xrightarrow{\text{замещение}} Y \xrightarrow{\text{окисление}} Z \xrightarrow{\text{нейтрализация}} C_6H_5COOK.$$

21-63. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$X \xrightarrow{\text{отщепление}} Y \xrightarrow{\text{замещение}} Z \xrightarrow{\text{окисление}} C_6H_5COOK.$$

21-64. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$X \xrightarrow{\text{восстановление}} Y \xrightarrow{\text{замещение}} Z \xrightarrow{\text{замещение}} C_3H_7NH_2.$$

21-65. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$X \xrightarrow{\text{разложение}} Y \xrightarrow{\text{замещение}} Z \xrightarrow{\text{восстановление}} C_3H_7NH_2.$$

21-66. Напишите уравнения реакций (для выбранного вами значения n), соответствующие следующим превращениям гомологических рядов:

$$C_nH_{2n+2}O \longrightarrow C_nH_{2n} \longrightarrow C_nH_{2n-2} \longrightarrow C_nH_{2n}O.$$

21-67. Напишите уравнения реакций (для выбранных вами значений n и m), соответствующие следующим превращениям гомологических рядов:

$$C_nH_{2n} \longrightarrow C_nH_{2n}O \longrightarrow C_nH_{2n}O_2 \longrightarrow C_mH_{2m}O_2.$$

***21-68.** Напишите уравнения реакций (для выбранных вами значений n и m), соответствующие следующим превращениям гомологических рядов:

$$C_nH_{2n+2}O \longrightarrow C_nH_{2n} \longrightarrow C_mH_{2m}O_2 \longrightarrow C_nH_{2n}O_2.$$

***21-69.** Напишите уравнения реакций (для выбранных вами значений n и m), соответствующие следующим превращениям гомологических рядов:

$$C_nH_{2n-2} \longrightarrow C_nH_{2n}O \longrightarrow C_mH_{2m}O_2 \longrightarrow C_nH_{2n}O_2.$$

***21-70.** Напишите уравнения реакций (для выбранных вами значений n и m), соответствующие следующим превращениям гомологических рядов:

$$C_nH_{2n} \longrightarrow C_nH_{2n-6} \longrightarrow C_mH_{2m-6} \longrightarrow C_mH_{2m-8}O_2.$$

ГЛАВА 22

Предельные углеводороды

Предельные (насыщенные) углеводороды содержат только одинарные σ-связи С—С и С—Н. В зависимости от строения углеродного скелета предельные углероды делят на *алифатические* (алканы) и *циклические* (циклоалканы). Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2}, циклоалканов — C_nH_{2n}.

Номенклатура алканов имеет особое значение, поскольку названия большинства органических веществ строят на основе названия алкана с тем же углеродным скелетом. Первые четыре члена гомологического ряда алканов имеют тривиальные названия: метан, этан, пропан, бутан. Далее названия углеводородов образуются из греческих и латинских числительных с добавлением суффикса **-ан**: пентан, гексан, гептан и т. д. Названия алканов с разветвленной цепью строят по названию самой длинной цепи с указанием заместителей (одновалентных органических радикалов) и их места в углеродной цепи.

Основной вид изомерии для алканов — изомерия углеродного скелета. Начиная с C_4H_{10} одной и той же молекулярной формуле отвечают несколько алканов, различающихся строением углеродного скелета (т. е. числом атомов углерода в главной цепи и/или положением заместителей). Число возможных изомеров C_nH_{2n+2} резко увеличивается с ростом n.

Основные природные источники алканов — нефть и природный газ. Синтетические способы получения алканов классифицируют по длине углеродного скелета. Из реакций с сохранением углеродного скелета важнейшая — гидрирование ненасыщенных углеводородов. С удвоением углеродного скелета протекает *реакция Вюрца* — взаимодействие алкилгалогенидов с натрием, которое дает симметричные алканы:

$$2RI + 2Na \longrightarrow R—R + 2NaI.$$

Уменьшение углеродного скелета на один атом происходит при сплавлении солей карбоновых кислот с избытком щелочи: образуются алканы, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходная соль:

$$C_nH_{2n+1}COONa + NaOH \longrightarrow C_nH_{2n+2} + Na_2CO_3.$$

Алканы — достаточно инертные соединения, что объясняется высокой прочностью σ-связей С—С и С—Н, а также их неполярностью. Эти связи могут расщепляться только под действием активных

свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны *радикальные реакции*, в которых атомы водорода замещаются на другие атомы или группы атомов. Важнейшие реакции радикального замещения с разрывом связей С—Н — галогенирование при нагревании или освещении и нитрование под действием разбавленной азотной кислоты. В реакциях замещения легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода. Из реакций с разрывом связей С—С наибольшее значение имеют изомеризация и крекинг (термический или каталитический).

Циклоалканы отличаются от алканов, во-первых, тем, что в их молекулах отсутствует свободное вращение вокруг С—С связей, поэтому некоторые их производные могут существовать в виде *цис-транс*-изомеров. Во-вторых, циклоалканы, содержащие от трех до пяти атомов в цикле, могут присоединять водород или галогены с раскрытием цикла.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 18], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 20], [Третьяков, § 82], [Еремина, 1998, § 19], [Фримантл, т. 2, гл. 18.1], [Потапов, гл. 2, 3].

§ 22.1. Типовые задачи с решениями

Задача 22-1. Определите молекулярную формулу алкана, массовая доля водорода в котором равна 16,67%.

Р е ш е н и е. *1-й способ*. Возьмем образец алкана массой 100 г и найдем мольное отношение водорода и углерода:

$$\nu(H) : \nu(C) = (16{,}67/1) : (83{,}33/12) = 2{,}4 = 12 : 5.$$

Простейшая формула углеводорода — C_5H_{12}. Так как эта формула соответствует ряду C_nH_{2n+2}, то она является истинной формулой алкана.

2-й способ. Возьмем один моль алкана C_nH_{2n+2}, который содержит $2n + 2$ моль атомов водорода массой $2n + 2$ г. Масса углеводорода равна $12n + 2n + 2 = 14n + 2$ г. Для массовой доли водорода получаем уравнение:

$$\omega(H) = (2n + 2)/(14n + 2) = 0{,}1667,$$

откуда $n = 5$.

О т в е т. C_5H_{12}.

Задача 22-2. Определите молекулярную формулу алкана, если известно, что для сжигания 6 л этого вещества потребовалось 39 л кислорода. Сколько литров углекислого газа при этом образовалось?

Р е ш е н и е. Запишем общее уравнение сгорания алканов C_nH_{2n+2}:

$$\overset{6\text{ л}}{C_nH_{2n+2}} + (3n+1)/\ \overset{39\text{ л}}{2O_2} \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O.$$

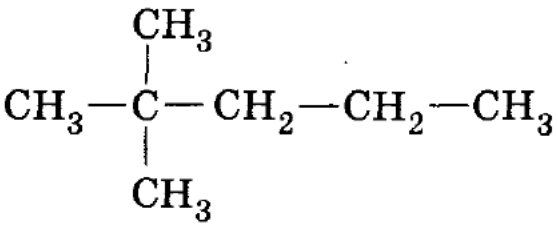
Объем кислорода в 6,5 раз превышает объем алкана. По закону Авогадро это означает, что для сгорания 1 моль алкана требуется 6,5 моль кислорода, т. е. $(3n + 1)/2 = 6{,}5$, откуда $n = 4$. Формула алкана — C_4H_{10}.

Из закона Авогадро также следует, что объем углекислого газа в $n = 4$ раза превышает объем алкана: $V(CO_2) = 4 \cdot 6 = 24$ л.

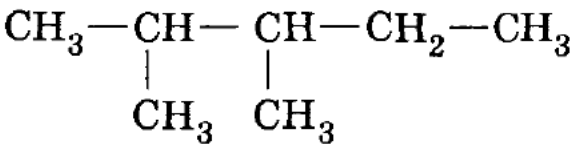
О т в е т. C_4H_{10}; 24 л CO_2.

Задача 22-3. Напишите структурные формулы всех алканов с пятью атомами углерода в главной цепи, плотность паров которых по водороду равна 50. Назовите их по систематической номенклатуре.

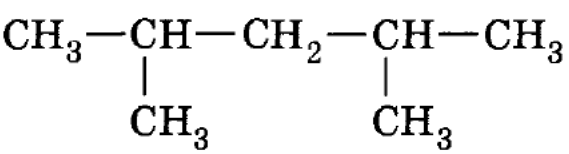
Р е ш е н и е. Молярная масса алканов равна: $M(C_nH_{2n+2}) = 2 \cdot 50 = 100$ г/моль, откуда $n = 7$. Из семи атомов углерода пять составляют главную цепь, а два входят в состав заместителей: двух групп $-CH_3$ или одной группы $-C_2H_5$. Две группы $-CH_3$ могут находиться в следующих положениях при главной цепи: 2,2-; 2,3-; 2,4-; 3,3-.



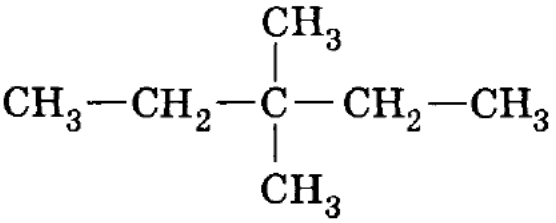
2,2-диметилпентан



2,3-диметилпентан

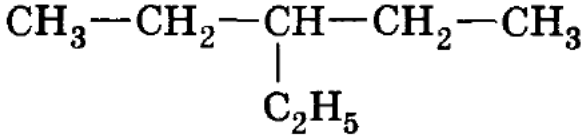


2,4-диметилпентан



3,3-диметилпентан

Одна группа $-C_2H_5$ может находиться только в положении 3, в противных случаях она войдет в состав главной цепи и длина последней будет превышать пять атомов углерода:



3-этилпентан

О т в е т. Пять изомеров состава C_7H_{16}.

Задача 22-4. Какой минимальный объем 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,09 г/мл) потребуется для поглощения продуктов полного сгорания 100 л пропана (измерено при температуре 20 °С и давлении 95 кПа)?

Р е ш е н и е. Запишем уравнение сгорания:

$$\overset{3,9}{C_3H_8} + 5O_2 \longrightarrow \overset{11,7}{3CO_2} + 4H_2O.$$

Для расчета количества вещества пропана надо использовать уравнение Клапейрона—Менделеева: $\nu(C_3H_8) = PV/RT = 95 \cdot 100/(8{,}31 \cdot 293) = 3{,}9$ моль. Согласно уравнению реакции $\nu(CO_2) = 3 \cdot 3{,}9 = 11{,}7$ моль.

Минимальное количество вещества гидроксида калия, которое требуется для поглощения углекислого газа, соответствует образованию кислой соли по уравнению:

$$KOH + CO_2 = KHCO_3.$$

$\nu(KOH) = \nu(CO_2) = 11{,}7$ моль; $m(KOH) = 11{,}7 \cdot 56 = 655{,}2$ г; m(р-ра KOH) $= 655{,}2/0{,}1 = 6552$ г; V(р-ра KOH) $= 6552/1{,}09 = 6011$ мл $\approx 6{,}01$ л.

О т в е т. 6,01 л.

Задача 22-5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых из метана можно получить бутан.

Р е ш е н и е. Задачу удобно решать методом ретросинтеза, т. е. от конца цепочки превращений к началу. Бутан — симметричный углеводород и поэтому может быть получен по реакции Вюрца:

$$2C_2H_5Br + 2Na \longrightarrow C_2H_5{-}C_2H_5 + 2NaBr.$$

Бромэтан образуется при взаимодействии этана с бромом при освещении или нагревании:

$$C_2H_6 + Br_2 \xrightarrow{t^\circ} C_2H_5Br + HBr.$$

Этан — симметричный углеводород и может быть получен по реакции Вюрца:

$$2CH_3Br + 2Na \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + 2NaBr.$$

Бромметан образуется при взаимодействии метана с бромом при освещении или нагревании:

$$CH_4 + Br_2 \xrightarrow{t^\circ} CH_3Br + HBr.$$

Таким образом, схема превращения метана в бутан выглядит следующим образом:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3Br \longrightarrow C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5Br \longrightarrow C_4H_{10}.$$

Задача 22-6. При пропускании 11,2 л смеси метана, оксида углерода (IV) и оксида углерода (II) через раствор гидроксида натрия, взятый в избытке, объем исходной смеси уменьшился на 4,48 л (н. у.). Для полного сгорания оставшейся смеси потребовалось 6,72 л (н. у.) кислорода. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

Р е ш е н и е. При пропускании смеси через раствор щелочи поглощается только оксид углерода (IV):

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Объем поглощенного CO_2 составляет 4,48 л. Следовательно, $\nu(CO_2) = 4{,}48/22{,}4 = 0{,}2$ моль. После поглощения CO_2 объем смеси составил $11{,}2 - 4{,}48 = 6{,}72$ л, что соответствует 0,3 моль.

Уравнения сгорания оставшихся газов:

$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$,

$2CO + O_2 = 2CO_2$.

Пусть в смеси было x моль CH_4 и y моль CO, тогда на сгорание CH_4 израсходовано $2x$ моль O_2, а на сгорание CO — $y/2$ моль O_2; всего израсходовано $6{,}72/22{,}4 = 0{,}3$ моль O_2. Составим систему уравнений:

$x + y = 0{,}3$,

$2x + y/2 = 0{,}3$.

Отсюда $x = 0{,}1$, $y = 0{,}2$. Значит, в исходной смеси было 0,1 моль CH_4 (2,24 л, или 20%), 0,2 моль CO (4,48 л, или 40%) и 0,2 моль CO_2 (4,48 л, или 40%).

О т в е т. 20% CH_4, 40% CO, 40% CO_2.

***Задача 22-7.** При электролизе водного раствора натриевой соли одноосновной карбоновой кислоты с неразветвленным скелетом на аноде образовались газ и жидкость, содержащая 84,21% углерода по массе. Определите неизвестную соль и напишите уравнение реакции электролиза.

Р е ш е н и е. При электролизе водного раствора RCOONa на электродах протекают следующие процессы:

Катод: $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$.

Анод: $2RCOO^- - 2e^- \longrightarrow 2RCOO\cdot \longrightarrow 2R\cdot + 2CO_2 \longrightarrow R_2 + 2CO_2$.

Суммарное уравнение электролиза имеет вид:

$$2RCOONa + 2H_2O \longrightarrow R_2 + 2CO_2\uparrow + H_2\uparrow + 2NaOH.$$

R — предельный радикал, который описывается формулой C_nH_{2n+1}. Следовательно, углеводород R_2 относится к классу алканов и имеет формулу $C_{2n}H_{4n+2}$. Значение n можно определить из массовой доли углерода (см. выше задачу 22-1):

$$\omega(C) = 24n/(28n + 2) = 0{,}8421,$$

откуда $n = 4$. Радикал R называется бутил, C_4H_9. Электролизу подвергалась натриевая соль пентановой (валериановой) кислоты, C_4H_9COONa.

Ответ. C_4H_9COONa.

***Задача 22-8.** При нагревании смеси 1,8 моль брома с избытком бутана образовалось два монобромпроизводных и поглотилось 19,0 кДж. При нагревании такого же количества исходной смеси до более высокой температуры поглотилось 19,4 кДж. В обоих случаях бром прореагировал полностью. Известно, что при образовании 1-бромбутана из простых веществ выделяется на 4,0 кДж/моль меньше, чем при образовании 2-бромбутана. Найдите теплоты обеих реакций и выход 1-бромбутана во второй реакции, если в первой реакции он составил 38,9%. Теплоты реакций можно считать не зависящими от температуры

Решение. Запишем уравнения реакции в следующем виде:

$$C_4H_{10} + Br_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2Br + HBr, \qquad (1)$$

$$C_4H_{10} + Br_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH(Br)CH_3 + HBr. \qquad (2)$$

В первом опыте в этих реакциях образовалось $1{,}8 \cdot 0{,}389 = 0{,}7$ моль 1-бромбутана и $1{,}8 - 0{,}7 = 1{,}1$ моль 2-бромбутана.

Если обозначить молярные теплоты реакций (1) и (2) через Q_1 и Q_2, то

$$-19 = 0{,}7 \cdot Q_1 + 1{,}1 \cdot Q_2. \qquad (3)$$

Найти связь между теплотами реакций Q_1 и Q_2 можно, если заметить, что в реакциях (1) и (2) все вещества одинаковы, кроме бромбутанов. Поэтому из закона Гесса следует, что разность теплот этих

реакций равна разности теплот образования 1-бромбутана и 2-бромбутана:

$$Q_1 - Q_2 = Q_{обр}(1\text{-}C_4H_9Br) - Q_{обр}(2\text{-}C_4H_9Br) = -4. \qquad (4)$$

Подставляя (4) в (3), находим: $Q_1 = -13{,}0$, $Q_2 = -9{,}0$ кДж/моль.

Пусть во втором опыте образовалось x моль 1-бромбутана и $(1{,}8 - x)$ моль 2-бромбутана, тогда:

$$-19{,}4 = x \cdot Q_1 + (1{,}8 - x) \cdot Q_2,$$

откуда $x = 0{,}8$. Выход 1-бромбутана равен $0{,}8/1{,}8 = 0{,}444$.

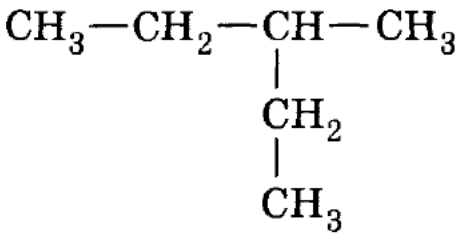
Ответ. $-13{,}0$ и $-9{,}0$ кДж/моль; выход 44,4%.

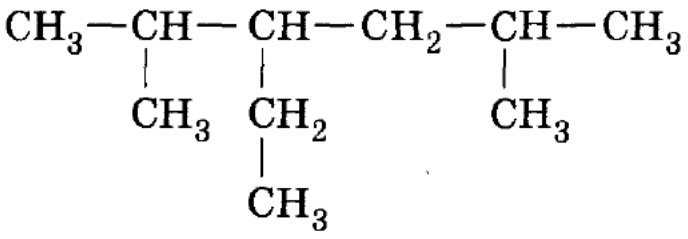
§ 22.2. Задачи и упражнения

22-1. Напишите структурные формулы всех углеводородов состава C_5H_{12}.

22-2. Напишите структурную формулу простейшего алкана, в молекуле которого есть только первичные и четвертичные атомы углерода.

22-3. Назовите следующие углеводороды:





22-4. Напишите структурные формулы изомерных предельных углеводородов состава C_7H_{16}, главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их по систематической номенклатуре. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.

22-5. Среди перечисленных ниже веществ выберите пары изомеров: 3-этилпентан; декан; 2,2-диметилпропан; 4-изопропилгептан; изопентан; 2,2,3-триметилбутан.

***22-6.** Сколько химических связей С—С и С—Н содержится в молекуле алкана C_nH_{2n+2}?

22-7. Сколько электронов содержится в молекуле этана? Сколько из них участвует в образовании химических связей?

22-8. Напишите общую формулу гомологического ряда предельных углеводородов, содержащих в молекуле два изолированных цикла.

22-9. Напишите структурные формулы всех возможных радикалов состава C_2H_5—, C_3H_7—, C_4H_9—.

22-10. Напишите структурные формулы всех соединений состава $C_5H_{11}Br$.

22-11. Напишите структурные формулы всех циклоалканов состава C_4H_8.

22-12. Напишите структурные формулы одного изомера и одного ближайшего гомолога циклопентана.

22-13. Определите молекулярную формулу и вычислите элементный состав (в % по массе) предельных углеводородов, плотность паров которых по водороду равна 36.

22-14. Углеводород массой 10,2 г занимает объем 6,20 л при давлении 0,92 атм и температуре 27 °С. Назовите этот углеводород.

22-15. Определите молекулярную формулу алкана, если известно, что его пары в 2,5 раза тяжелее аргона.

22-16. Газообразный углеводород имеет плотность 1,965 г/л при н. у. Рассчитайте молярную массу углеводорода и назовите его.

22-17. Определите молекулярную формулу алкана, если известно, что для его сжигания потребовалось 10 л кислорода и при этом образовалось 6 л углекислого газа. Сколько литров алкана вступило в реакцию?

22-18. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, если известно, что при полном сгорании 8,6 г этого соединения образовалось 13,44 л (н. у.) оксида углерода (IV).

22-19. В веществе А содержится 83,72% углерода по массе и водород. Установите возможные структурные формулы А.

22-20. Углеводород имеет элементный состав: 82,76% углерода и 17,24% водорода (по массе). При хлорировании (радикальном) углеводород образует два изомерных монохлорида — первичный и третичный. Определите строение исходного углеводорода.

22-21. Газ, образующийся при полном сгорании 0,1 моль предельного углеводорода, пропустили через избыток известковой воды, при этом выпало 60 г осадка. Определите молекулярную формулу и строение предельного углеводорода, если известно, что он содержит один четвертичный атом углерода.

22-22. Не проводя точных вычислений, укажите, как изменяются массовые доли углерода и водорода с увеличением n в гомологическом ряду: а) алканов; б) циклоалканов.

22-23. Определите молекулярную формулу хлорпроизводного пропана, в 32,0 г которого содержится 20,1 г хлора. Сколько существует изомеров у этого соединения?

22-24. При сжигании 7,2 г органического вещества, плотность паров которого по водороду равна 36, образовалось 22 г оксида угле-

рода (IV) и 10,8 г воды. Определите строение исходного соединения, если известно, что при радикальном хлорировании его может образоваться только одно монохлорпроизводное.

22-25. При сжигании некоторой массы вещества, в состав которого входят углерод, водород и хлор, было получено 0,44 г оксида углерода (IV) и 0,18 г воды. Из хлора, содержащегося в пробе равной массы (после превращения его в ряде реакций в хлорид-ион), было получено 1,435 г хлорида серебра. Определите формулу исходного вещества и укажите, как оно может быть получено.

22-26. Неизвестный углеводород смешали в замкнутом сосуде при 150 °С с избытком кислорода и смесь подожгли. После завершения реакции и приведения к первоначальным условиям давление в сосуде не изменилось. Какой углеводород был взят?

***22-27.** Известно, что не существует общей формулы для подсчета числа структурных изомеров алканов C_nH_{2n+2}. Однако можно получить много оценок сверху, т. е. выражений, значение которых заведомо превосходит число изомеров при любом n. Предложите одну из таких оценок и обоснуйте ее выбор исходя из структурных соображений.

22-28. Предложите по одному способу получения этана из соединений, содержащих: а) такое же; б) меньшее; в) большее число атомов углерода.

22-29. Из каких веществ можно получить 2-метилбутан? Напишите уравнения реакций.

22-30. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{этан} \longrightarrow X \longrightarrow \text{бутан}.$$

22-31. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{бутан} \longrightarrow X \longrightarrow Y \longrightarrow \text{метан}.$$

22-32. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{1-бромпропан} \longrightarrow X \longrightarrow Y \longrightarrow \text{2,3-диметилбутан}.$$

***22-33.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_nH_{2n}\text{(алкен)} \longrightarrow X \longrightarrow Y \longrightarrow C_nH_{2n}\text{(циклоалкан)}.$$

***22-34.** Напишите последовательность реакций, с помощью которых из метана можно получить 2,2,3,3-тетраметилбутан.

22-35. При гидролизе карбида алюминия образовался метан объемом 2,24 л (н. у.). Вычислите массу образовавшегося гидроксида алюминия.

22-36. Рассчитайте, какой объем метана (н. у.) можно получить при сплавлении 10 г безводного ацетата натрия с избытком гидроксида натрия.

22-37. При сплавлении 28,8 г натриевой соли предельной монокарбоновой кислоты с избытком гидроксида натрия выделилось 4,63 л газа (н. у.), что составляет 79% от теоретического выхода. Определите, какой выделился газ.

22-38. При прокаливании смеси массой 49 г, состоящей из ацетата калия и избытка гидроксида калия, выделился газ, прореагировавший при освещении с парáми брома. В результате последней реакции образовалось 25,3 г трибромметана. Выход трибромметана составил 50% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

22-39. Приведите примеры реакций с участием предельных углеводородов, протекающих: а) с удлинением углеродной цепи; б) с уменьшением углеродной цепи; в) с раскрытием цикла.

22-40. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$CH_4 \longrightarrow X \longrightarrow C_2H_4Cl_2.$$

22-41. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_9Br \longrightarrow C_8H_{18}.$$

Напишите структурные формулы веществ.

***22-42.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $CH_3—CHBr—CH_3 + HBr$;

2) $CH_3—CH_2—NO_2 + H_2O$;

3) $K_2CO_3 + C_2H_6$;

4) метилциклопропан + $MgBr_2$?

Напишите полные уравнения реакций.

22-43. При окислении углеводорода А образуется соединение В в количестве вдвое большем, чем вещество А. При взаимодействии В с магнием образуются вещество С и водород. Приведите возможные формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

***22-44.** При хлорировании некоторого алкана получена смесь двух монохлорпроизводных и трех дихлорпроизводных. Установите возможное строение алкана.

22-45. Напишите уравнения реакций циклопропана с водородом и хлороводородом.

22-46. Напишите в общем виде уравнение сгорания циклоалканов.

3. Органическая химия

*22-47. Какое вещество образуется при нагревании хлорциклопентана с натрием? Как называется эта реакция?

22-48. Соединение X в определенных условиях способно присоединять бром, бромоводород и водород, однако не реагирует с озоном и с водным раствором перманганата калия при 25 °С. При действии хлора на свету вещество X дает только одно монохлорпроизводное. Определите простейшее вещество X, которое имеет перечисленные выше химические свойства. Напишите уравнения реакций.

22-49. Какой объем кислорода требуется для сжигания 10 л этана?

22-50. При дегидрировании бутана объемом 10 л выделилось 20 л водорода. Установите молекулярную формулу образовавшегося продукта. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

22-51. Какой объем хлора (н. у.) необходим для получения 50 г хлороформа из метана, если реакция протекает с выходом 50%?

22-52. Какой объем 11%-ной азотной кислоты (плотность 1,06 г/мл) необходим для нитрования смеси газообразных алканов объемом 89,6 л (н. у.)?

22-53. Какой объем водорода образуется при термическом крекинге метана объемом 200 $м^3$?

22-54. Чему равна плотность по воздуху смеси газов, образовавшихся при крекинге октана, если принять, что крекинг происходит количественно?

22-55. При крекинге предельного углеводорода образовалась смесь двух углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода. Плотность смеси по водороду равна 28,5. Напишите уравнение крекинга.

22-56. Продукты полного сгорания (в избытке кислорода) 6,72 л (н. у.) смеси этана и пропана пропустили через избыток известковой воды. При этом образовалось 80 г осадка. Определите состав (в л) исходной смеси газов.

22-57. При сгорании некоторого количества циклического предельного углеводорода образовалось 13,2 г углекислого газа. Сколько граммов воды при этом образовалось?

22-58. Для нейтрализации хлороводорода, образовавшегося при радикальном хлорировании 112 мл (н. у.) газообразного предельного углеводорода, потребовалось 7,26 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл). Определите, сколько атомов водорода замести лось хлором.

22-59. Для сжигания 100 л природного газа, состоящего из метана и этана, потребовалось 1024 л воздуха, содержащего 21% кислорода (по объему). Определите состав (в % по объему) природного газа.

22-60. Какой объем озонированного кислорода, содержащего 15% озона по объему, потребуется для полного сжигания 40 л бутана?

22-61. Какой минимальный объем 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,09 г/мл) потребуется для поглощения продуктов полного сгорания 50 л смеси пропана и циклопропана (измерено при температуре 20 °С и нормальном давлении)?

22-62. Для сжигания некоторого объема циклоалкана требуется шестикратный объем кислорода. Рассчитайте максимальную массу гидроксида бария, которая может вступить в реакцию с продуктом сгорания 1 л (н. у.) этого углеводорода.

***22-63.** Углеводород А, плотность которого при нормальных условиях равна 2,5 г/л, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а при взаимодействии с водородом в присутствии платины дает смесь двух веществ. Определите структуру А.

***22-64.** При электролизе водного раствора натриевой соли одноосновной карбоновой кислоты на аноде образовались газ и жидкость, содержащая 83,72% углерода по массе. Назовите неизвестную соль и напишите уравнение реакции электролиза.

***22-65.** При нагревании смеси 1,5 моль брома с избытком пропана образовалось два монобромпроизводных и поглотилось 23,7 кДж. При нагревании такого же количества исходной смеси до более высокой температуры поглотилось 23,9 кДж. В обоих случаях бром прореагировал полностью. Известно, что при образовании 1-бромпропана из простых веществ выделяется на 2,0 кДж/моль меньше, чем при образовании 2-бромпропана. Найдите теплоты обеих реакций и выход 1-бромпропана во второй реакции, если в первой реакции он составил 40%. Теплоты реакций можно считать не зависящими от температуры.

ГЛАВА 23

Углеводороды с двойными связями

Углеводороды с двойными связями C=C — простейшие непредельные (ненасыщенные) соединения. Углеводороды с одной двойной связью называют алкенами, с двумя двойными связями — алкадиенами (или просто диенами), с тремя связями — триенами и т. д. Первый представитель алкенов — этилен $CH_2{=}CH_2$, в связи с чем алкены также называют этиленовыми углеводородами.

Двойная связь C=C представляет собой сочетание σ-связи, образованной sp^2-гибридными орбиталями, и π-связи, образованной негибридными 2*p*-орбиталями. Свободное вращение заместителей вокруг

двойной связи невозможно без разрыва π-связи, поэтому для алкенов характерна пространственная *цис-транс*-изомерия, связанная с различным расположением заместителей относительно двойной связи.

Типичные способы получения алкенов основаны на реакциях элиминирования. *Элиминирование* — это отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними дополнительной π-связи. Атомы углерода при элиминировании переходят из sp^3- в sp^2-гибридное состояние. Основные реакции элиминирования: а) дегидрогалогенирование (отщепление галогеноводорода) при действии спиртовых растворов щелочей на моногалогениды; б) дегидратация спиртов при нагревании с серной кислотой; в) дегалогенирование (отщепление молекулы галогена) при нагревании дигалогенидов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, с активными металлами; г) дегидрирование алканов. В реакциях отщепления воды и галогеноводородов атом водорода преимущественно отщепляется от того из соседних атомов углерода, который связан с наименьшим числом атомов водорода (*правило Зайцева*).

Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Для алкенов характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

Реакции присоединения — это ионные процессы с участием положительно заряженных (*электрофильных*) частиц, протекающие в несколько стадий. К алкенам присоединяются водород, вода, галогены и галогеноводороды. Присоединение воды и галогеноводорода к несимметричным алкенам протекает по *правилу Марковникова*: атом водорода преимущественно присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи. Правило Марковникова может нарушаться для непредельных соединений других классов, например непредельных карбоновых кислот, если при двойной связи находится электроноакцепторный заместитель.

Реакции окисления протекают под действием водного раствора перманганата калия (мягкое окисление) или при нагревании с кислыми растворами перманганата и дихромата калия (жесткое окисление). При мягком окислении разрывается только π-связь и образуются двухатомные спирты: $RCH{=}CHR' \longrightarrow RCH(OH)CH(OH)R'$. При жестком окислении алкенов происходит полный разрыв двойной связи с образованием смеси кетонов, карбоновых кислот или CO_2. Анализируя продукты жесткого окисления, можно установить положение двойной связи в исходном алкене.

Полимеризация алкенов протекает как реакция присоединения в присутствии катализаторов и приводит к образованию полиме-

ров — соединений, имеющих тот же качественный и количественный состав, что и исходный алкен, но отличающихся гораздо большей молекулярной массой:

$$n CH_2{=}CH{-}R \longrightarrow (-CH_2-CH(R)-)_n.$$

Образующиеся полимеры могут иметь линейное, разветвленное и пространственное строение.

Качественные реакции на алкены — обесцвечивание бромной воды или раствора перманганата калия.

Химические свойства алкадиенов зависят от взаимного расположения двух двойных связей. Диены, в которых двойные связи разделены двумя или более одинарными связями, имеют такие же свойства, как и алкены. Если же двойные связи разделены одной одинарной связью, то электронные облака двойных связей взаимодействуют с образованием сопряженной π-электронной системы. Реакции присоединения к сопряженным диенам могут протекать в двух направлениях: к одной из двойных связей (1,2-присоединение) или в крайние положения сопряженной системы с образованием новой двойной связи в центре системы (1,4-присоединение).

При полимеризации сопряженных диенов и их производных получают синтетические каучуки.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 19], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 21], [Фримантл, т. 2, гл. 18.1], [Еремина, 1998, § 20], [Потапов, гл. 4, 6].

§ 23.1. Типовые задачи с решениями

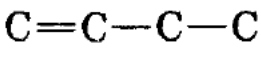
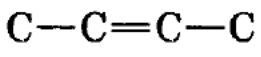
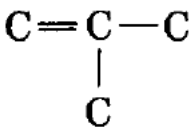
Задача 23-1. Напишите структурные формулы всех непредельных углеводородов состава C_4H_8.

Р е ш е н и е. Непредельные углеводороды состава C_4H_8 — это алкены. Для алкенов характерны изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойной связи и *цис-транс*-изомерия.

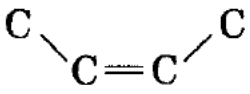
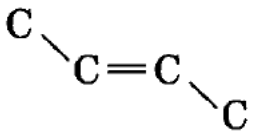
Существуют два углеродных скелета, содержащих четыре атома углерода: неразветвленный и разветвленный:



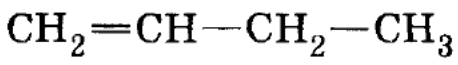
В неразветвленном скелете возможны два положения двойной связи: в середине цепи и в начале цепи, а в разветвленном скелете — только в начале цепи:

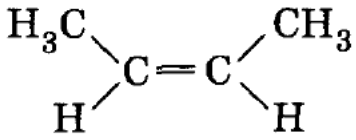
Наконец, в алкене с двойной связью в середине цепи каждый атом углерода связан с двумя разными заместителями, поэтому этот алкен может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров:

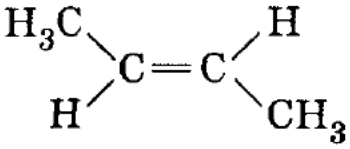
Таким образом, составу C_4H_8 отвечают четыре алкена:



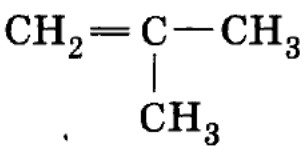
бутен-1



цис-бутен-2



транс-бутен-2



2-метилпропен

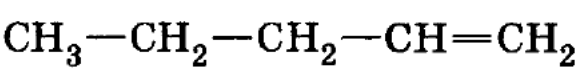
Ответ. Четыре изомера.

Задача 23-2. Этиленовый углеводород массой 7,0 г присоединяет 2,24 л (н. у.) бромоводорода. Определите формулу и строение этого углеводорода, если известно, что он является *цис*-изомером.

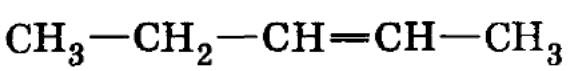
Решение. Этиленовые углеводороды присоединяют бромоводород по уравнению:

$$C_nH_{2n} + HBr \longrightarrow C_nH_{2n+1}Br.$$

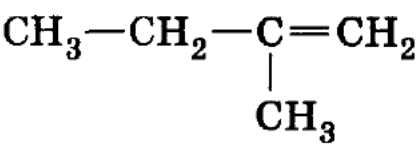
Количество вещества $\nu(HBr) = 2{,}24/22{,}4 = 0{,}1$ моль, $\nu(C_nH_{2n}) = \nu(HBr) = 0{,}1$ моль. $M(C_nH_{2n}) = 7{,}0/0{,}1 = 70$ г/моль, следовательно, $n = 5$. Существует пять структурных изомеров этиленовых углеводородов состава C_5H_{10}:



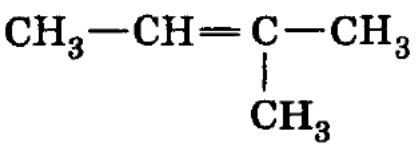
пентен-1



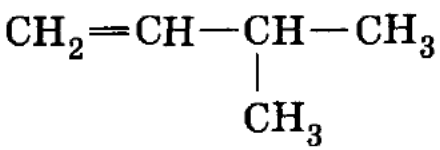
пентен-2



2-метилбутен-1

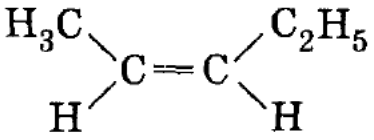


2-метилбутен-2

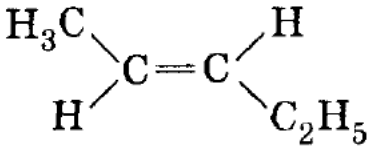


3-метилбутен-1

Из этих веществ только пентен-2 имеет *цис-транс*-изомеры:



цис-пентен-2



транс-пентен-2

О т в е т. *Цис*-пентен-2.

Задача 23-3. При пропускании алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась в 2,07 раза больше массы алкена. Установите формулу алкена.

Р е ш е н и е. Окисление алкенов водным раствором перманганата калия описывается общим уравнением:

$$3C_nH_{2n} + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3C_nH_{2n}(OH)_2 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH.$$

Из трех молей алкена (массой $3 \cdot (12n + 2n) = 42n$) образуется два моля осадка MnO_2 (массой $2 \cdot 87 = 174$ г). По условию задачи

$$42n \cdot 2{,}07 = 174,$$

откуда $n = 2$. Искомый алкен — этилен C_2H_4.

О т в е т. C_2H_4.

Задача 23-4. Предложите схему синтеза пропионовой кислоты из 1,2-дибромбутана.

Р е ш е н и е. Исходное соединение содержит четыре атома углерода, а конечное — три атома, поэтому одна из стадий синтеза должна включать реакцию с уменьшением углеродной цепи. Одна из возможных реакций — жесткое окисление алкенов с разрывом двойной связи под действием горячего кислого раствора перманганата калия:

$$CH_3CH_2{-}CH{=}CH_2 + [O] \longrightarrow CH_3CH_2{-}COOH + CO_2.$$

Необходимый для этой реакции бутен-1 образуется при дегалогенировании (отщеплении брома) 1,2-дибромбутана под действием цинка:

$$CH_3CH_2CHBrCH_2Br + Zn \xrightarrow{t^\circ} CH_3CH_2CH{=}CH_2 + ZnBr_2.$$

О т в е т. Дегалогенирование и окисление.

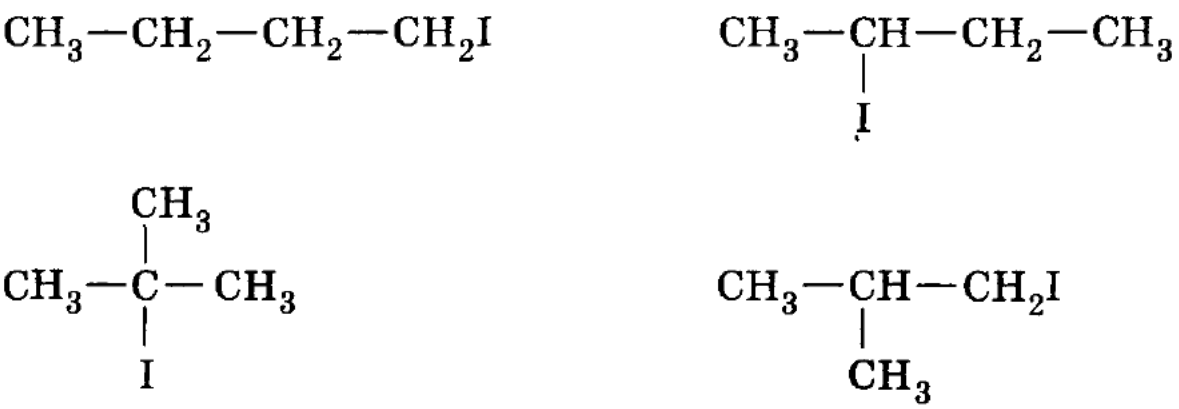
***Задача 23-5.** На один моль иодистого алкила неизвестного строения подействовали спиртовым раствором гидроксида калия и получили смесь двух изомерных алкенов в соотношении 1:7 по массе. Главного продукта реакции получено 49 г. Определите строение исходного соединения и продуктов реакции.

Р е ш е н и е. Запишем уравнение реакции отщепления иодоводорода в общем виде:

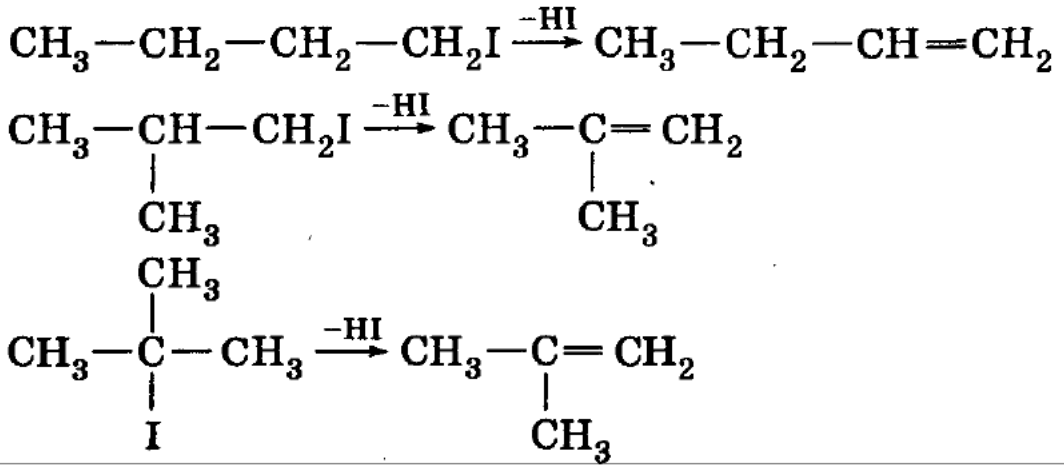
$$C_nH_{2n+1}I + KOH_{(сп)} = C_nH_{2n} + KI + H_2O.$$

Из одного моля иодистого алкила образуется один моль смеси изомерных алкенов состава C_nH_{2n}. Главного продукта получено 49 г, а побочного — в 7 раз меньше, т. е. 7 г. Один моль смеси алкенов имеет общую массу 56 г, т. е. $M(C_nH_{2n}) = 56$ г/моль, откуда $n = 4$.

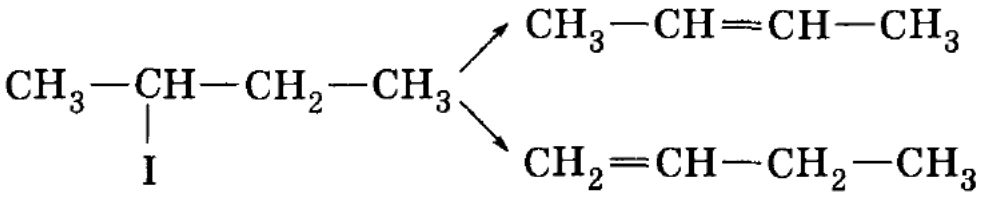
Существует четыре изомерных иодистых алкила состава C_4H_9I (по числу изомеров радикала C_4H_9):



Запишем схемы реакций отщепления иодоводорода от этих веществ. Во всех случаях, кроме 2-иодбутана, образуется один-единственный продукт, так как в двух случаях (1-иодбутан и 1-иод-2-метилпропан) атом иода находится с краю цепи, а в одном случае (2-иод-2-метилпропан) в молекуле находятся три одинаковых атома углерода.



Отщепление иодоводорода от 2-иодбутана дает, согласно правилу Зайцева, два продукта: атом водорода преимущественно отщепляется от группы $—CH_2$ с образованием бутена-2; побочный продукт — бутен-1:



О т в е т. 2-иодбутан; бутен-2, бутен-1.

***Задача 23-6.** При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 5,01 г дихлорида. При действии избытка водного раствора перманганата калия на такое же количество углеводорода образовалось 3,90 г двухатомного спирта. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы четырех изомеров, отвечающих условию задачи.

Р е ш е н и е. Пусть формула неизвестного углеводорода — C_xH_y. Запишем уравнения реакций:

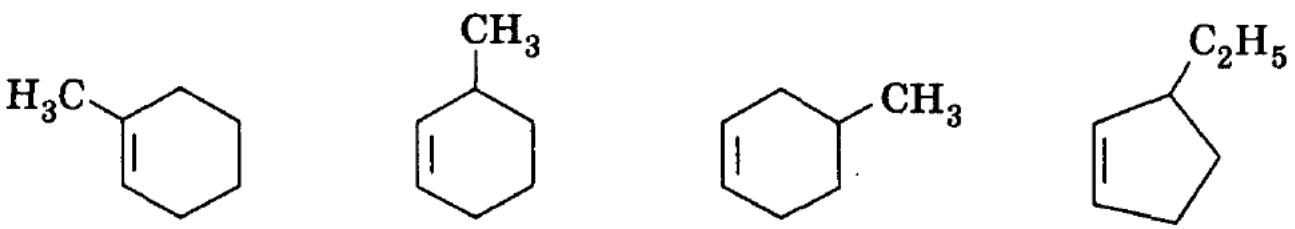
$$C_xH_y + Cl_2 = C_xH_yCl_2,$$

$$3C_xH_y + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3C_xH_y(OH)_2 + 2MnO_2 + 2KOH.$$

$\nu(C_xH_yCl_2) = m/M = 5{,}01/(12x + y + 71)$, $\nu(C_xH_y(OH)_2) = m/M = 3{,}90/(12x + y + 34)$. По условию количества дихлорида и двухатомного спирта равны:

$$\frac{5{,}01}{12x + y + 71} = \frac{3{,}90}{12x + y + 34},$$

откуда $12x + y = 96$. Простым перебором находим единственное химически возможное решение этого уравнения: $x = 7$, $y = 12$. Искомый углеводород имел формулу C_7H_{12} и принадлежал гомологическому ряду C_nH_{2n-2}. Судя по степени ненасыщенности, в его составе, кроме одной двойной связи, имелся один цикл. Возможные изомеры:

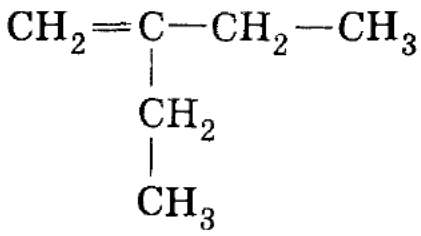


О т в е т. C_7H_{12}.

§ 23.2. Задачи и упражнения

23-1. Напишите общую формулу этиленовых углеводородов. Назовите класс углеводородов, изомерных этиленовым углеводородам с тем же числом атомов углерода.

23-2. Назовите следующий углеводород по систематической номенклатуре:



23-3. Какой простейший алкен имеет изомер?

23-4. Напишите структурные формулы всех непредельных углеводородов состава C_5H_{10}.

23-5. Напишите структурную формулу алкена состава C_6H_{12}, имеющего один четвертичный атом углерода, и назовите его.

23-6. Среди перечисленных веществ выберите: а) изомеры; б) гомологи пентена-1: 2-метилбутен-1; пентен-2; бутен-1; циклопентан; 2-метилбутан; 1,2-диметилциклопропан.

23-7. Какой простейший непредельный углеводород имеет *цис*- и *транс*-изомеры? Напишите структурные формулы этих изомеров.

***23-8.** Напишите структурные формулы непредельных углеводородов состава C_7H_{14}, главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их по систематической номенклатуре.

23-9. Какой простейший хлоралкен может существовать в виде двух геометрических изомеров?

23-10. Сколько существует индивидуальных веществ состава C_3H_5Cl, содержащих двойную связь? Приведите структурные формулы молекул этих веществ.

***23-11.** Сколько существует индивидуальных веществ состава C_4H_7Cl, обесцвечивающих водный раствор перманганата калия? Приведите структурные формулы молекул этих веществ.

23-12. Напишите структурную формулу любого диенового углеводорода, который может существовать в виде *цис-транс*-изомеров.

23-13. Приведите структурную формулу углеводорода, в молекуле которого все шесть атомов углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации.

23-14. Напишите структурные формулы всех сопряженных диенов состава C_5H_8.

23-15. Напишите структурные формулы всех непредельных углеводородов состава C_4H_6, не содержащих тройной связи.

***23-16.** Три углеводорода А, Б и В имеют одинаковый элементный состав. Для полного сжигания одного моля углеводорода А требуется такой же объем кислорода, что и для сжигания смеси, состоящей из одного моля Б и одного моля В. Углеводород Б не имеет изомеров. Углеводород А не имеет пространственных изомеров, обесцвечивает бромную воду, а при дегидроциклизации образует вещество, не реагирующее с раствором перманганата калия. Определите возможные структурные формулы А, Б и В. Напишите уравнения реакций.

***23-17.** Три углеводорода А, Б и В имеют одинаковый элементный состав. Для полного сжигания одного моля углеводорода А требуется такой же объем кислорода, что и для сжигания смеси, состоящей из одного моля Б и одного моля В. Углеводороды Б и В изомерны между собой, причем других изомеров не имеют. Бромирование А приводит только к одному монобромпроизводному. Определите возможные структурные формулы А, Б и В. Напишите уравнения реакций.

23-18. Определите молекулярную формулу алкена, если известно, что для сжигания 6 л алкена потребовалось 27 л кислорода. Сколько литров углекислого газа при этом образовалось?

23-19. Определите молекулярную формулу алкена, если известно, что его образец массой 1,4 г может обесцветить 107 г 3%-ной бромной воды.

23-20. Алкен неразветвленного строения содержит двойную связь при первом атоме углерода. Образец этого алкена массой 0,84 г может присоединить 1,6 г брома. Определите формулу алкена и назовите его.

23-21. Углеводород массой 8,4 г может присоединить 3,36 л (в пересчете на н. у.) водорода в присутствии катализатора. При окислении углеводорода водным раствором перманганата калия на холоде образуется соединение симметричного строения. Определите строение исходного углеводорода.

23-22. Определите строение углеводорода с открытой цепью углеродных атомов, если известно, что при полном сжигании 0,1 моль его образуется 5,4 мл воды и выделяется 8,96 л (н. у.) оксида углерода (IV). При взаимодействии этого углеводорода с эквимолярным количеством хлора образуется преимущественно дихлоралкен симметричного строения, у которого атомы хлора находятся на концах цепи.

***23-23.** Определите молекулярную формулу фторпроизводного бутена, если известно, что оно содержит 4,545% водорода по массе. Напишите структурные формулы шести изомеров данного вещества, имеющих *цис*-строение.

23-24. Приведите уравнения трех химических реакций, в результате которых может быть получен этилен. Укажите необходимые условия протекания реакций.

23-25. Напишите уравнение реакции дегидратации спирта, приводящей к образованию бутена-1. Укажите условия.

23-26. Напишите структурные формулы всех алкенов состава C_8H_{16}, образующихся при каталитическом дегидрировании 2,2,4-триметилпентана, и назовите их по систематической номенклатуре.

23-27. Дегидратацией каких спиртов можно получить 2-метилбутен-2 и 4-метилпентен-1?

23-28. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (для выбранного вами значения n):

$$C_nH_{2n} \longrightarrow X \longrightarrow C_nH_{2n}.$$

Исходное и конечное вещества изомерны друг другу.

23-29. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{бутен-1} \longrightarrow X \longrightarrow \text{бутен-2}.$$

23-30. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{этан} \longrightarrow \text{хлорэтан} \longrightarrow X \longrightarrow \text{бутадиен-1,3}.$$

Определите вещество X. Предложите два варианта решения.

23-31. Вещество А представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом, легче воды и хорошо в ней растворяющуюся. При нагревании этого вещества в присутствии концентрированной серной кислоты образуется газ В легче воздуха. Взаимодействуя с бромоводородом, В образует тяжелую жидкость С. Приведите формулы вещества А, В, С. Напишите уравнения реакций.

23-32. Сколько алкенов можно получить отщеплением хлороводорода от всех изомерных соединений состава C_4H_9Cl?

23-33. Какие углеводороды можно получить при дегидрогалогенировании: а) 2-метил-2-хлорбутана; б) 2-метил-3-хлорбутана; в) 2,3-диметил-2-бромбутана; при дегалогенировании: а) $(CH_3)_2CBr—CH_2—CH_2Br$; б) $(CH_3)_3C—CHCl—CH_2Cl$? Какие реактивы следует использовать? Назовите полученные соединения.

23-34. Приведите возможные структуры бромалканов, которые при нагревании со спиртовым раствором гидроксида калия образуют вещество состава C_5H_{10}, обесцвечивающее бромную воду и существующее в виде *цис-транс*-изомеров.

23-35. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) бутанол-2;

2) бутанол-1 + KCl;

3) 2-метилпропен + KCl + H_2O?

Напишите полные уравнения реакций.

23-36. При действии магния на дибромалкан образовался непредельный углеводород, масса которого в 4,81 раза меньше массы исходного соединения. Установите строение дибромалкана.

23-37. При дегидратации насыщенного спирта был получен алкен, который полностью реагирует с бромоводородом, полученным из 51,5 г бромида натрия. При сжигании полученного углеводорода образуется 44,8 л углекислого газа (н. у.). Какой спирт и в каком количестве был дегидратирован?

23-38. С помощью каких химических реакций можно очистить пропан от примеси пропена?

23-39. Напишите уравнения реакций присоединения хлороводорода к бутену-1 и бутену-2.

23-40. Напишите уравнение присоединения хлорида иода ICl к 2-метилбутену-2.

23-41. В каких случаях нарушается правило Марковникова? Приведите не менее двух примеров.

23-42. Напишите уравнение реакции присоединения бромоводорода к 3,3,3-трифторпропену.

23-43. Составьте уравнение реакции полимеризации углеводорода C_4H_8 с разветвленным углеродным скелетом.

23-44. Углеводород А легче воздуха, при гидрировании образует соединение В тяжелее воздуха. В вступает в реакцию замещения с хлором, образуя С — летучую жидкость. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

23-45. Углеводород А тяжелее воздуха, при дегидрировании образует соединение В, которое легче воздуха. В при определенных условиях превращается в соединение С, имеющее тот же качественный и количественный состав, что и В, но отличающееся тем, что не вступает в реакцию с хлороводородом. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

23-46. Напишите структурные формулы всех спиртов, которые могут быть получены гидратацией алкенов состава C_5H_{10}, имеющих разветвленный углеродный скелет.

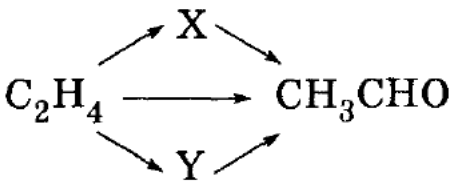
23-47. Предложите способы получения этиленгликоля из этилена: а) в одну стадию; б) в две стадии.

23-48. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_nH_{2n} \longrightarrow C_nH_{2n+2}O \longrightarrow C_nH_{2n}O_2.$$

Определите значение n.

23-49. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите неизвестные вещества X и Y.

23-50. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6O \longrightarrow C_4H_6 \longrightarrow C_4H_8Br_2.$$

Напишите структурные формулы указанных веществ.

23-51. Напишите уравнения реакций окисления пропена: а) водным раствором перманганата калия; б) кислым раствором перманганата калия при нагревании. Составьте схемы электронного и электронно-ионного баланса.

23-52. Напишите уравнения реакций присоединения одного и двух молей брома к одному молю бутадиена-1,3.

23-53. Напишите уравнение реакции избытка бромоводорода с пентадиеном-1,4.

***23-54.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow \text{пропен} \longrightarrow D \longrightarrow A.$$

Разные буквы обозначают разные вещества, каждая стрелка обозначает одну реакцию.

23-55. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:

$$\text{бутадиен-1,3} \xrightarrow[40\ ^\circ C]{Br_2} A \xrightarrow[H_2O]{2NaOH} B \xrightarrow{H_2,\ Pt} C \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4(\text{изб})} D$$

23-56. Какую массу брома может присоединить 14 г смеси изомерных бутенов?

23-57. Какой объем воздуха расходуется для полного сгорания пропена объемом 2 л? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

23-58. Какой объем кислорода израсходован на сжигание смеси алкена и циклоалкана (не являющихся изомерами), если при этом образовалось 40 л углекислого газа?

23-59. Рассчитайте выход продукта реакции (в % от теоретического), если при взаимодействии 5,6 л этилена (н. у.) с бромом получено 42,3 г 1,2-дибромэтана.

23-60. Какой объем этилена можно окислить кислородом объемом 10 л для получения ацетальдегида? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

23-61. 10 л смеси этилена и пропана и 10 л водорода пропустили над катализатором, в результате чего общий объем смеси уменьшился до 16 л. Определите объемное содержание этилена в исходной смеси.

23-62. В результате обработки 20,4 г углеводорода бромной водой образовалось 68,4 г продукта присоединения. Определите, какое это соединение, и запишите его структурную формулу и уравнение проведенной реакции.

23-63. При гидратации 15,4 г смеси этилена с пропеном образовалась смесь спиртов массой 22,6 г. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

23-64. Газ, образовавшийся при нагревании 28,75 мл предельного одноатомного спирта (плотность 0,8 г/мл) с концентрированной серной кислотой, присоединяет 8,96 л (н. у.) водорода. Определите строение исходного спирта, если выход углеводорода составляет 80% от теоретического.

23-65. Смесь циклогексена и водорода, имеющую мольное соотношение компонентов 1 : 5, пропустили над никелевым катализатором. Реакция прошла на 40%. Вычислите мольное соотношение веществ в конечной смеси.

***23-66.** При пропускании пентадиена-1,3 через 89,6 г 2,5%-ного водного раствора брома была получена смесь ди- и тетрабромпроизводных в молярном соотношении 3 : 2. Какая масса пентадиена-1,3 вступила в реакцию?

***23-67.** Смесь бутена-2 и водорода с плотностью по гелию 3,2 пропустили над никелевым катализатором, после чего плотность газовой смеси по гелию составила 3,55. Рассчитайте выход продукта реакции.

***23-68.** К 50 г 32,4%-ного раствора бромоводородной кислоты добавили некоторое количество изопропиламина. Через полученный раствор стали пропускать пропен до тех пор, пока не закончилось поглощение газа. Масса раствора оказалась равной 60,1 г. Вычислите объем поглощенного газа в пересчёте на нормальные условия.

***23-69.** Смесь этиленового углеводорода и водорода общим объемом 13,44 л (н. у.) пропустили при 200 °С над платиновым катали-

затором. При этом реакция прошла с выходом 75% от теоретического и объем смеси уменьшился до 10,08 л. При пропускании исходной смеси через склянку с бромной водой весь углеводород прореагировал и масса склянки увеличилась на 8,4 г. Определите состав исходной смеси (в % по объему) и строение исходного алкена.

***23-70.** При реакции этиленового углеводорода с хлором в темноте образуется 42,3 г дихлорида, а при реакции образца такой же массы с бромом в тетрахлорметане — 69 г дибромида. Установите возможные структурные формулы исходного углеводорода.

***23-71.** Некоторый углеводород X при действии избытка бромной воды образует дибромпроизводное, содержащее 57,5% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует две одноосновные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций.

***23-72.** Смесь паров пропина и изомерных монохлоралкенов при 145 °С и давлении 96,5 кПа занимает объем 18,0 л и при сжигании в избытке кислорода образует 18,0 г воды. Напишите все возможные структурные формулы монохлоралкенов. Вычислите объем 1,7%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,01 г/мл), который может прореагировать с продуктами сжигания исходной смеси, если известно, что ее плотность по воздуху равна 1,757.

***23-73.** Два нециклических углеводорода имеют по одной двойной связи. Молярные массы этих углеводородов относятся как 1 : 2. После полного гидрирования исходных углеводородов отношение молярных масс полученных соединений стало равным 0,5172. Какие это углеводороды?

***23-74.** При окислении 0,1 моль неизвестного органического вещества кислым раствором перманганата калия образовались 4,48 л (н. у.) углекислого газа, 36,24 г $MnSO_4$, 20,88 г K_2SO_4 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества водным раствором перманганата калия.

***23-75.** При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 22,95 г дихлорида. При действии избытка водного раствора перманганата калия на такое же количество углеводорода образовалось 17,4 г двухатомного спирта. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы четырех его изомеров, отвечающих условию задачи.

ГЛАВА 24

Ацетиленовые углеводороды

Ацетиленовые углеводороды (их также называют алкинами) содержат в молекуле тройную связь C≡C, состоящую из одной σ- и двух π-связей. Атомы углерода, соединенные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации.

Общий способ получения алкинов — дегидрогалогенирование, т. е. отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних, либо у одного атома углерода. Простейший из алкинов — ацетилен C_2H_2 — получают термическим крекингом метана или гидролизом карбида кальция.

Для ацетиленовых углеводородов характерны реакции *электрофильного присоединения* (Br_2, H_2, HHal, H_2O), многие из которых могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии — присоединение к двойной связи. Реакции присоединения к несимметричным ацетиленовым углеводородам протекают по правилу Марковникова. Многие реакции присоединения протекают в присутствии катализаторов. Так, *присоединение воды к алкинам* (реакция Кучерова) *происходит в присутствии солей ртути (II) в кислой среде*. На первой стадии реакции образуется непредельный спирт, в котором группа —OH находится у атома углерода при двойной связи. Такие спирты неустойчивы, и в момент образования они изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения (ацетальдегид или кетоны).

Алкины, содержащие тройную связь на краю цепи R—C≡CH, проявляют очень слабые кислотные свойства. Атом водорода при этой тройной связи может замещаться на металл под действием сильных оснований (NaH, $NaNH_2$), аммиачного раствора оксида серебра или аммиачного раствора хлорида меди (I).

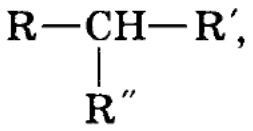
Качественные реакции на алкины — обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия; образование белого осадка с аммиачным раствором оксида серебра в случае концевого положения тройной связи.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 20], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 22], [Фримантл, т. 2, гл. 18.1], [Еремина, 1998, § 21], [Потапов, гл. 5].

§ 24.1. Типовые задачи с решениями

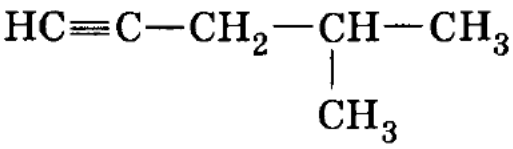
Задача 24-1. Напишите структурные формулы всех алкинов состава C_6H_{10}, имеющих в своем составе только один третичный атом углерода, и назовите их.

Р е ш е н и е. Общая структурная формула всех углеводородов, содержащих только один третичный атом углерода:

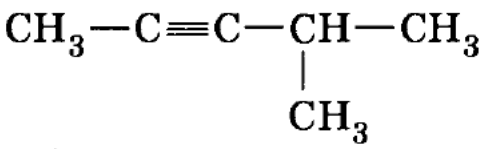


где R, R′, R″ в нашем случае содержат только первичные и вторичные атомы углерода. Всего на три радикала R, R′, R″ приходится пять атомов углерода: 5 = 3 + 1 + 1 = 2 + 2 + 1.

Первому разбиению (3 + 1 + 1) атомов углерода по радикалам соответствуют два алкина, различающиеся положением тройной связи в радикале C_3H_3:

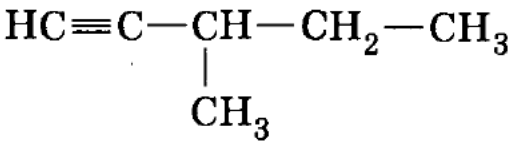


4-метилбутин-1



4-метилбутин-2

Второму разбиению (2 + 2 + 1) соответствует только один алкин, так как радикалы, содержащие один или два атома углерода, не имеют изомеров:

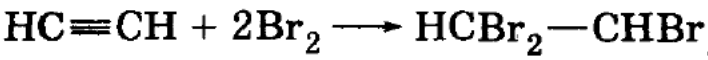


3-метилпентин-1

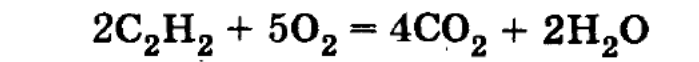
О т в е т. Три изомера.

Задача 24-2. При пропускании смеси пропана и ацетилена через склянку с бромной водой масса склянки увеличилась на 1,3 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси углеводородов выделилось 14 л (н. у.) оксида углерода (IV). Определите массовую долю пропана в исходной смеси.

Р е ш е н и е. Ацетилен поглощается бромной водой:



1,3 г — это масса ацетилена. $\nu(C_2H_2) = 1{,}3/26 = 0{,}05$ моль. При сгорании этого количества ацетилена по уравнению



выделилось 2 · 0,05 = 0,1 моль CO_2. Общее количество CO_2 равно 14/22,4 = 0,625 моль. При сгорании пропана по уравнению

$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$$

выделилось 0,625 – 0,1 = 0,525 моль CO_2, при этом в реакцию вступило 0,525/3 = 0,175 моль C_3H_8 массой 0,175 · 44 = 7,7 г.

Общая масса смеси углеводородов равна 1,3 + 7,7 = 9,0 г, а массовая доля пропана составляет: $\omega(C_3H_8) = 7,7/9,0 = 0,856$, или 85,6%.

Ответ. 85,6% пропана.

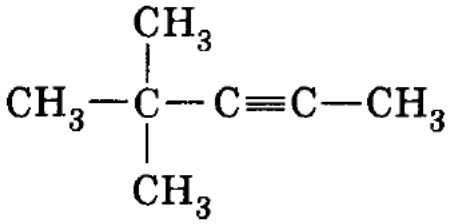
Задача 24-3. Ацетиленовый углеводород, содержащий пять углеродных атомов в главной цепи, может максимально присоединить 80 г брома с образованием продукта реакции массой 104 г. Определите строение ацетиленового углеводорода, если известно, что он не вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра.

Решение. К тройной связи в ацетиленовых углеводородах могут присоединиться две молекулы брома:

$$C_nH_{2n-2} + 2Br_2 \longrightarrow C_nH_{2n-2}Br_4.$$

Количество вещества $\nu(Br_2) = 80/160 = 0,5$ моль, $\nu(C_nH_{2n-2}) = 0,5/2 = 0,25$ моль. В реакцию с бромом вступило 104 – 80 = 24 г углеводорода C_nH_{2n-2}, следовательно, его молярная масса равна: $M(C_nH_{2n-2}) = 24/0,25 = 96$ г/моль, откуда следует, что $n = 7$.

Углеводород C_7H_{12} не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, следовательно, тройная связь находится в середине цепи. Существует только один алкин состава C_7H_{12} с пятью атомами углерода в главной цепи и с тройной связью в положении 2 — это 4,4-диметилпентин-2:



Ответ. 4,4-диметилпентин-2.

Задача 24-4. Эквимолярная смесь ацетилена и формальдегида полностью прореагировала с 69,6 г оксида серебра (аммиачный раствор). Определите состав смеси (в % по массе).

Решение. Оксид серебра реагирует с обоими веществами в смеси:

$$HC{\equiv}CH + Ag_2O \longrightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + H_2O,$$
$$CH_2O + 2Ag_2O \longrightarrow 4Ag\downarrow + CO_2 + H_2O.$$

(Уравнения реакции записаны в упрощенном виде.)

Пусть в смеси содержалось по x моль C_2H_2 и CH_2O. Эта смесь прореагировала с 69,6 г оксида серебра, что составляет 69,6/232 = 0,3 моль. В первую реакцию вступило x моль Ag_2O, во вторую — $2x$ моль Ag_2O, всего — 0,3 моль, откуда следует, что $x = 0,1$.

$m(C_2H_2) = 0,1 \cdot 26 = 2,6$ г; $m(CH_2O) = 0,1 \cdot 30 = 3,0$ г; общая масса смеси равна 2,6 + 3,0 = 5,6 г. Массовые доли компонентов в смеси равны: $\omega(C_2H_2) = 2,6/5,6 = 0,464$, или 46,4%; $\omega(CH_2O) = 3,0/5,6 = 0,536$, или 53,6%.

Ответ. 46,4% ацетилена, 53,4% формальдегида.

***Задача 24-5.** Некоторый углеводород X при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 75,8% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует только одну одноосновную карбоновую кислоту. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций, а также уравнение реакции гидратации этого углеводорода.

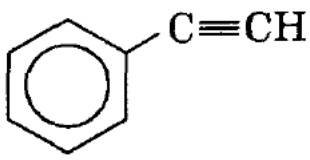
Решение. Пусть формула неизвестного углеводорода — C_xH_y. Реакция этого вещества с бромом описывается следующим уравнением:

$$C_xH_y + 2Br_2 \longrightarrow C_xH_yBr_4.$$

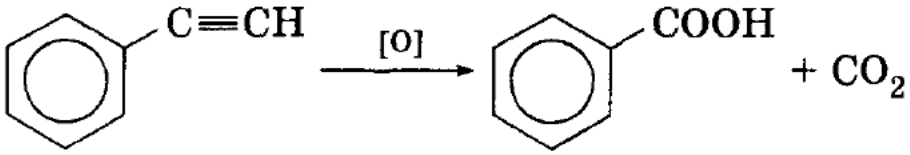
Массовая доля брома в одном моле тетрабромпроизводного равна:

$$\omega(Br) = 4 \cdot 80/(12x + y + 4 \cdot 80) = 0,758,$$

откуда $12x + y = 102$. При решении этого уравнения методом перебора по x получается: $x = 8$, $y = 6$. Молекулярная формула углеводорода — C_8H_6. Этот сильно ненасыщенный углеводород может присоединить не более 4 атомов брома, следовательно, он содержит не более одной тройной или двух двойных связей. Вся остальная ненасыщенность может быть «скрыта» только в бензольном кольце. Ароматический углеводород состава C_8H_6 не может содержать две двойные связи в боковых цепях (не хватает атомов углерода), следовательно, он содержит тройную связь и называется фенилацетилен или этинилбензол:



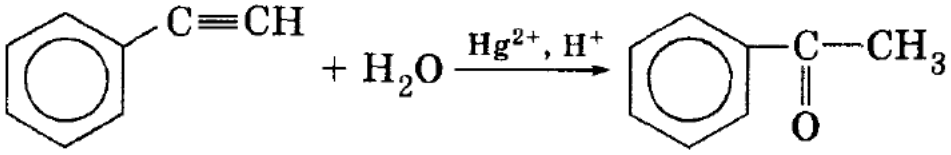
Это вещество полностью удовлетворяет условию задачи, так как при его окислении с разрывом тройной связи образуется только одна одноосновная кислота — бензойная:



Уравнение реакции окисления:

$$5C_6H_5{-}C{\equiv}CH + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5C_6H_5COOH + 5CO_2 + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 12H_2O.$$

Гидратация этого углеводорода протекает аналогично гидратации гомологов ацетилена:



О т в е т. Фенилацетилен.

***Задача 24-6.** При гидратации двух нециклических углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода, образовались монофункциональные производные — спирт и кетон — в молярном соотношении 2 : 1. Масса продуктов сгорания исходной смеси после пропускания через трубку с избытком сульфата меди уменьшилась на 27,27%. Установите строение исходных углеводородов, если известно, что при пропускании их смеси через аммиачный раствор оксида серебра выпадает осадок, а один из них имеет разветвленный углеродный скелет. Напишите уравнения всех упомянутых реакций и укажите условия их проведения.

Р е ш е н и е. Естественная переменная для этой задачи — число атомов углерода n. Как следует из продуктов гидратации, в состав исходной смеси входили алкен C_nH_{2n} и алкин C_nH_{2n-2}, причем алкена было в 2 раза больше: $\nu(C_nH_{2n}) = 2\nu(C_nH_{2n-2})$. Запишем уравнения гидратации в молекулярном виде:

$$C_nH_{2n} + H_2O = C_nH_{2n+1}OH,$$
$$C_nH_{2n-2} + H_2O = C_nH_{2n}O.$$

Возьмем два моля алкена и один моль алкина. В результате сгорания этой смеси по уравнениям

$$\overset{2}{C_nH_{2n}} + 3n/2O_2 = \overset{2n}{n}CO_2 + \overset{2n}{n}H_2O,$$
$$\overset{1}{C_nH_{2n-2}} + (3n-1)/2O_2 = \overset{n}{n}CO_2 + \overset{n-1}{(n-1)}H_2O$$

образуются углекислый газ в количестве $\nu(CO_2) = 2n + n = 3n$ и вода в количестве $\nu(H_2O) = 2n + (n - 1) = (3n - 1)$. Общая масса продуктов сгорания равна

$$m(\text{прод}) = m(CO_2) + m(H_2O) =$$

$$= 3n \cdot 44 + (3n - 1) \cdot 18 = 186n - 18 \text{ г}.$$

Пары́ воды поглощаются сульфатом меди:

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

По условию масса воды 27,27% от массы продуктов сгорания:

$$(3n - 1) \cdot 18 = 0{,}2727 \cdot (186n - 18),$$

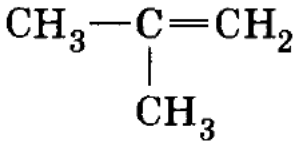
откуда $n = 4$.

Единственный алкин состава C_4H_6, который дает осадок с $[Ag(NH_3)_2]OH$, — бутин-1:

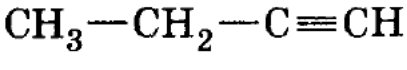
$$CH_3—CH_2—C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3—CH_2—C{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

Этот углеводород имеет неразветвленный углеродный скелет, следовательно, у алкена — разветвленный скелет. Существует единственный алкен состава C_4H_8 с разветвленным скелетом — 2-метилпропен.

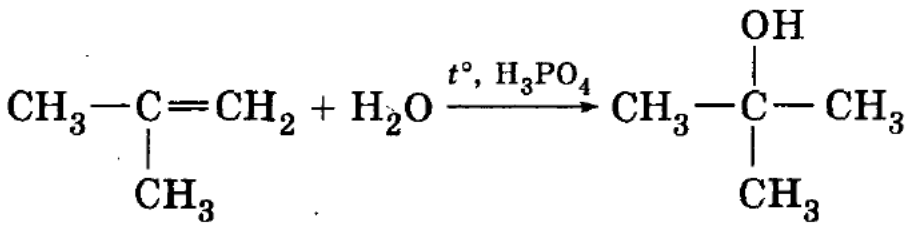


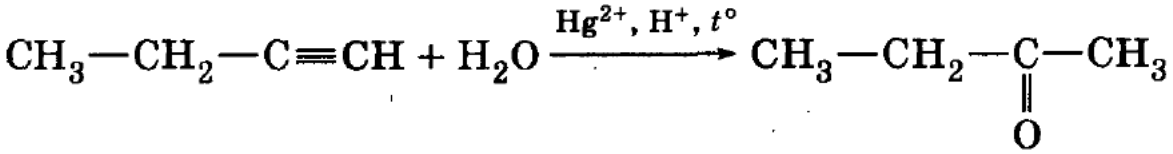
2-метилпропен



бутин-1

Реакции гидратации протекают по правилу Марковникова:





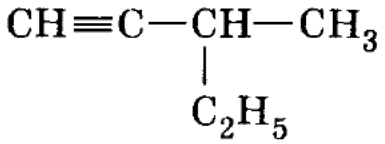
Ответ. 2-метилпропен, бутин-1.

§ 24.2. Задачи и упражнения

24-1. Напишите общую формулу ацетиленовых углеводородов. Назовите два класса углеводородов, изомерных ацетиленовым углеводородам с тем же числом атомов углерода.

24-2. Напишите структурные формулы всех непредельных углеводородов состава C_5H_8, содержащих тройную связь.

24-3. Назовите следующий углеводород по систематической номенклатуре:



24-4. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов состава C_7H_{12}, главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.

24-5. Среди перечисленных ниже веществ найдите пару изомеров: 3-метилпентин-1; пентин-2; бензол; 2-метилбутадиен-1,3; метилциклопентан.

24-6. Среди перечисленных ниже веществ выберите: а) изомеры; б) гомологи 3-метилбутина-1: пентен-2; пентин-2; циклопентен; 2-метилгептин-4; гексадиен-1,3; 3-метилбутен-1.

24-7. Напишите формулу ацетиленового углеводорода, в котором мольные доли углерода и водорода равны.

24-8. Определите структуру ацетиленового углеводорода, в молекуле которого имеется только одна метильная группа, а массовая доля углерода равна 88,24%.

24-9. Рассчитайте элементный состав (в % по массе) изомерных ацетиленовых углеводородов, плотность паров которых по кислороду равна 1,69. Напишите структурные формулы возможных изомеров.

24-10. Приведите формулу простейшего алкина с разветвленным углеродным скелетом. Напишите уравнения трех реакций, характеризующих свойства этого соединения.

***24-11.** Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих одну двойную связь, две тройные связи и три цикла. Сколько химических связей содержит молекула, в состав которой входит n атомов углерода? Ответ обоснуйте.

24-12. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (для выбранного вами значения n):

$$C_nH_{2n} \longrightarrow X \longrightarrow C_nH_{2n-2}$$

24-13. Какое органическое соединение получается при действии спиртового раствора гидроксида калия на 1,1-дибромбутан?

24-14. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_2H_2 \longrightarrow X \longrightarrow C_3H_4.$$

24-15. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_2H_2 \longrightarrow X \longrightarrow \text{бутин-2}.$$

24-16. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{бутин-1} \longrightarrow X \longrightarrow \text{бутин-2}.$$

24-17. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, которые можно получить дегидрированием различных диметилпентанов.

***24-18.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) бутин-1 + CuBr;

2) бутин-2 + KBr + H_2O;

3) пропин + NaI?

Напишите полные уравнения реакций.

24-19. Какая масса карбида кальция вступила в реакцию с водой, если при этом выделилось 5,6 л ацетилена (н. у.)?

24-20. Алкин массой 12,3 г в реакции с избытком брома образует продукт присоединения массой 60,3 г. Установите формулу алкина.

24-21. Образец алкина массой 6,8 г полностью реагирует с 640 г 5%-ной бромной воды. Установите молекулярную формулу и строение алкена, если известно, что он не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра.

24-22. Дихлоралкан, в котором атомы хлора находятся у соседних атомов углерода, обработали избытком спиртового раствора щелочи. Масса выделившегося газа оказалась в 2,825 раза меньше массы исходного дихлоралкана. Установите строение исходного соединения и продукта реакции.

24-23. При нагревании углеводорода А образуются два вещества — простое и сложное В. При пропускании В через трубку с активированным углем, нагретым до 650 °С, образуется вещество С — легкокипящая, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

24-24. Вещество А бурно реагирует с водой с образованием двух сложных веществ, одно из которых — В — газообразное. Это вещество способно присоединить хлор в объеме, вдвое большем своего объ-

ема, при этом образуется вещество С — растворитель многих органических веществ. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

24-25. Исходя из ацетилена и неорганических реактивов, получите метан.

24-26. Предложите схемы получения из ацетилена следующих веществ: а) 1,2-дихлорэтана; б) 1,1-дихлорэтана.

24-27. Исходя из карбоната кальция и других неорганических реактивов, получите симметричный тетрабромэтан. Сколько стадий потребуется для этого? Напишите уравнения протекающих реакций.

24-28. Напишите уравнения реакций гидратации ацетилена и бутина-1.

24-29. Какие углеводороды могут образоваться при тримеризации ближайшего гомолога ацетилена?

24-30. Как химическим путем выделить бутин-2 из его смеси с бутином-1?

24-31. Как различить по химическим свойствам пентин-1 и пентин-2?

24-32. Как определить, какой из двух углеводородов является ацетиленом, а какой — бутином-1? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

24-33. В трех запаянных ампулах находятся три разных газа: этан, этилен, ацетилен. Опишите, как можно определить, где какой газ находится. Приведите необходимые уравнения реакций.

24-34. При неполном каталитическом гидрировании пентина-1 образовалась смесь углеводородов, состоящая из пентана, пентена-1 и непрореагировавшего пентина-1. С помощью каких химических реакций можно выделить из полученной смеси каждый углеводород? Напишите уравнения протекающих реакций.

24-35. Предложите два способа получения изопропилового спирта из пропина. Напишите уравнения реакций.

24-36. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{ацетилен} \longrightarrow X \longrightarrow \text{2-хлорбутадиен}.$$

24-37. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_3H_4 \longrightarrow C_3H_6Cl_2 \longrightarrow C_3H_6.$$

24-38. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_4H_6 \longrightarrow C_4H_8O \longrightarrow C_4H_{10}O.$$

Определите структурную формулу конечного соединения, если известно, что исходное соединение не содержало циклов.

3. Органическая химия

24-39. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$Al_4C_3 \longrightarrow X \longrightarrow Y \longrightarrow Ag_2C_2.$$

24-40. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:

$$CaO \xrightarrow{C(изб),\ t^\circ} A \xrightarrow{H_2O} Б \xrightarrow{[Cu(NH_3)_2]Cl} В \xrightarrow{HBr} Г.$$

***24-41.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow \text{пропин} \longrightarrow D \longrightarrow A.$$

Разные буквы обозначают разные вещества, каждая стрелка обозначает одну реакцию.

***24-42.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$\text{Ацетон} \xrightarrow{PCl_5} A \xrightarrow[C_2H_5OH]{2\ KOH} Б \xrightarrow{NaNH_2} В \xrightarrow{CH_3I} Г \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O} Д \xrightarrow[t^\circ]{H_2,\ Ni} Е.$$

Назовите неизвестные вещества А — Е и напишите их структурные формулы.

***24-43.** Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_4H_5Na \longrightarrow C_4H_6 \longrightarrow C_4H_8O \longrightarrow C_3H_6O_2 \longrightarrow C_4H_{11}O_2N.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

24-44. Ацетилен массой 15,6 г присоединил хлороводород массой 43,8 г. Установите структуру продукта реакции.

24-45. Какая масса технического 80%-ного карбида кальция потребуется для получения из него двухстадийным синтезом 12,5 г винилхлорида, если выход на каждой стадии синтеза составляет 80% от теоретического?

24-46. Составьте уравнение полного сгорания ацетиленового углеводорода, являющегося вторым членом гомологического ряда ацетиленовых углеводородов. Рассчитайте, сколько литров воздуха потребуется для сгорания 5,6 л этого углеводорода.

24-47. Определите формулу алкина, для полного сгорания 20 л которого требуется 110 л кислорода.

24-48. При гидрировании ацетилена получили эквимолярную смесь этана и этилена общей массой 96 г. Какая масса ацетилена прореагировала?

24-49. Какая масса хлороводорода вступила в реакцию с ацетиленом, если в результате образовалось 12 г хлорэтена и 18 г дихлорэтана?

24-50. Определите массовые доли веществ в смеси, образовавшейся при взаимодействии 10 л пропина и 14 л хлороводорода.

24-51. Какой объем 5%-ного раствора брома в тетрахлорметане (плотность 1,6 г/мл) может полностью прореагировать с 5,4 г смеси бутина-1, бутадиена-1,3 и бутина-2?

24-52. При пропускании смеси этана и ацетилена через склянку с бромной водой масса последней увеличилась на 5,2 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси выделилось 56 л углекислого газа (н. у.). Определите объемные доли углеводородов в исходной смеси.

24-53. Смесь пропена и ацетилена объемом 896 мл (н. у.) пропущена через 800 г раствора брома в воде с массовой долей 2%. Для полного обесцвечивания бромной воды потребовалось добавить 3,25 г цинковой пыли. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

24-54. Известно, что 1,12 л (н. у.) смеси ацетилена с этиленом могут легко прореагировать в темноте с 3,82 мл брома (плотность 3,14 г/мл). Во сколько раз уменьшится объем смеси после пропускания ее через аммиачный раствор оксида серебра?

24-55. Смесь этана, пропена и ацетилена занимает объем 448 мл (н. у.) и может обесцветить 40 мл 5%-ного раствора брома в тетрахлорметане (плотность 1,6 г/мл). Минимальный объем 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл), которым можно поглотить весь оксид углерода (IV), образующийся при полном сгорании смеси, равен 5 мл. Определите состав смеси (в % по объему).

24-56. 2,8 л (н. у.) смеси алкана, алкина и алкена, содержащих одинаковое число атомов углерода, могут прореагировать с 17,4 г оксида серебра (в аммиачном растворе) или присоединить 28 г брома. Определите качественный и количественный (в % по объему) состав исходной смеси углеводородов.

24-57. Смесь этана, этилена и ацетилена объемом 3,36 л (н. у.) пропускают через раствор брома в четыреххлористом углероде с неизвестной массовой долей. Объем смеси уменьшился до 1,12 л, количество брома в растворе стало равным 0,04 моль. Определите начальное количество брома в растворе, если молярное соотношение этилена и ацетилена в исходной смеси равно 1 : 1. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

***24-58.** При сжигании в кислороде смеси пропена, бутина-1 и паров хлорпропена и охлаждении продуктов полного сгорания образовалось 2,74 мл жидкости с плотностью 1,12 г/мл, которая при

взаимодействии с раствором карбоната натрия может выделить 224 мл газа (н. у.). Вычислите минимальный и максимальный объем кислорода, который может вступить в реакцию в условиях опыта (в пересчете на н. у.).

***24-59.** Некоторый углеводород X при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 73,4% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует две одноосновные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций.

***24-60.** К 10 мл неизвестного газообразного углеводорода добавили 70 мл кислорода и смесь подожгли электрической искрой. После окончания реакции и конденсации образующегося водяного пара объем газа составил 65 мл. После встряхивания этой смеси с раствором щелочи объем уменьшился до 25 мл. Объемы газов измерены при одинаковых условиях. Установите формулу углеводорода.

***24-61.** При гидратации двух нециклических углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода, образовались монофункциональные производные — спирт и кетон — в молярном соотношении 1 : 3. Масса продуктов сгорания исходной смеси после пропускания через трубку с избытком оксида фосфора (V) уменьшилась на 25,80%. Установите строение исходных углеводородов, если известно, что при пропускании их смеси через аммиачный раствор хлорида меди (I) выпадает осадок и оба углеводорода имеют разветвленный углеродный скелет. Напишите уравнения всех упомянутых реакций и укажите условия их проведения.

***24-62.** По данным элементного анализа, массовая доля углерода в неизвестном углеводороде X равна 96,43%. Этот углеводород обладает слабыми кислотными свойствами и может образовать соль Y, в которой массовая доля металла равна 46,00%. Определите молекулярную и структурную формулы веществ X и Y. Напишите уравнение превращения X в Y и уравнение полного гидрирования X.

***24-63.** Имеется смесь предельного, этиленового и ацетиленового углеводородов, которая тяжелее воздуха. Объем кислорода, необходимый для полного сгорания смеси, в 1,5 раза превышает объем образующегося при этом углекислого газа. Плотность по водороду газовой смеси, полученной после пропускания исходной смеси через избыток аммиачного раствора хлорида меди (I), на 4 меньше плотности по водороду исходной смеси. Определите строение и мольные доли углеводородов в исходной смеси, если известно, что их молекулы содержат одинаковое число атомов водорода.

ГЛАВА 25

Ароматические углеводороды

Ароматическими углеводородами (аренами) называют вещества, в молекулах которых содержатся одно или несколько бензольных колец — циклических групп атомов углерода с особым характером связей. Арены можно разделить на два класса. К первому относят производные бензола (например, толуол), ко второму — конденсированные (полиядерные) арены, в которых два или более бензольных колец имеют общие атомы углерода.

Родоначальником класса ароматических углеводородов является ароматическое соединение с молекулярной формулой C_6H_6 — бензол. Гомологи бензола отличаются от него тем, что один или несколько атомов водорода, связанных с бензольным кольцом, заменены на предельные углеводородные радикалы. Существует только один ближайший гомолог бензола — толуол, $C_6H_5CH_3$. Для каждого ароматического углеводорода с бóльшим числом атомов может существовать уже несколько изомеров, различающихся размером и положением заместителей в бензольном кольце. В гомологах с двумя боковыми цепями последние могут занимать относительно друг друга три различных положения: *орто-* (1,2-), *мета-* (1,3-), *пара-* (1,4-).

Основу ароматической системы составляют плоский шестичленный цикл (углеродный скелет) и π-электронное облако, образованное шестью электронами (по одному от каждого атома углерода). π-Электронное облако равномерно распределено по шести атомам углерода. Химическая связь между атомами углерода в бензольном кольце имеет промежуточный характер между одинарной связью C—C и двойной связью C=C.

Химические свойства бензола определяются, в первую очередь, наличием в его молекуле ароматической π-электронной системы. Эта система очень устойчива, поэтому реакции присоединения и окисления, разрушающие ее, требуют большой затраты энергии и для бензола не характерны. В отличие от непредельных углеводородов ***бензол не реагирует с бромной водой и не окисляется раствором перманганата калия.*** С другой стороны, в результате реакций замещения ароматическая система сохраняется. В эти реакции вступают положительно заряженные (электрофильные) частицы, которые притягиваются к π-электронной системе. Большинство реакций замещения в бензольном кольце протекает в присутствии ката-

лизаторов, которые способствуют образованию электрофильных частиц.

Гомологи бензола отличаются от самого бензола тем, что в их боковых цепях могут протекать реакции радикального замещения аналогично предельным углеводородам. Под действием сильных окислителей, например кислого раствора $KMnO_4$, боковые цепи окисляются до карбоксильной группы —COOH (и углекислого газа).

Важное значение имеют правила ориентации (замещения) в бензольном кольце. Если в бензольное кольцо ввести заместитель, то происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

Заместители (ориентанты) первого рода направляют последующее замещение преимущественно в *орто-* и *пара*-положения. К ним относятся следующие группы: $-CH_3$, —OH, $-NH_2$, —Cl (—F, —Br, —I). Все эти группы (кроме галогенов) увеличивают активность бензольного кольца и облегчают вступление второго заместителя. Заместители (ориентанты) второго рода направляют последующее замещение преимущественно в *мета*-положение. К ним относятся следующие группы: $-NO_2$, —COOH, —CHO, $-SO_3H$. Все эти заместители уменьшают активность бензольного кольца и затрудняют вступление второго заместителя.

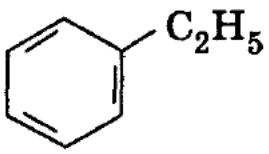
Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 21], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 23], [Фримантл, т. 2, гл. 18.2], [Еремина, 1998, § 22], [Потапов, гл. 7].

§ 25.1. Типовые задачи с решениями

Задача 25-1. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_8H_{10} и назовите их.

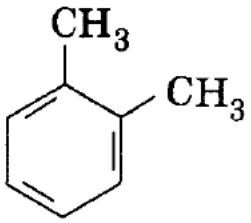
Р е ш е н и е. Из восьми атомов углерода шесть атомов образуют бензольное кольцо, а два входят в состав заместителей (боковых цепей). Существует два варианта распределения двух атомов углерода по боковым цепям.

1) Один заместитель $-C_2H_5$:

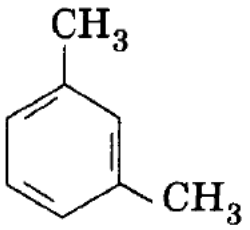


этилбензол

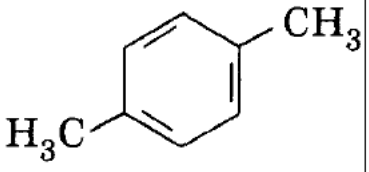
2) Два заместителя —CH_3 (три изомера — *орто-*, *мета-* и *пара-*):



орто-
(1,2-диметилбензол)



мета-
(1,3-диметилбензол)



пара-
(1,4-диметилбензол)

О т в е т. Четыре изомера.

Задача 25-2. При нагревании некоторого углеводорода с катализатором образовалось 100 г толуола и 6,5 г водорода. Установите формулу исходного углеводорода.

Р е ш е н и е. Уравнение реакции дегидрирования неизвестного углеводорода с образованием толуола имеет вид:

$$C_xH_y \longrightarrow C_7H_8 + nH_2.$$

Из закона сохранения массы следует, что число атомов водорода и углерода в левой и правой частях уравнения должны быть одинаковы. Это означает, что $x = 7$, $y = 8 + 2n$.

Необходимо найти n. Согласно уравнению реакции это число равно отношению количеств водорода и толуола:

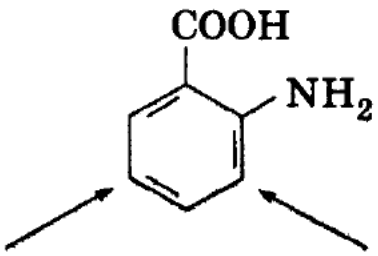
$$n = \nu(H_2)/\nu(C_7H_8) = (6{,}5/2)/(100/92) = 3.$$

Формула искомого углеводорода — C_7H_{14}. Это может быть метилциклогексан или один из изомерных гептенов или 2-метилгексенов.

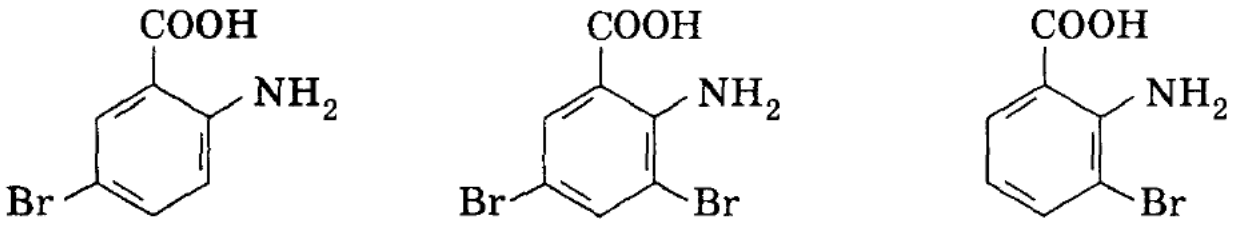
О т в е т. C_7H_{14}.

Задача 25-3. При действии бромной воды на антраниловую (2-аминобензойную) кислоту получена смесь моно- и дибромпроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных изомеров.

Р е ш е н и е. Аминогруппа —NH_2 — ориентант первого рода (*орто-пара*-ориентант), а карбоксильная группа —COOH — ориентант второго рода (*мета*-ориентант). В молекуле 2-аминобензойной кислоты оба эти заместителя действуют согласованно и направляют последующее замещение в одни и те же положения, которые обозначены стрелками:



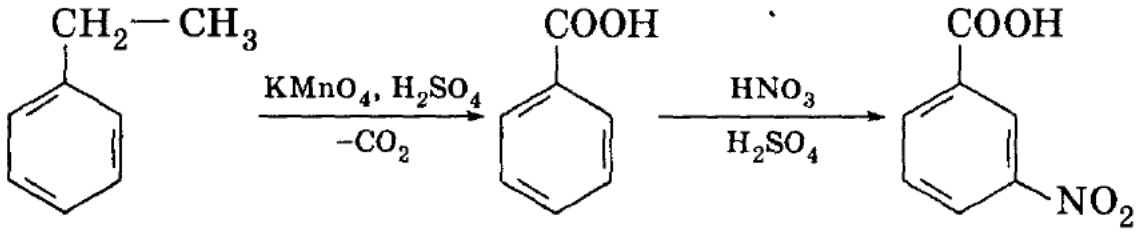
При бромировании атомы брома замещают атомы водорода в положениях, отмеченных стрелками. При этом образуются два монобромпроизводных и одно дибромпроизводное:



О т в е т. Два моно- и одно дибромпроизводное.

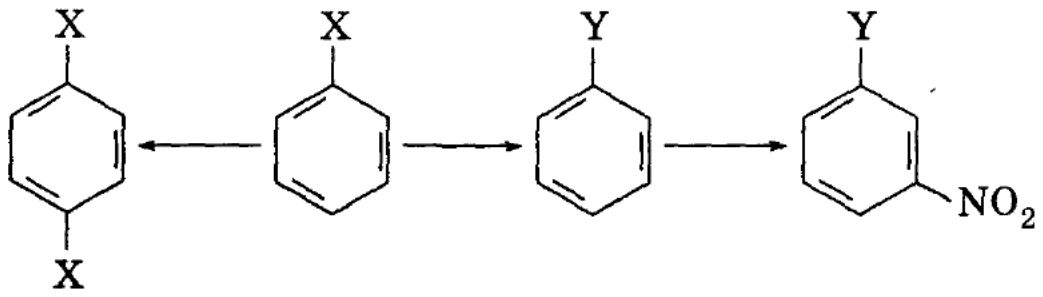
Задача 25-4. Предложите схему получения 3-нитробензойной кислоты из этилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

Р е ш е н и е. Карбоксильная группа —COOH — *мета*-ориентант, поэтому при нитровании бензойной кислоты образуется 3-нитробензойная кислота. Нитрование проводится концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. Бензойную кислоту можно получить из этилбензола действием подкисленного раствора перманганата калия. Схема указанных превращений



О т в е т. Окисление с последующим нитрованием.

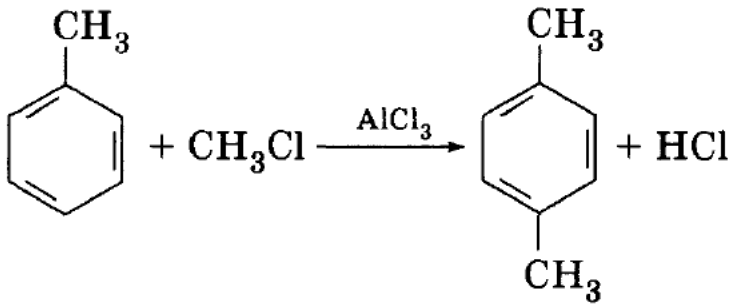
***Задача 25-5.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите функциональные группы X и Y. Укажите условия протекания всех реакций.

Р е ш е н и е. Из схемы видно, что группа X — ориентант первого рода, а Y — второго рода, причем X может быть превращена в Y. Если внимательно изучить очень небольшой список ориентантов первого и второго рода, то можно найти единственную пару заместителей, удовлетворяющих этим условиям: X—CH_3, Y—COOH.

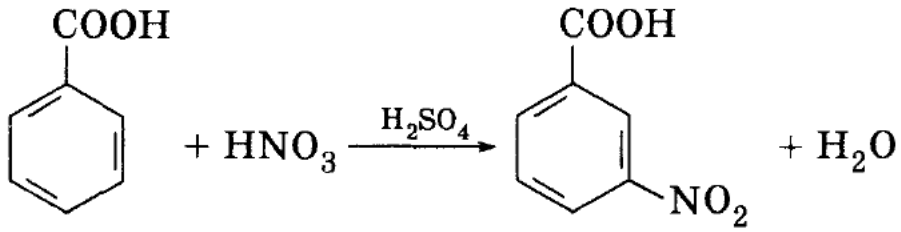
Толуол может быть превращен в *пара*-ксилол по реакции Фриделя—Крафтса действием хлорметана в присутствии катализатора $AlCl_3$:



Метильная группа $-CH_3$ может быть превращена в карбоксильную $-COOH$ под действием кислого раствора перманганата калия:

$$5C_6H_5-CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5C_6H_5-COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O.$$

Наконец, 3-нитробензойная кислота образуется из бензойной кислоты под действием нитрующей смеси:



Ответ. X—CH_3, Y—COOH.

Задача 25-6. При окислении смеси бензола и толуола подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосновной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите массы веществ в исходной смеси.

Решение. Перманганатом калия окисляется только толуол, при этом образуется бензойная кислота:

$$5C_6H_5-CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5C_6H_5-COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O.$$

$\nu(C_6H_5-COOH) = 8{,}54/122 = 0{,}07$ моль $= \nu(C_6H_5-CH_3)$.

При взаимодействии бензойной кислоты с гидрокарбонатом натрия выделяется CO_2:

$$C_6H_5-COOH + NaHCO_3 \longrightarrow C_6H_5-COONa + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Количество вещества $\nu(CO_2) = \nu(C_6H_5—COOH) = 0{,}07$ моль. При сгорании смеси углеводородов образуется $0{,}07 \cdot 19 = 1{,}33$ моль CO_2. Из этого количества при сгорании толуола по уравнению

$$C_6H_5—CH_3 + 9O_2 \longrightarrow 7CO_2 + 4H_2O$$

образуется $0{,}07 \cdot 7 = 0{,}49$ моль CO_2. Остальные $1{,}33 - 0{,}49 = 0{,}84$ моль CO_2 образуются при сгорании бензола:

$$C_6H_6 + 7{,}5O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O.$$

$\nu(C_6H_6) = 0{,}84/6 = 0{,}14$ моль. Массы веществ в смеси равны: $m(C_6H_6) = 0{,}14 \cdot 78 = 10{,}92$ г, $m(C_6H_5—CH_3) = 0{,}07 \cdot 92 = 6{,}44$ г.

Ответ. 10,92 г бензола, 6,44 г толуола.

Задача 25-7. При действии на некоторое количество ненасыщенного углеводорода избытка раствора хлора в тетрахлорметане в темноте образуется 3,5 г дихлорида, а при действии избытка раствора брома в тетрахлорметане на то же количество исходного углеводорода получается 5,28 г дибромида. Установите структуру углеводорода.

Решение. Обозначим неизвестный углеводород C_xH_y. По условию он может только присоединить одну молекулу хлора или брома, следовательно, в его составе есть только одна кратная связь — двойная. Запишем уравнения реакций:

$$C_xH_y + Cl_2 = C_xH_yCl_2,$$

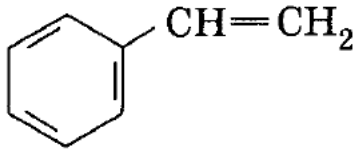
$$C_xH_y + Br_2 = C_xH_yBr_2.$$

По условию количества дихлорида и дибромида равны:

$$\frac{3{,}50}{12x + y + 71} = \frac{5{,}28}{12x + y + 160},$$

откуда $12x + y = 104$. Простым перебором находим единственное химически возможное решение этого уравнения: $x = 8$, $y = 8$. Искомый углеводород имел формулу C_8H_8 и принадлежал гомологическому ряду C_nH_{2n-8}. Если бы в его составе не было двойной связи, то было бы на два атома водорода больше и углеводород принадлежал бы ряду C_nH_{2n-6}. Это наводит на мысль о том, что искомый углеводород — ароматический, имеющий двойную связь в боковой цепи. Из восьми атомов углерода шесть образуют бензольное кольцо, а два должны

входить в боковую цепь, чтобы между ними была двойная связь. Таким образом, искомый углеводород имеет структуру:



и называется «стирол» (он же — винилбензол).

Ответ. $C_6H_5—CH=CH_2$.

Задача 25-8. При нитровании гомолога бензола массой 5,3 г образовалась смесь мононитропроизводных общей массой 4,53 г. Установите молекулярную формулу гомолога бензола, если выход реакции нитрования равен 60%.

Решение. Общая формула гомологов бензола — C_nH_{2n-6}. При нитровании атомы водорода (один или несколько) замещаются на нитрогруппы $—NO_2$. Образование смеси изомерных мононитропроизводных можно описать простым молекулярным уравнением:

$$C_nH_{2n-6} + HNO_3 = C_nH_{2n-7}NO_2 + H_2O.$$

Теоретически могло образоваться $4,53/0,6 = 7,55$ г $C_nH_{2n-7}NO_2$. Согласно уравнению $\nu(C_nH_{2n-6}) = \nu(C_nH_{2n-7}NO_2)$, т. е.

$$\frac{5,3}{14n-6} = \frac{7,55}{14n-7+46},$$

откуда $n = 8$. Молекулярная формула гомолога бензола — C_8H_{10}.

Ответ. C_8H_{10}.

§ 25.2. Задачи и упражнения

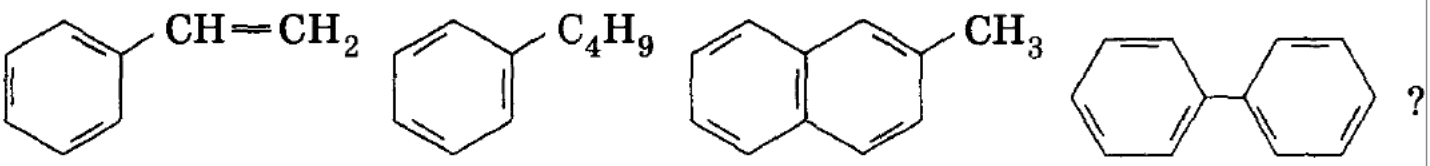
25-1. Напишите общую формулу ароматических соединений ряда бензола. Приведите структурную формулу одного из членов этого ряда, содержащего 14 атомов углерода в молекуле.

25-2. Приведите структурные формулы двух изомеров бензола, не относящихся к ароматическому ряду.

25-3. Приведите примеры изомерных гомологов бензола, различающихся положением замещающих групп.

25-4. Сколько может существовать изомерных: а) триметилбензолов; б) тетраметилбензолов; в) пентаметилбензолов? Приведите их структурные формулы.

25-5. Какие из приведенных ниже веществ являются гомологами бензола:



25-6. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_9H_{12}.

25-7. Напишите структурные формулы всех изомерных дихлорбензолов.

***25-8.** Напишите структурные формулы всех изомерных дихлорнитробензолов.

***25-9.** Напишите структурную формулу простейшего гомолога бензола, содержащего в боковых цепях два разных радикала с разветвленной углеродной цепью.

25-10. Приведите примеры циклических и алифатических углеводородов, из которых можно получить бензол. Напишите уравнения реакций.

25-11. Приведите уравнения трех химических реакций, в результате которых может быть получен толуол. Укажите необходимые условия протекания реакций.

25-12. Предложите два способа получения этилбензола из бензола.

25-13. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

1-бромпропан $\longrightarrow$ X $\longrightarrow$ бензол.

Определите неизвестное вещество X.

25-14. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

метан $\longrightarrow$ X $\longrightarrow$ бензол.

Определите неизвестное вещество X.

25-15. Ароматизацией (дегидроциклизацией) какого углеводорода может быть получен 1,2-диметилбензол?

25-16. Назовите вещества, образующиеся при каталитической дегидроциклизации (ароматизации) следующих углеводородов: а) гептана; б) 2-метилгексана; в) октана.

25-17. Какие углеводороды могут образоваться при тримеризации ближайшего гомолога ацетилена?

***25-18.** При нагревании смеси ацетилена и пропина в присутствии активированного угля образовалась смесь, состоящая из семи ароматических углеводородов. Напишите их структурные формулы.

25-19. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) 1,2-диметилбензол + H_2;

2) $C_6H_5CH_3$ + HBr;

3) 1,3,5-триметилбензол?

Напишите полные уравнения реакций.

25-20. При нагревании некоторого углеводорода с катализатором образовалось 55 л паров бензола и 220 л водорода. Установите структуру исходного углеводорода.

25-21. При нагревании 500 г некоторого предельного углеводорода с катализатором образовалось 340 г ароматического углеводорода, содержащего 8,7% водорода по массе, и 22,2 г водорода. Установите структуру исходного углеводорода и рассчитайте выход реакции.

25-22. Объясните, почему бензол не обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.

25-23. Приведите примеры реакций, доказывающих сходство бензола: а) с предельными; б) с непредельными углеводородами.

25-24. Приведите уравнения реакций, описывающих превращения:

гексан ⟶ бензол ⟶ циклогексан.

25-25. Приведите уравнения реакций, описывающих превращения:

ацетилен ⟶ бензол ⟶ гексахлорциклогексан.

25-26. Чем отличаются по химическим свойствам гомологи бензола от самого бензола? Приведите необходимые уравнения реакций.

25-27. Легкокипящая бесцветная жидкость A со своеобразным запахом, нерастворимая в воде, способна реагировать с хлором с образованием разных соединений в зависимости от условий. При освещении образуется только соединение B, в присутствии катализатора — два вещества — жидкость C и газ D, образующий при пропускании через водный раствор нитрата серебра белый осадок. Приведите формулы веществ A — D. Напишите уравнения реакций.

25-28. Углеводород A, подвергаясь одновременному дегидрированию и циклизации, превращается в соединение B, которое способно при воздействии смеси концентрированных серной и азотной кислот образовать C — взрывчатое вещество. Приведите формулы веществ A, B, C. Напишите уравнения реакций.

25-29. Ароматический углеводород состава C_8H_{10} при окислении раствором перманганата калия при нагревании с последующим

подкислением реакционной смеси превратился в соединение состава $C_7H_6O_2$. Определите строение исходного углеводорода и продукта реакции.

25-30. Какое строение может иметь вещество состава C_7H_7Cl, если при его окислении образуются: а) бензойная кислота; б) *о*-хлорбензойная кислота?

25-31. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:

$$\text{бензол} \longrightarrow X \longrightarrow \text{бензойная кислота}.$$

Определите неизвестное вещество X.

25-32. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:

$$\text{бензол} \longrightarrow X \longrightarrow Y \longrightarrow \text{бензиловый спирт (гидроксиметилбензол)}.$$

Определите промежуточные вещества.

***25-33.** Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей схеме:

$$C_8H_{10} \longrightarrow C_7H_6O_2 \longrightarrow C_7H_5NO_4.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

***25-34.** Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей схеме:

$$C_8H_{10} \longrightarrow C_8H_6O_4 \longrightarrow C_8H_4O_3.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

25-35. Определите строение ароматического углеводорода состава C_9H_{12}, если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии $FeBr_3$ — только одно монобромпроизводное.

25-36. Некоторое органическое вещество обесцвечивает раствор перманганата калия, вступает в реакцию с хлором, но не реагирует с хлороводородом. Что это за вещество?

25-37. Напишите структурную формулу соединения, которое может вступать как в реакции электрофильного замещения, так и в реакции электрофильного присоединения. Приведите по одному примеру каждой реакции.

25-38. Расположите перечисленные ниже вещества в порядке возрастания их активности в реакциях электрофильного замещения: фенол, этилбензол, бензойный альдегид. Ответ мотивируйте. Напишите два уравнения реакций замещения с наиболее активным веществом.

25-39. Расположите перечисленные ниже вещества в порядке убывания их активности в реакциях электрофильного замещения: хлорбензол, толуол, нитробензол. Ответ мотивируйте. Напишите два уравнения реакций замещения с наименее активным веществом.

25-40. Напишите уравнение реакций взаимодействия толуола с перманганатом калия: а) в водной среде при нагревании; б) в кислой среде.

25-41. При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот на салициловый (2-гидроксибензойный) альдегид получена смесь моно- и динитропроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных изомеров.

25-42. Предложите схему получения 4-нитробензойной кислоты из изопропилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

***25-43.** Какие вещества получатся при алкилировании бензола: а) пропеном; б) изобутиленом (2-метилпропеном); в) бутеном-2? Объясните, почему кислоты катализируют эти реакции.

25-44. В трех пронумерованных сосудах без надписей находятся бензол, этилбензол и винилбензол (стирол). С помощью каких химических реакций и по каким признакам можно различить эти три соединения? Напишите уравнения реакций.

25-45. В трех пробирках находятся три жидкости: бензол, гептан, гексен. Опишите, как можно определить, где какая жидкость находится. Приведите уравнения реакций.

25-46. Предложите схемы получения из бензола следующих веществ: а) этилбензола; б) стирола; в) 1-хлор-2-нитробензола; г) 1-хлор-3-нитробензола. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

***25-47.** Углеводород состава $C_{10}H_{10}$ обесцвечивает бромную воду, при окислении образует фталевую (бензол-1,2-дикарбоновую) кислоту, с аммиачным раствором нитрата серебра дает осадок. Напишите структурную формулу углеводорода и приведите уравнения реакций.

***25-48.** Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) 2-хлортолуол + HCl;

2) бромметилбензол + HBr;

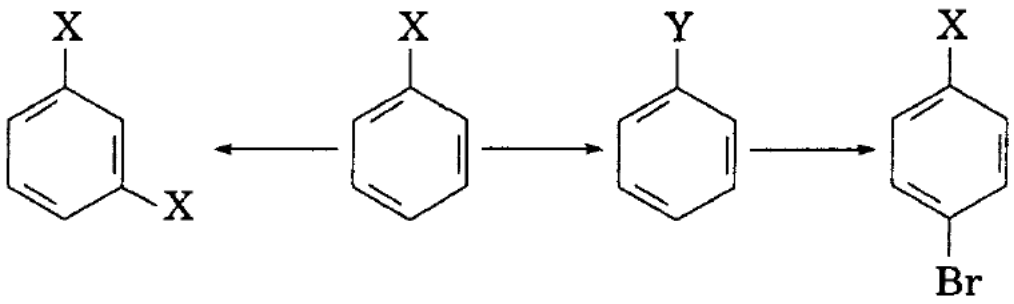
3) 4-нитротолуол + H_2O;

4) $C_6H_5—COOK + K_2CO_3 + MnO_2 + KOH + H_2O$;

5) $HOOC—C_6H_4—COOH + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$?

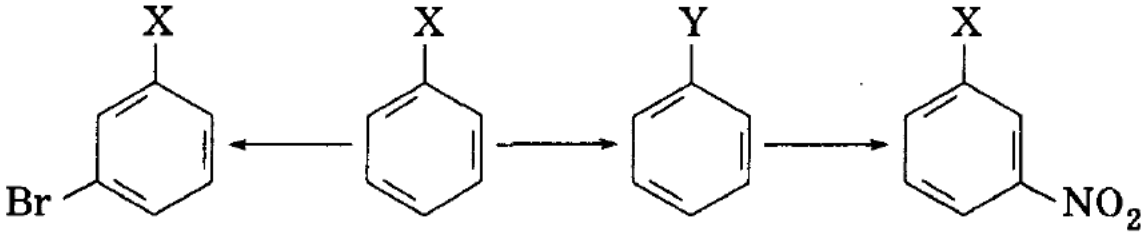
Напишите полные уравнения реакций.

***25-49.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



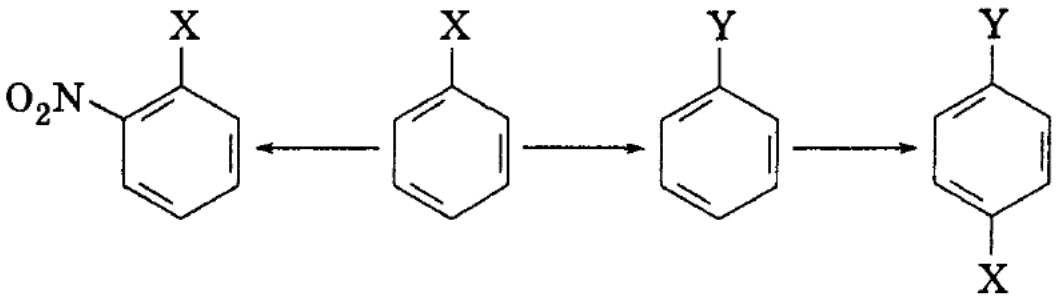
Определите функциональные группы X и Y. Укажите условия протекания всех реакций.

***25-50.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите функциональные группы X и Y. Укажите условия протекания всех реакций.

***25-51.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите функциональные группы X и Y. Укажите условия протекания всех реакций.

25-52. Напишите уравнения реакций, которые позволят осуществить следующие превращения:

$$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl\ (1\ моль)} A \xrightarrow[на\ свету]{Cl_2\ (1\ моль)} B \xrightarrow[KOH]{H_2O} C \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} D.$$

Приведите структурные формулы соединений A — D.

25-53. Напишите схемы реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:

$$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} A \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} B \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} C \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} D.$$

Глава 25. Ароматические углеводороды

***25-54.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_3PO_4]{\text{этилен}} A \xrightarrow{Br_2,\ h\nu} Б \xrightarrow[H_2O]{KOH} В \xrightarrow[t]{H_2SO_4} Г \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} Д \xrightarrow[Fe]{Br_2} Е.$$

Назовите неизвестные вещества А — Е и напишите их структурные формулы.

***25-55.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_3PO_4]{\text{пропен}} A \xrightarrow{Br_2,\ h\nu} Б \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} В \xrightarrow[t]{H_2,\ Ni} A \xrightarrow[Fe]{Br_2} Г \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} Д.$$

Назовите неизвестные вещества А—Е и напишите их структурные формулы.

***25-56.** Укажите, как с помощью трехстадийного синтеза можно получить 2-бром-4-нитробензойную кислоту по следующей схеме:

$$\text{толуол} \longrightarrow X_1 \longrightarrow X_2 \longrightarrow \text{2-бром-4-нитробензойная кислота.}$$

Напишите уравнения реакций, назовите промежуточные соединения.

***25-57.** Укажите, как с помощью трехстадийного синтеза можно получить 3-аминобензойную кислоту по следующей схеме:

$$\text{стирол} \longrightarrow X_1 \longrightarrow X_2 \longrightarrow \text{3-аминобензойная кислота.}$$

Напишите уравнения реакций, назовите промежуточные соединения.

***25-58.** Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_7H_8 \longrightarrow C_7H_5O_2K \longrightarrow C_7H_5O_4N \longrightarrow C_6H_5O_2N \longrightarrow C_6H_7N.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

25-59. При гидрировании 7,8 г бензола до циклогексана при нагревании в присутствии катализатора поглотилось 3,36 л (в пересчете на н. у.) водорода. Определите выход циклогексана.

25-60. Какая масса оксида марганца (IV) потребуется для получения хлора, необходимого для превращения 10 мл бензола (плотность 0,8 г/мл) в гексахлорциклогексан?

25-61. При бромировании бензола в присутствии $FeBr_3$ образовался газ, который пропустили через избыток раствора нитрата серебра. При этом образовался осадок массой 4,70 г. Какая масса бензола вступила в реакцию с бромом и сколько граммов бромбензола образовалось?

25-62. При хлорировании гомолога бензола массой 16,0 г в присутствии хлорида железа (III) образовалась смесь монохлорпроизводных такой же массы. Установите молекулярную формулу гомолога бензола, если выход реакции составил 77,7%.

*25-63. При нитровании гомолога бензола массой 6,0 г образовалась смесь четырех мононитропроизводных общей массой 8,25 г (с количественным выходом). Установите структурную формулу гомолога бензола.

25-64. Смесь циклогексена и циклогексана может обесцветить 320 г 10%-ного раствора брома в CCl_4. Определите массовые доли углеводородов в смеси, если известно, что при ее полном дегидрировании с образованием бензола выделяется водород в количестве, достаточном для исчерпывающего гидрирования 11,2 л (н. у.) бутадиена.

*25-65. Плотность по озону газовой смеси, состоящей из паров бензола и водорода, до пропускания через контактный аппарат для синтеза циклогексана была равна 0,2, а после пропускания стала равна 0,25. Определите объемную долю паров циклогексана в реакционной смеси и процент превращения бензола в циклогексан.

25-66. При каталитическом дегидрировании смеси бензола, циклогексана и циклогексена получено 23,4 г бензола и выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Известно, что исходная смесь может присоединить 16 г брома. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

25-67. Смесь бензола, циклогексена и циклогексана при обработке бромной водой присоединяет 16 г брома; при каталитическом дегидрировании исходной смеси образуется 39 г бензола и водород, объем которого в 2 раза меньше объема водорода, необходимого для полного гидрирования исходной смеси углеводородов. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

25-68. Смесь циклогексана и циклогексена обесцвечивает 320 г 10%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. Найдите массовые доли компонентов исходной смеси, если циклогексан, входящий в ее состав, при дегидрировании дает такое количество бензола, которое может полностью прореагировать на свету с хлором, полученным при взаимодействии 26,1 г оксида марганца (IV) и избытка соляной кислоты.

*25-69. При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 3,78 г дихлорида. При действии на такое же количество углеводорода избытка бромной воды образовалось 5,56 г дибромида. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы четырех его изомеров, отвечающих условию задачи.

*25-70. При окислении смеси двух изомерных ароматических углеводородов кислым раствором перманганата калия образовалось 12,0 л CO_2 (измерено при 20 °С и нормальном давлении), 24,4 г бензойной кислоты и 16,6 г терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты. Установите строение исходных углеводородов и рассчитайте их массы в исходной смеси.

ГЛАВА 26

Спирты и фенолы

Спиртами называют соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп —OH, связанных с углеводородным радикалом. В зависимости от характера углеводородного радикала спирты бывают алифатические, циклические и ароматические, причем у последних гидроксильная группа не связана с атомом углерода бензольного кольца. Спирты, у которых гидроксильная группа непосредственно связана с бензольным кольцом, называют *фенолами*.

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делят на одно-, двух- и трехатомные. Спирты, содержащие несколько групп —OH, объединяют общим названием многоатомные спирты.

В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты первичные (RCH_2—OH), вторичные (R_2CH—OH) и третичные (R_3C—OH).

Положение спиртов в ряду кислородсодержащих соединений можно представить схемой.

$C_nH_{2n+2}O$		$C_nH_{2n}O$		$C_nH_{2n}O_2$
первичные спирты	$\underset{2[H]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}}$	альдегиды	$\underset{2[H]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}}$	карбоновые кислоты
вторичные спирты	$\underset{2[H]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}}$	кетоны		

Из этой схемы видно, что спирты являются наиболее восстановленными кислородсодержащими органическими соединениями, т. е. при заданном числе углеродных атомов спирты содержат наибольшее число атомов водорода.

Существуют три основных способа получения одноатомных спиртов: а) гидратацией алкенов; б) восстановлением карбонильных соединений (см. схему выше); в) гидролизом алкилгалогенидов.

Химические реакции спиртов с участием гидроксильной группы —OH подразделяют на два основных класса:

1. Реакции с разрывом связи O—H: а) взаимодействие спиртов с щелочными металлами с образованием алкоголятов; б) реакции спиртов с органическими и минеральными кислотами с образованием сложных эфиров; в) окисление спиртов под действием дихромата или перманганата калия до карбонильных соединений. Скорость реакций, при которых разрывается связь O—H, уменьшается в ряду: первичные спирты > вторичные > третичные.

2. Реакции, сопровождающиеся разрывом связи С—О: а) внутримолекулярная дегидратация с образованием алкенов или межмолекулярная дегидратация с образованием простых эфиров; б) замещение группы —ОН галогеном, например, при действии галогеноводородов с образованием алкилгалогенидов. Скорость реакций, при которых разрывается связь С—О, уменьшается в ряду: третичные спирты > вторичные > первичные.

Многоатомные спирты по свойствам и способам получения похожи на одноатомные. Их отличает только качественная реакция: многоатомные спирты, содержащие две группы —ОН при соседних атомах углерода, образуют ярко-синий раствор со свежеосажденным $Cu(OH)_2$.

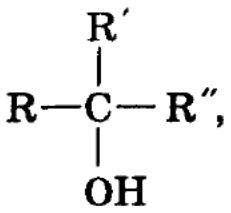
Наиболее известным представителем фенолов является гидроксибензол, или собственно фенол, C_6H_5OH. В молекуле фенола неподеленная пара электронов атома кислорода взаимодействует с ароматическим кольцом, при этом электронная плотность у атома кислорода уменьшается, а в бензольном кольце повышается. Это приводит к усилению кислотных свойств и увеличению активности в реакциях замещения в кольце. Так, фенол, в отличие от предельных спиртов, реагирует со щелочами. Кроме того, в отличие от бензола фенол легко реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-трибромфенола.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 22], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 24], [Фримантл, т. 2, гл. 19.2], [Еремина, 1998, § 23], [Потапов, гл. 10].

§ 26.1. Типовые задачи с решениями

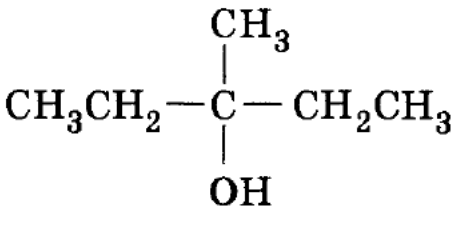
Задача 26-1. Напишите структурные формулы всех третичных спиртов состава $C_6H_{13}OH$. Назовите эти соединения.

Р е ш е н и е. Общая формула третичных спиртов:

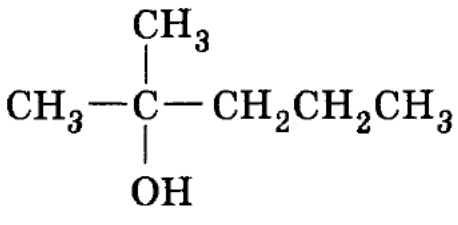


где R, R′, R″ — предельные углеводородные радикалы. Один атом углерода из шести соединен с гидроксильной группой, а пять атомов входят в состав трех радикалов. Разбить пять атомов на три радикала можно двумя способами: 1) один радикал CH_3 и два радикала C_2H_5; 2) два радикала CH_3 и один радикал C_3H_7. Последнему способу соответствуют два изомера, так как существует два радикала состава

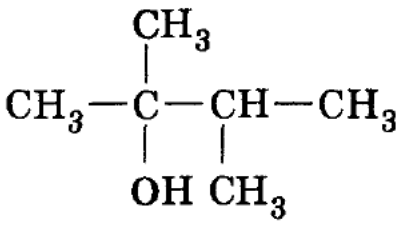
C_3H_7: $-CH_2CH_2CH_3$ (пропил) и $-CH(CH_3)_2$ (изопропил). Таким образом, всего существует три третичных спирта состава $C_6H_{13}OH$:



3-метилпентанол-3



2-метилпентанол-2



2,3-диметилбутанол-2

Ответ. Три изомера.

Задача 26-2. Напишите уравнения реакций, которые позволят осуществить следующие превращения:

$$C_2H_6 \xrightarrow[\text{на свету}]{Cl_2\ (1\ \text{моль})} A \xrightarrow[\text{спирт}]{KOH} B \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} C \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} D.$$

Приведите структурные формулы соединений A — D.

Решение. 1) При хлорировании этана на свету образуется хлорэтан (вещество A):

$$CH_3CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + HCl.$$

2) Спиртовой раствор KOH отщепляет молекулу хлороводорода от хлорэтана с образованием этилена (вещество B):

$$CH_3CH_2Cl + KOH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + KCl + H_2O.$$

3) Этилен в присутствии кислот присоединяет воду:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH.$$

Вещество C — этанол CH_3CH_2OH.

4) Этанол окисляется кислым раствором перманганата калия до уксусной кислоты (вещество D):

$$CH_3CH_2OH + 2[O] \longrightarrow CH_3COOH + H_2O.$$

Уравнение реакции с электронным балансом:

$$5CH_3CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 =$$
$$= 5CH_3COOH + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 11H_2O.$$

5	$C^{-1} - 4e^- \longrightarrow C^{+3}$
4	$Mn^{+7} + 5e^- \longrightarrow Mn^{+2}$

Ответ. A — C_2H_5Cl, B — C_2H_4, C — C_2H_5OH, D — CH_3COOH.

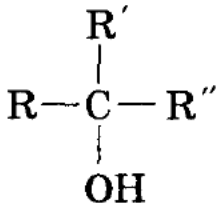
Задача 26-3. Соединение неизвестного строения медленно реагирует с натрием, не окисляется раствором дихромата натрия, с концентрированной соляной кислотой реагирует быстро с образованием алкилхлорида, содержащего 33,3% хлора по массе. Определите строение этого соединения.

Р е ш е н и е. Характер реакций с Na, $Na_2Cr_2O_7$ и HCl свидетельствует о том, что неизвестное вещество — третичный спирт. При реакции с HCl образуется третичный алкилхлорид:

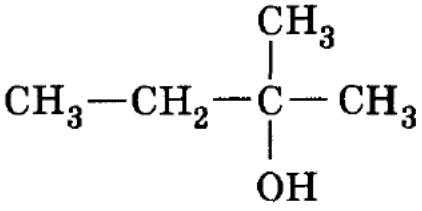
$$ROH + HCl \longrightarrow RCl + H_2O.$$

Один моль RCl содержит один моль Cl массой 35,5 г, что составляет 33,3% от общей массы, следовательно, молярная масса алкилхлорида равна: $M(RCl) = 35,5/0,333 = 106,5$ г/моль, а молярная масса углеводородного радикала равна: $M(R) = 106,5 - 35,5 = 71$ г/моль. Единственный радикал с такой молярной массой — C_5H_{11}.

Третичные спирты имеют общую формулу:



Один атом углерода из пяти соединен с гидроксильной группой, а четыре атома входят в состав трех радикалов. Разбить четыре атома углерода можно единственным способом: два радикала CH_3 и один радикал C_2H_5. Искомый спирт — 2-метилбутанол-2:



О т в е т. 2-метилбутанол-2.

Задача 26-4. При действии избытка натрия на смесь этилового спирта и фенола выделилось 6,72 л водорода (н. у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовалось 25 мл 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

Р е ш е н и е. С натрием реагируют и этанол, и фенол:

$$2C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow,$$
$$2C_6H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5ONa + H_2\uparrow,$$

а с гидроксидом калия — только фенол:

$$C_6H_5OH + KOH \longrightarrow C_6H_5OK + H_2O.$$

Количество вещества $\nu(KOH) = 25 \cdot 1{,}4 \cdot 0{,}4/56 = 0{,}25$ моль $= \nu(C_6H_5OH)$.

Из 0,25 моль фенола в реакции с натрием выделилось $0{,}25/2 = 0{,}125$ моль H_2, а всего выделилось $6{,}72/22{,}4 = 0{,}3$ моль H_2. Оставшиеся $0{,}3 - 0{,}125 = 0{,}175$ моль H_2 выделились из этанола, которого израсходовано $0{,}175 \cdot 2 = 0{,}35$ моль.

Массы веществ в исходной смеси: $m(C_6H_5OH) = 0{,}25 \cdot 94 = 23{,}5$ г, $m(C_2H_5OH) = 0{,}35 \cdot 46 = 16{,}1$ г. Массовые доли: $\omega(C_6H_5OH) = 23{,}5/(23{,}5 + 16{,}1) = 0{,}593$, или 59,3%, $\omega(C_2H_5OH) = 16{,}1/(23{,}5 + 16{,}1) = 0{,}407$, или 40,7%.

Ответ. 59,3% фенола, 40,7% этанола.

Задача 26-5. При обработке 10,5 г этиленового углеводорода водным раствором перманганата калия получили 15,2 г двухатомного спирта. При реакции этого спирта с избытком натрия выделилось 4,48 л газа (н. у.). Определите строение спирта и рассчитайте его выход в первой реакции.

Решение. Запишем общее уравнение окисления любых этиленовых углеводородов водным раствором перманганата калия:

$$3C_nH_{2n} + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3C_nH_{2n}(OH)_2 + 2MnO_2 + 2KOH.$$

Спирт реагирует с натрием по уравнению:

$$C_nH_{2n}(OH)_2 + 2Na \longrightarrow C_nH_{2n}(ONa)_2 + H_2\uparrow.$$

Молярную массу спирта можно определить по количеству выделившегося водорода: $\nu(H_2) = 4{,}48/22{,}4 = 0{,}2$ моль; $\nu(C_nH_{2n}(OH)_2) = \nu(H_2) = 0{,}2$ моль; $M(C_nH_{2n}(OH)_2) = 15{,}2/0{,}2 = 76$ г/моль, откуда $n = 3$. Искомый углеводород — пропен, двухатомный спирт — пропандиол-1,2:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4,\ H_2O} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

Количество вещества исходного пропена составляет: $\nu(C_3H_6) = 10{,}5/42 = 0{,}25$ моль. Теоретически могло образоваться 0,25 моль пропандиола-1,2, а практически образовалось 0,2 моль. Выход пропандиола-1,2 равен: $\eta(C_nH_{2n}(OH)_2) = 0{,}2/0{,}25 = 0{,}8$.

Ответ. Пропандиол-1,2; выход 80%.

***Задача 26-6.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_4H_8O \longrightarrow C_4H_8Br_2O \longrightarrow C_4H_7Br_3 \longrightarrow C_4H_{10}O_3.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

Р е ш е н и е. В первой реакции происходит присоединение двух атомов брома, следовательно, соединение C_4H_8O содержало одну двойную связь. Во второй реакции происходит замещение группы —OH на атом Br, следовательно, первое и второе соединение — спирты. Наконец, в последней реакции три атома брома замещаются на три группы —OH с образованием трехатомного спирта.

Для того чтобы написать уравнения реакций со структурными формулами, вспомним, что в непредельных спиртах группа —OH не может находиться при двойной связи, поэтому возможны следующие структуры исходного непредельного спирта состава C_4H_8O:

1) $CH_2=CH-CH_2-CH_2OH$

2) $CH_3-CH=CH-CH_2OH$

3) $CH_2=CH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

4) $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2OH$

Исходя из данных задачи, мы не можем однозначно выбрать какую-либо из этих структур: они все удовлетворяют условиям задачи. Предпочтительнее других, однако, третья структура, которая содержит вторичную спиртовую группу, так как вторичные спирты легче первичных замещают гидроксильную группу на атом галогена. Уравнения реакций:

$$CH_2=CH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + Br_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

$$\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + HBr \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H_2O$$

$$\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + 3KOH \longrightarrow \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + 3KBr$$

О т в е т. **Исходное вещество — бутен-3-ол-2, конечное — бутан-3-ол-1,2,3.**

§ 26.2. Задачи и упражнения

26-1. Напишите общие формулы гомологических рядов предельных одноатомных и двухатомных спиртов.

26-2. Сколько существует первичных спиртов состава C_4H_8O? Напишите их структурные формулы.

26-3. Сколько существует ароматических спиртов состава $C_8H_{10}O$? Напишите их структурные формулы.

26-4. Приведите примеры изомерных спиртов, отличающихся строением углеродного скелета.

26-5. Напишите структурные формулы всех вторичных спиртов состава $C_5H_{11}OH$.

26-6. Напишите структурные формулы всех двухатомных спиртов состава $C_4H_8(OH)_2$.

26-7. Напишите формулу простейшего третичного спирта с четырьмя первичными атомами углерода. Приведите формулу изомера этого соединения, не являющегося спиртом.

26-8. Приведите структурную формулу изомера пентанола-1, отличающегося от него и углеродным скелетом, и положением функциональной группы.

26-9. Какие соединения называют фенолами? Приведите формулы трех ближайших гомологов фенола.

26-10. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических соединений состава C_7H_8O. Определите, к какому классу органических соединений принадлежит каждый из изомеров.

26-11. Сколько существует фенолов, содержащих: а) две; б) три; в) четыре; г) пять гидроксильных групп? Приведите их структурные формулы.

26-12. Напишите структурные формулы всех изомерных дибромфенолов.

26-13. Сколько существует ближайших гомологов у этиленгликоля и глицерина? Напишите их структурные формулы.

26-14. Приведите структурную формулу простейшего двухатомного спирта с разветвленной углеродной цепью. Приведите для этого соединения формулы: а) четырех изомеров; б) двух ближайших гомологов.

26-15. Определите молекулярную формулу фенола, содержащего 13,11% кислорода по массе.

***26-16.** Определите молекулярную формулу предельного многоатомного спирта, содержащего 45,28% кислорода по массе.

26-17. Предложите два способа получения этанола из этана.

26-18. Какие одноатомные спирты можно получить из углеводородов состава C_4H_8?

26-19. Приведите по одному примеру предельных спиртов, которые: а) могут; б) не могут быть получены гидратацией алкенов.

26-20. Как из пропанола-1 получить пропанол-2?

26-21. Напишите общее уравнение реакции окисления алкенов водным раствором перманганата калия с образованием двухатомных спиртов.

26-22. Напишите уравнения пяти реакций, в результате которых образуется этанол. Укажите условия проведения реакций.

26-23. Предложите три принципиально разных способа получения бутанола-2. Можно ли эти же способы использовать для получения бутанола-1?

26-24. Напишите уравнения трех реакций, в результате которых образуется фенол. Укажите условия проведения реакций.

***26-25.** Приведите по одному примеру синтеза первичных, вторичных и третичных спиртов с использованием магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра).

***26-26.** Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны *все* продукты реакции без коэффициентов):

1) пропанол-1;

2) пропанол-1 + NaCl;

3) пропанол-1 + NaOH;

4) глицерин + ацетат натрия;

5) фенол + ацетон?

Напишите полные уравнения реакций.

***26-27.** Как синтезировать из метана 2,3-диметилбутандиол-2,3, используя любые неорганические соединения? Приведите уравнения химических реакций и укажите условия их протекания.

***26-28.** Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:

$$C^{-2} \longrightarrow C^{-3} \longrightarrow C^{-1} \longrightarrow C^{-1}.$$

В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомый атом углерода.

26-29. Напишите общую формулу спиртов, способных окисляться в альдегиды.

26-30. Как можно отличить этиловый спирт от глицерина? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Глава 26. Спирты и фенолы

26-31. Укажите основные отличия свойств спиртов и фенолов.

26-32. Напишите уравнения одного и того же выбранного вами спирта со следующими веществами: а) бромоводородной кислотой; б) натрием; в) концентрированной серной кислотой; г) оксидом меди (II); д) дихроматом калия в присутствии серной кислоты.

26-33. Почему фенолы проявляют в большей степени кислотные свойства, чем спирты? Какой реакцией это можно подтвердить?

26-34. В чем причина большей реакционной способности бензольного ядра у фенолов по сравнению с ароматическими углеводородами? Какой реакцией это можно подтвердить?

26-35. Расположите в порядке возрастания кислотности следующие вещества: фенол, сернистая кислота, метанол. Приведите уравнения химических реакций, подтверждающие правильность выбранной последовательности.

***26-36.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

$$C_7H_7OK \longrightarrow X \longrightarrow C_7H_6OBr_2.$$

Приведите структурные формулы исходных веществ и продуктов реакций.

26-37. В трех пробирках находятся три водных раствора: метанола, фенола, уксусной кислоты. Опишите, как можно определить, где какой раствор находится. Приведите уравнения реакций.

26-38. В трех пробирках находятся три вещества: метанол, фенол, гексан. Как, не проводя химических реакций, можно определить, где какое вещество находится?

26-39. В трех сосудах без надписей находятся пентан, 2-бромпентан и пентанол-3. С помощью каких химических реакций и по каким признакам можно различить эти три соединения? Напишите уравнения соответствующих реакций.

26-40. Какие пять веществ могут получиться при нагревании смеси этилового и пропилового спирта с концентрированной серной кислотой?

26-41. Приведите возможную структурную формулу вещества А $C_4H_{10}O$, которое при взаимодействии с бромоводородом превращается в соединение В состава C_4H_9Br. В реагирует со спиртовым раствором гидроксида калия и превращается в вещество С C_4H_8. С взаимодействует с водой в присутствии фосфорной кислоты с образованием соединения состава $C_4H_{10}O$. Продукты окисления А не дают реакции «серебряного зеркала». Напишите уравнения упомянутых реакций.

26-42. Приведите уравнения реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме:

альдегид ⟶ спирт ⟶ простой эфир.

Исходное соединение содержит 3 атома углерода.

26-43. Напишите уравнения реакций, которые позволят осуществить следующие превращения:

$$C_3H_8 \xrightarrow[t^\circ]{Br_2\ (1\ моль)} A \xrightarrow[H_2O]{5\%\ NaOH} B \xrightarrow{CuO,\ t^\circ} C \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} D.$$

Приведите структурные формулы соединений A — D.

26-44. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

изопропиловый спирт ⟶ X ⟶ 2,3-диметилбутан.

Определите неизвестное вещество X.

***26-45.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

пропиловый спирт ⟶ X ⟶ Y ⟶ фенол.

Определите неизвестные вещества X и Y.

***26-46.** Предложите схемы проведения следующих синтезов:

а) пропанол-1 ⟶ 2-бромпропан;

б) пропанол-1 ⟶ ацетон;

в) пропанол-1 ⟶ 1,3,5-триметилбензол.

Сколько стадий потребуется для каждого синтеза? Напишите уравнения необходимых реакций.

***26-47.** Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $C_6H_5OH + NaHCO_3$;

2) $CH_3—O—C_2H_5 + NaI$;

3) $C_6H_5ONa + CH_3COONa + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

***26-48.** Приведите одну из возможных структурных формул вещества A состава $C_9H_{10}O$, которое не реагирует с водным раствором гидроксида натрия, но взаимодействует с металлическим натрием с выделением водорода. Вещество A взаимодействует с бромной водой, превращаясь в соединение $C_9H_{10}Br_2O$, а с холодным водным раствором перманганата калия образует соединение $C_9H_{12}O_3$. Напишите уравнения реакций.

26-49. Соединение A — белое кристаллическое вещество, окрашивающее пламя в фиолетовый цвет, хорошо растворимое в воде.

При пропускании газа В через водный раствор вещества А происходит его помутнение, связанное с образованием малорастворимого в воде, но хорошо растворимого в щелочах вещества С, обладающего характерным запахом. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

26-50. При пропускании через прозрачный водный раствор соли А углекислого газа происходит помутнение раствора, поскольку образуется малорастворимое соединение В. При добавлении к соединению В бромной воды образуется белый осадок вещества С. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

***26-51.** Напишите уравнения реакций 4-метилфенола (*п*-крезола) со следующими веществами: а) натрием; б) гидроксидом натрия; в) бромной водой; г) разбавленной азотной кислотой; д) хлорангидридом уксусной кислоты.

26-52. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_4H_{10}O_2 \longrightarrow C_4H_8Cl_2 \longrightarrow C_4H_8 \longrightarrow C_4H_{10}O.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

***26-53.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_5H_{12}O \longrightarrow C_5H_{10} \longrightarrow C_5H_{12}O_2 \longrightarrow C_9H_{16}O_4.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

***26-54.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_7H_8O \longrightarrow C_7H_7ONa \longrightarrow C_8H_{10}O \longrightarrow C_8H_8Br_2O.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

26-55. Вычислите массу простого эфира, которая получится из 25 г метанола, если реакция дегидратации протекает с 80%-ным выходом.

26-56. Из 18,4 г этанола было получено 6,0 г простого эфира. Вычислите выход продукта в реакции дегидратации.

26-57. Вычислите массу фенола, которую можно получить из 1500 г 25%-ного раствора фенолята натрия. Каким веществом следует обработать имеющийся раствор?

26-58. Некоторое органическое вещество может вступать в реакцию этерификации, но не обладает явно выраженными кислотны-

ми свойствами, не взаимодействует с бромом при н. у. Установите возможную формулу этого вещества, если известно, что при сжигании его образуется 2,64 г оксида углерода (IV) и 1,44 г воды.

26-59. При дегидратации первичного предельного спирта образуется газообразный непредельный углеводород, объем которого в 4 раза меньше объема оксида углерода (IV), образующегося при сгорании такого же количества спирта. Определите спирт и его количество вещества, если полученный в результате дегидратации непредельный углеводород может полностью обесцветить 180 г 20%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде.

26-60. При дегидратации насыщенного одноатомного спирта и последующей обработке образовавшегося соединения избытком бромоводорода получено 65,4 г бромида с выходом 75% от теоретического. При взаимодействии того же количества спирта с натрием выделилось 8,96 л газа (н. у.). Определите, какой был взят спирт.

26-61. Соединение неизвестного строения, образующее при окислении альдегид, вступает в реакцию замещения с избытком бромоводородной кислоты с образованием 9,84 г продукта (выход 80% от теоретического), имеющего в парáх плотность по водороду 61,5. Определите строение этого соединения и его массу, вступившую в реакцию.

26-62. При полном окислении одноатомного спирта образуется кислота, для нейтрализации 10 г которой требуется 27 мл 20%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Установите формулу спирта, напишите структурные формулы всех его изомеров и укажите те из них, которые окисляются в кислоты.

26-63. При обработке первичного предельного одноатомного спирта натрием выделилось 6,72 л газа (н. у.). При дегидратации той же массы спирта образуется этиленовый углеводород массой 33,6 г. Установите молекулярную формулу спирта.

26-64. При межмолекулярной дегидратации 30 г одноатомного спирта неизвестного состава выделилось 3,6 г воды, причем выход реакции составил 80% от теоретического. Каково строение исходного спирта, если известно, что в его молекуле имеются две метиленовые группы?

26-65. При обработке некоторого количества вещества одноатомного спирта неизвестного состава натрием выделилось 2,24 л газа (н. у.), а при взаимодействии образовавшегося органического вещества с избытком бромистого алкила было получено 20,4 г симметричного кислородсодержащего соединения. Какая масса спирта была взята в реакцию и каково строение спирта?

26-66. При сжигании предельного одноатомного спирта объем выделившегося оксида углерода (IV) в 8 раз превосходит объем водорода, выделившегося при действии избытка натрия на то же количество спирта. Определите структуру спирта, если известно, что он имеет три метильные группы.

26-67. Для нейтрализации смеси фенола и уксусной кислоты потребовалось 23,4 мл 20%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,2 г/мл). При взаимодействии исходной смеси с бромной водой образовалось 16,55 г осадка. Каков состав исходной смеси (в граммах)?

26-68. Смесь фенола и ароматического углеводорода общей массой 14,7 г обработали бромной водой. При этом выпало 33,1 г осадка. Определите формулу углеводорода, если известно, что молярное отношение фенола к углеводороду равно 2 : 1. Напишите структурные формулы изомерных ароматических углеводородов.

26-69. В результате обработки 11,2 г этиленового углеводорода избытком водного раствора перманганата калия получили 18,0 г двухатомного спирта симметричного строения. Определите строение исходного углеводорода.

***26-70.** К 16,6 г смеси этилового и пропилового спиртов добавили избыток натрия. Выделившийся при этом водород смешали с 4,48 л аргона (н. у.) и получили смесь с плотностью по воздуху 0,818. Вычислите массовые доли спиртов в исходной смеси.

***26-71.** Пропен пропускали через 180 г 5%-ного раствора перманганата калия до тех пор, пока массовая доля перманганата в растворе не сравнялась с массовой долей образовавшегося органического вещества. Определите максимальную массу хлорангидрида уксусной кислоты, способного вступить в реакцию с упомянутым органическим веществом.

***26-72.** При пропускании газа, образующегося при сжигании 15,4 г смеси глицерина и этиленгликоля, через суспензию 50 г карбоната кальция в 1200 мл воды, последний полностью растворился. Определите объем газа (при температуре 20 °С и давлении 103 кПа), который выделится при реакции такого же количества смеси с металлическим натрием.

***26-73.** Газ, полученный с выходом 66,7% при действии концентрированной серной кислоты на 50 г насыщенного одноатомного спирта, полностью поглощен 1000 г 5%-ного раствора перманганата калия, при этом выпало 26,1 г осадка. Определите молекулярную формулу спирта.

***26-74.** При межмолекулярной дегидратации смеси двух одноатомных спиртов неизвестного строения выделилось 10,8 г воды и образовалось 36 г смеси трех органических соединений в равных

молярных количествах, принадлежащих к одному и тому же классу органических соединений (выход 100%). Каково строение исходных спиртов?

***26-75.** Для количественного дегидрирования 15,2 г смеси двух предельных одноатомных спиртов потребовалось 24 г оксида меди (II). На образовавшуюся смесь подействовали избытком аммиачного раствора оксида серебра и получили 86,4 г осадка. Определите структуры и количества веществ спиртов в исходной смеси.

***26-76.** При действии на 10,6 г многоатомного спирта хлороводорода, образующегося при взаимодействии 10 г хлорида натрия с избытком концентрированной серной кислоты, образуется монохлорпроизводное. Какой объем паров этанола следует добавить к 1 л паров этого монохлорпроизводного, чтобы плотность полученной газовой смеси была бы равна плотности оксида серы (IV) (при тех же условиях)?

***26-77.** Смесь непредельного спирта и гомолога фенола общей массой 2,82 г может прореагировать с 320 г 3%-ной бромной воды. Такая же смесь в реакции с избытком натрия выделяет 481 мл водорода при температуре 20 °С и нормальном атмосферном давлении. Определите молекулярные и структурные формулы веществ и их массовые доли в смеси.

***26-78.** При нитровании 10 г фенола 50%-ной азотной кислотой получено 17 г смеси нитросоединений, в которой массовая доля азота равна 17%. Определите выход тринитрофенола в % от теоретического.

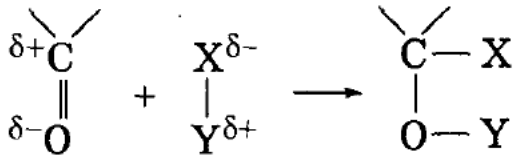
ГЛАВА 27

Альдегиды и кетоны

Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа >C=O, называют карбонильными соединениями. Их подразделяют на две большие группы — альдегиды и кетоны. Альдегиды содержат в молекуле карбонильную группу, связанную с атомом водорода: R—CH=O. Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами: R—CO—R′.

Общие способы получения карбонильных соединений — окисление спиртов (из первичных спиртов получают альдегиды, из вторичных — кетоны) и гидролиз дигалогенпроизводных углеводородов, содержащих два атома галогена при одном атоме углерода. Некоторые кетоны и уксусный альдегид можно получить по реакции Кучерова (гидратацией алкинов).

Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены присутствием в их молекуле активной карбонильной группы, в которой двойная связь смещена к более электроотрицательному атому кислорода. Для альдегидов и кетонов характерны реакции присоединения по двойной связи C=O, при этом скорость протекания реакций тем больше, чем больше положительный заряд на атоме углерода. Реакции присоединения протекают таким образом, что отрицательно заряженный фрагмент молекулы присоединяется к положительно заряженному атому углерода карбонильной группы, а положительно заряженный фрагмент — к атому кислорода:



В реакции присоединения к альдегидам и кетонам вступают H_2, HCN, $NaHSO_3$, H_2O, спирты. Присоединение водорода приводит к восстановлению карбонильных соединений до спиртов.

Кроме реакции присоединения для альдегидов характерны также реакции окисления до карбоновых кислот. Взаимодействие альдегидов с аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала») и с гидроксидом меди (II) — качественные реакции на *альдегиды*. Кетоны окисляются только под действием очень жестких окислителей с разрывом углеродного скелета и образованием смеси карбоновых кислот и CO_2.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 23], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 25], [Фримантл, т. 2, гл. 19.3], [Третьяков, § 91], [Еремина, 1998, § 24], [Потапов, гл. 11].

§ 27.1. Типовые задачи с решениями

Задача 27-1. Какой простейший альдегид имеет изомер?

Р е ш е н и е. Для альдегидов характерны только изомерия углеродного скелета и межклассовая изомерия с кетонами, непредельными спиртами и некоторыми другими классами соединений. Если учитывать только изомерию скелета, то простейший альдегид, имеющий изомерный ему альдегид, — это бутаналь: $CH_3CH_2CH_2—CH=O$. Изомером является альдегид с разветвленным скелетом 2-метилпропаналь: $(CH_3)_2CH—CH=O$.

Если же учитывать межклассовую изомерию, то простейшим альдегидом, имеющим изомер, будет ацетальдегид. Ему изомерна

окись этилена. Оба вещества описываются молекулярной формулой C_2H_4O:



ацетальдегид окись этилена

Такую же молекулярную формулу имеет виниловый спирт $CH_2{=}CH{-}OH$, однако это вещество неустойчиво и в момент образования изомеризуется в ацетальдегид.

О т в е т. Ацетальдегид CH_3CHO.

Задача 27-2. Вычислите массу ацетальдегида, полученного окислением этилена, если на реакцию затрачено 5,6 л кислорода (н. у.).

Р е ш е н и е. Реакция окисления этилена кислородом воздуха протекает в присутствии катализатора — хлорида палладия — по уравнению:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2} 2CH_3CH{=}O.$$

Количество вещества $\nu(O_2) = 5{,}6/22{,}4 = 0{,}25$ моль, $\nu(CH_3CHO) = 2 \cdot \nu(O_2) = 0{,}5$ моль, $m(CH_3CHO) = 0{,}5 \cdot 44 = 22$ г.

О т в е т. 22 г ацетальдегида.

Задача 27-3. При окислении 17,6 г неизвестного кислородсодержащего органического соединения образовалось 24,0 г одноосновной карбоновой кислоты, при взаимодействии которой с избытком гидрокарбоната натрия выделилось 8,96 л (н. у.) газа. Определите строение исходного соединения.

Р е ш е н и е. Реакция кислоты с гидрокарбонатом натрия протекает по уравнению:

$$\overset{0,4}{RCOOH} + NaHCO_3 \longrightarrow RCOONa + H_2O + \overset{0,4}{CO_2}\uparrow.$$

Количество вещества $\nu(CO_2) = 8{,}96/22{,}4 = 0{,}4$ моль, $\nu(RCOOH) = \nu(CO_2) = 0{,}4$ моль, $M(RCOOH) = 24{,}0/0{,}4 = 60$ г/моль, откуда $M(R) = 60 - M(COOH) = 60 - 45 = 15$ г/моль, R — CH_3, что соответствует уксусной кислоте, CH_3COOH.

Уксусную кислоту можно получить окислением этанола или ацетальдегида:

$$CH_3CH_2OH + 2[O] \longrightarrow CH_3COOH + H_2O,$$
$$CH_3CH{=}O + [O] \longrightarrow CH_3COOH.$$

Для получения 0,4 моль уксусной кислоты требуется в первом случае 0,4 моль этанола массой 0,4 · 46 = 18,4 г, а во втором случае — 0,4 моль ацетальдегида массой 0,4 · 44 = 17,6 г. Условию задачи соответствует вторая реакция.

Ответ. Ацетальдегид $CH_3CH{=}O$.

Задача 27-4. Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7% C, 6,3% H и 56,0% Cl (по массе). 6,35 г паров этого соединения занимают объем 1,12 л (н. у.). При гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из C, H, O, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт.

Решение. В объеме 1,12 л содержится 1,12/22,4 = 0,05 моль данного вещества. Его молярная масса равна 6,35/0,05 = 127 г/моль. В одном моле вещества содержится 127 · 0,56 = 71 г Cl (два моля), 127 · 0,377 = 48 г C (четыре моля) и 127 · 0,063 = 8 г H (восемь молей). Формула вещества — $C_4H_8Cl_2$.

Вторичные спирты образуются при восстановлении кетонов, следовательно, при гидролизе $C_4H_8Cl_2$ образуется кетон. Это означает, что два атома хлора находятся при одном атоме углерода в середине цепи. Искомое вещество — 2,2-дихлорбутан $CH_3{-}CH_2{-}CCl_2{-}CH_3$.

Уравнения реакций:

$$CH_3CH_2{-}CHCl_2{-}CH_3 + 2KOH \longrightarrow CH_3CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + 2KCl + H_2O$$

$$CH_3CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{t^\circ,\ Ni} CH_3CH_2{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3$$

Ответ. 2,2-дихлорбутан $CH_3{-}CH_2{-}CCl_2{-}CH_3$.

***Задача 27-5.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_4H_{10}O \longrightarrow C_4H_8O \longrightarrow C_5H_9ON \longrightarrow C_5H_{13}O_3N.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

Решение. Анализ такого рода схем проводят путем арифметического сравнения молекулярных формул. Например, если из молекулярной формулы третьего вещества вычесть формулу второго вещества, то получим:

$$C_5H_9ON{-}C_4H_8O = HCN,$$

т. е. вторая реакция — это присоединение HCN. Циановодородная кислота присоединяется к альдегидам и кетонам. Таким образом, C_4H_8O — карбонильное соединение; какое именно, на основании данных задачи однозначно установить нельзя. Поэтому можно выбрать любое карбонильное соединение, например бутаналь $CH_3CH_2CH_2CHO$. Уравнение второй реакции:

$$\underset{C_4H_8O}{CH_3CH_2CH_2-CH=O} + HCN \longrightarrow \underset{C_5H_9ON}{CH_3CH_2CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-OH}$$

Далее, в первой реакции происходит отщепление двух атомов водорода. Это соответствует окислению спиртов в карбонильные соединения. В данном случае окисляется бутанол-1:

$$\underset{C_4H_{10}O}{CH_3CH_2CH_2-CH_2OH} + CuO \xrightarrow{t^\circ} \underset{C_4H_8O}{CH_3CH_2CH_2-CH=O} + Cu + H_2O$$

Наконец, в последней реакции происходит присоединение H_4O_2, т. е. двух молекул воды. Это соответствует полному гидролизу цианидной группы с образованием соли аммония:

$$\underset{C_5H_9ON}{CH_3CH_2CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-OH} + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} \underset{C_5H_{13}O_3N}{CH_3CH_2CH_2-\underset{\displaystyle COONH_4}{\underset{|}{CH}}-OH}$$

О т в е т. Исходное вещество — бутанол-1, конечное вещество — аммонийная соль 2-гидроксипентановой кислоты.

§ 27.2. Задачи и упражнения

27-1. Какой простейший альдегид имеет изомер среди карбонильных соединений?

27-2. Напишите общую формулу гомологических рядов предельных альдегидов и кетонов. Назовите один класс соединений, изомерных альдегидам с тем же числом атомов углерода.

27-3. а) В чем заключается разница в электронном строении углерод-кислород в альдегидах и алкенах? б) В чем заключается разница в электронном строении связи углерод-кислород в альдегидах и спиртах?

27-4. Среди перечисленных ниже веществ выберите те, которые являются изомерами пентаналя: пентанон-2, метилэтилкетон,

пентанол-2, пентен-4-ол-1, циклопентанол, 2,2-диметилпропаналь, пентандиол-1,3.

27-5. Напишите структурные формулы всех карбонильных соединений состава C_4H_8O.

27-6. Определите строение альдегида с разветвленным углеродным скелетом, содержащего 22,2% кислорода по массе.

27-7. Приведите примеры альдегидов, которые: а) могут; б) не могут быть получены по реакции Кучерова из алкинов.

***27-8.** Какой простейший кетон не может быть получен по реакции Кучерова? Предложите способ его получения.

27-9. Предложите три способа получения ацетальдегида из этилена.

27-10. Предложите два способа получения ацетона из пропина.

27-11. Какие соединения можно получить при гидролизе всех дибромпроизводных пропана? Напишите уравнения реакций.

27-12. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{бутен-2} \longrightarrow X \longrightarrow \text{бутанон}.$$

Определите неизвестное вещество X.

27-13. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{пропен} \longrightarrow X \longrightarrow \text{ацетон}.$$

Определите неизвестное вещество X. Предложите два варианта решения.

27-14. Соединение состава $C_4H_8Cl_2$ с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди (II) превратилось в соединение состава $C_4H_8O_2$. Определите строение исходного соединения.

***27-15.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{пропаналь} \longrightarrow X \longrightarrow Y \longrightarrow \text{ацетон}.$$

Определите неизвестные вещества X и Y.

27-16. Какие два вещества вступили в реакцию, если при этом образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

а) CH_3CHO;

б) $CH_3CHO + Cu + H_2O$;

в) $CH_3CHO + KCl + H_2O$?

Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

*27-17. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow \text{диметилкетон} \longrightarrow D \longrightarrow A.$$

Разные буквы обозначают разные вещества, каждая стрелка обозначает одну реакцию.

*27-18. Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:

$$C^{-2} \longrightarrow C^{0} \longrightarrow C^{+2} \longrightarrow C^{+2}.$$

В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомый атом углерода.

27-19. Вычислите массу карбида кальция, содержащего 20% примесей, необходимую для двухстадийного синтеза ацетальдегида (выход продукта на каждом этапе равен 80%). Требуется получить 20 кг 20%-ного раствора ацетальдегида.

27-20. Какую массу метилэтилкетона можно получить трехстадийным синтезом из 740 г бутанола-1, если выход продуктов на каждой стадии составляет 50%? Напишите схему синтеза.

27-21. Какая масса 1-бромпропана потребуется для получения путем ряда превращений 29 г ацетона, если все реакции протекают со 100%-ным выходом?

27-22. Укажите два основных отличия химических свойств альдегидов и кетонов.

27-23. Приведите примеры реакций присоединения, характерных для альдегидов.

27-24. С помощью какой реакции можно отличить ацетон от изомерного ему карбонильного соединения?

27-25. Определите строение соединения состава C_4H_8O, если известно, что оно при каталитическом восстановлении образует вторичный бутиловый спирт.

27-26. Напишите уравнение реакции присоединения гидросульфита натрия к формальдегиду.

27-27. Напишите уравнение реакции присоединения воды к трихлоруксусному альдегиду. Объясните, почему продукт обладает большей устойчивостью, чем гидрат формальдегида.

27-28. Расположите приведенные ниже карбонильные соединения в ряд по убыванию активности в реакциях присоединения:

$$CH_3—CHO,\ CH_3—CO—CH_3,\ CCl_3—CHO.$$

Ответ мотивируйте с помощью электронных представлений. Напишите уравнения трех реакций присоединения с наиболее активным веществом.

27-29. Какие вещества образуются при действии хлорида фосфора (V) на следующие соединения: а) пропаналь; б) бутанон; в) бензофенон (дифенилкетон)?

27-30. Напишите уравнение реакции: а) ацетальдегида; б) формальдегида с избытком аммиачного раствора оксида серебра.

27-31. Бесцветный газ А, немного легче воздуха, почти не имеющий запаха, при окислении кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди превращается в соединение В. При пропускании паров вещества В вместе с водородом над нагретым никелевым катализатором образуется соединение С, обладающее наркотическим действием. Взаимодействуя с гидроксидом меди (II), соединение В окисляется до вещества D, водный раствор которого имеет кислую реакцию. Приведите формулы веществ А, В, С, D. Напишите уравнения реакций.

27-32. Вещество А вступает в реакцию «серебряного зеркала». Окислением А получают соединение В, которое вступает в реакцию с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты; при этом образуется С — вещество, обладающее приятным запахом. При сгорании вещества С образуется углекислого газа в 1,5 раза больше, чем при сгорании вещества В. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

27-33. Вещество состава $C_5H_{10}O$ не реагирует со свежеосажденным гидроксидом меди (II) в присутствии NaOH. При частичном восстановлении водородом в присутствии катализаторов гидрирования оно превращается во вторичный спирт симметричного строения, а при полном восстановлении — в *н*-пентан. Определите строение исходного соединения и назовите его по систематической номенклатуре.

27-34. Приведите одну из возможных структурных формул вещества А C_4H_6O, которое дает реакцию «серебряного зеркала», обесцвечивает бромную воду и холодный раствор перманганата калия. При взаимодействии с водородом в присутствии никелевого катализатора А превращается в соединение состава $C_4H_{10}O$. Напишите уравнения реакций.

27-35. В трех запаянных ампулах находятся три разных газа: бутан, пропен, формальдегид. Опишите, как можно определить, где какой газ находится. Приведите необходимые уравнения реакций.

27-36. В трех пронумерованных сосудах без надписей находятся ацетальдегид, гексин-1 и толуол. С помощью какого одного реак-

тива и по каким признакам можно различить эти три соединения? Напишите уравнения соответствующих реакций.

27-37. В трех пробирках находятся ацетальдегид, гексен-1 и толуол. Какой реактив дает одинаковую качественную реакцию с каждым из перечисленных соединений? Напишите уравнения соответствующих реакций.

27-38. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений для любого выбранного вами значения n:

$$C_nH_{2n} \longrightarrow C_nH_{2n+2}O \longrightarrow C_nH_{2n}O \longrightarrow C_nH_{2n}O_2.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

***27-39.** Предложите способ получения 2-метилпропанола-1 из соответствующего карбонильного соединения при помощи реактива Гриньяра.

27-40. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:

$$CaC_2 \xrightarrow{H_2O} A \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O} Б \xrightarrow[NH_3]{Ag_2O} В \xrightarrow{HCl} Г \xrightarrow[H^+]{C_2H_5OH} Д.$$

***27-41.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_2H_6 \xrightarrow[свет]{Cl_2} A \xrightarrow[эфир]{Mg} B \xrightarrow[H^+]{CH_2O} C \xrightarrow[t^\circ]{CuO} D \xrightarrow{Ag(NH_3)_2OH} E \xrightarrow{HCl} F \xrightarrow[свет]{Cl_2} G \xrightarrow{NH_3(изб)} H.$$

Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

27-42. Предложите схемы получения из ацетальдегида следующих веществ: а) метана; б) этилацетата; в) бутана; г) ацетилена. Постарайтесь использовать минимальное число стадий.

***27-43.** Предложите схему получения мезитилена (1,3,5-триметилбензола) из ацетона в три стадии. Напишите уравнения необходимых реакций и укажите условия их проведения.

***27-44.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_5H_8 \longrightarrow C_5H_{10}O \longrightarrow C_5H_8O \longrightarrow C_5H_9O_4SNa.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

27-45. При окислении 0,5 г технического ацетальдегида избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 2,16 г серебра. Вычислите массовую долю ацетальдегида в техническом препарате.

27-46. К смеси ацетальдегида и пропионового альдегида общей массой 1,46 г добавили избыток аммиачного раствора оксида серебра и получили осадок массой 6,48 г. Определите массовые доли веществ в смеси.

27-47. Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (в пересчете на н. у.). Определите массовые доли альдегидов в смеси.

27-48. К 1,17 г смеси пропанола-1 и неизвестного альдегида добавили аммиачный раствор 5,80 г оксида серебра и слегка нагрели. Выпавший при этом осадок отфильтровали, а непрореагировавший оксид серебра перевели в хлорид серебра, масса которого оказалась равной 2,87 г. Определите строение взятого альдегида, если молярное отношение альдегида к спирту в исходной смеси равно 3:1.

27-49. При взаимодействии 12,5 г смеси соединений, образующейся при каталитическом окислении метилового спирта и не содержащей CO_2, с избытком аммиачного раствора оксида серебра выделилось 43,2 г осадка, а при обработке такого же количества той же смеси избытком карбоната бария выделилось 1,12 л газа (н. у.). Рассчитайте, сколько процентов метилового спирта осталось в смеси, полученной при его окислении.

***27-50.** Смесь формальдегида и водорода с плотностью по водороду 4,5 пропустили над никелевым катализатором, после чего плотность по водороду охлажденной до 0 °С смеси стала равной 3. Рассчитайте выход продукта реакции.

***27-51.** При окислении одного моля неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовалось 46,0 г K_2CO_3, 66,7 г $KHCO_3$, 116,0 г MnO_2 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества кислым раствором перманганата калия.

***27-52.** Неизвестный альдегид массой 6,36 г нагрели со смесью, полученной при действии щелочи на 22,4 г сульфата меди (II). Образовавшийся осадок отфильтровали и выдержали при 150 °С до постоянной массы, которая составила 10,24 г. Определите возможную структурную формулу альдегида.

27-53. При окислении предельного одноатомного спирта А получили 32,5 г смеси, состоящей из исходного спирта, альдегида и монокарбоновой кислоты (их мольные отношения 1 : 2 : 3). К этой сме-

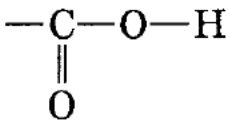
си веществ добавили избыток водного раствора гидрокарбоната натрия. При этом выделилось 3,36 л газа (н. у.). Определите качественный и количественный состав смеси, полученной в результате окисления спирта А.

*27-54. Раствор формальдегида в смеси уксусной и муравьиной кислот массой 1,82 г может полностью прореагировать с 18,9 мл 6,0%-ного раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,06 г/мл), а полученный при этом раствор выделяет при нагревании с избытком водно-аммиачного раствора оксида серебра 8,64 г осадка. Установите молярные доли компонентов в исходной смеси.

ГЛАВА 28

Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновыми кислотами называют соединения, содержащие карбоксильную группу



Карбоксильная группа —COOH формально представляет собой сочетание карбонильной —CO— и гидроксильной —OH групп, которые взаимно влияют друг на друга. В группе —CO— атом углерода несет частичный положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода в группе —OH. При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается и связь O—H ослабевает. В свою очередь, группа —OH «гасит» положительный заряд на группе —CO—, которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений.

Атом углерода в группе —COOH находится в высокой степени окисления +3 (кроме муравьиной кислоты HCOOH), поэтому многие способы получения карбоновых кислот основаны на окислении различных классов органических соединений: алкенов, алкинов, первичных спиртов, альдегидов, гомологов бензола. Другие способы получения основаны на гидролизе соединений, в которых атом углерода уже имеет степень окисления +3: нитрилов RCN и тригалогенпроизводных углеводородов $RHal_3$.

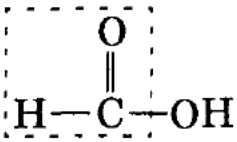
Карбоновые кислоты — более сильные кислоты, чем спирты. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:

$$RCOOH \rightleftharpoons RCOO^- + H^+.$$

Для них характерны обычные свойства неорганических кислот. Все карбоновые кислоты — слабые по сравнению с сильными неорганическими кислотами.

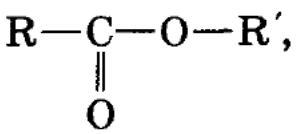
Сила кислот во многом определяется характером радикала, связанного с группой —COOH. Электроноакцепторные радикалы (такие, как CCl_3), оттягивающие электронную плотность от карбоксильной группы, увеличивают силу кислоты. Напротив, электронодонорные радикалы (такие, как CH_3), увеличивающие электронную плотность на карбоксильной группе, уменьшают силу кислоты. Муравьиная кислота HCOOH — наименее слабая из предельных карбоновых кислот.

Муравьиной кислоте, в отличие от ее гомологов, присущи некоторые *специфические свойства*, связанные с наличием в ее молекуле альдегидной группы:



Так, муравьиная кислота вступает в реакцию «серебряного зеркала», окисляясь до CO_2 (точнее, до $(NH_4)_2CO_3$).

Важное свойство карбоновых кислот связано с превращением их карбоксильной группы —COOH в разнообразные функциональные производные, содержащие группу —COX, где X — атом галогена (в галогенангидридах) или группы $-NH_2$ (в амидах), —OR (в сложных эфирах), —OCOR (в ангидридах). Из всех функциональных производных карбоновых кислот наибольшее прикладное значение имеют сложные эфиры. Общая формула сложных эфиров

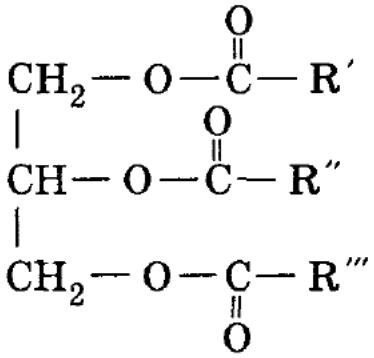


где R и R′ — углеводородные радикалы (в сложных эфирах муравьиной кислоты R — атом водорода). Сложные эфиры образуются из спиртов при действии на них карбоновых кислот (или их производных — ангидридов и хлорангидридов). Главное химическое свойство сложных эфиров — способность к гидролизу. Гидролиз в кислой среде является обратимым:

$$RCOOR' + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + R'OH.$$

В щелочной среде образующаяся кислота превращается в соль и гидролиз становится необратимым.

Особое значение имеют жиры, которые представляют собой природные сложные эфиры трехатомного спирта глицерина. Общая формула жиров:



Углеводородные радикалы R′, R″, R‴ могут быть как предельными, так и непредельными, однако в любом случае они содержат нечетное число атомов углерода.

Биологическая роль жиров состоит в том, что они являются одним из основных источников энергии живых организмов. Эта энергия выделяется при окислении жиров.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 24], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 26, 27], [Фримантл, т. 2, с. 474—486], [Третьяков, § 92], [Еремина, 1998, § 25], [Потапов, гл. 12].

§ 28.1. Типовые задачи с решениями

Задача 28-1. Образец предельной одноосновной органической кислоты массой 3,7 г нейтрализовали водным раствором гидрокарбоната натрия. При пропускании выделившегося газа через известковую воду было получено 5,0 г осадка. Какая кислота была взята?

Р е ш е н и е. Запишем уравнение реакции нейтрализации:

$$RCOOH + NaHCO_3 = RCOONa + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Количество вещества выделившегося углекислого газа можно определить по реакции с известковой водой:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

$\nu(CaCO_3) = m/M = 5/100 = 0{,}05$ моль, $\nu(CO_2) = \nu(CaCO_3) = 0{,}05$ моль.

Согласно уравнению нейтрализации количество вещества кислоты равно количеству вещества углекислого газа: $\nu(RCOOH) = \nu(CO_2) = 0{,}05$ моль. Молярная масса кислоты равна: $M(RCOOH) = m/\nu = 3{,}7/0{,}05 = 74$ г/моль, откуда следует, что $M(R) = 74 - M(COOH) = 74 - 45 = 29$ г/моль, что соответствует радикалу C_2H_5. Искомая кислота — пропионовая C_2H_5COOH.

О т в е т. C_2H_5COOH.

Задача 28-2. Напишите структурные формулы шести органических соединений состава $C_4H_8O_2$.

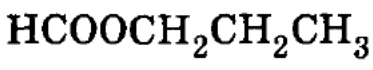
Р е ш е н и е. Формула $C_4H_8O_2$ относится к ряду $C_nH_{2n}O_2$, который описывает карбоновые кислоты и сложные эфиры. В состав молекул карбоновых кислот, имеющих формулу $C_4H_8O_2$, входят карбоксильная группа —COOH и углеводородный радикал состава C_3H_7. Поскольку существует два радикала C_3H_7 (пропил и изопропил), то кислот состава $C_4H_8O_2$ две:



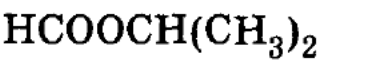
$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ — масляная (бутановая) кислота

$CH_3—CH(CH_3)—COOH$ — изомасляная (2-метилпропановая) кислота

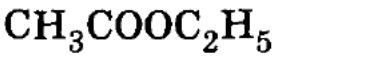
Сложные эфиры состава $C_4H_8O_2$ имеют вид: $RCOOR'$, где R и R′ — два углеводородных радикала с суммарной формулой C_3H_8 (R′ не может быть атомом водорода, так как иначе получилась бы карбоновая кислота, а не сложный эфир). Существует четыре сложных эфира такого вида:



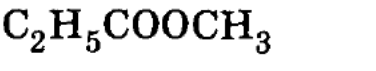
$HCOOCH_2CH_2CH_3$ — пропилформиат



$HCOOCH(CH_3)_2$ — изопропилформиат



$CH_3COOC_2H_5$ — этилацетат



$C_2H_5COOCH_3$ — метилпропионат

Всего существует более 70 соединений состава $C_4H_8O_2$, которые принадлежат к самым разным классам органических соединений, например циклические двухатомные спирты, альдегидо- и кетоноспирты и т. д.

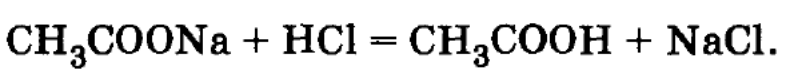
О т в е т. Две кислоты и четыре сложных эфира.

Задача 28-3. Каким образом можно осуществить реакции:

ацетат натрия ⟶ уксусная кислота ⟶ хлоруксусная кислота?

Напишите уравнения реакций.

Р е ш е н и е. Уксусная кислота — слабая, поэтому сильные кислоты вытесняют ее из ацетатов:



$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl.$$

Уксусная кислота на свету реагирует с хлором:



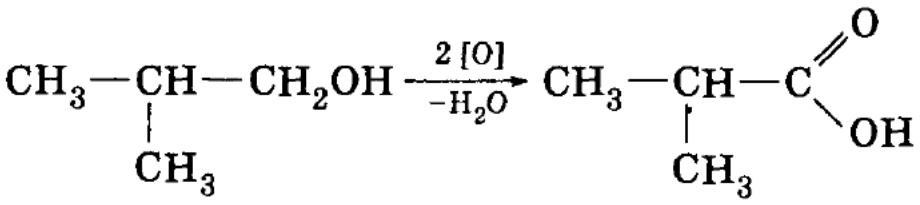
$$CH_3COOH + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCOOH + HCl\uparrow.$$

Задача 28-4. При окислении (без разрыва С—С связи) предельного одноатомного спирта получена кислота с выходом 80%. При действии на эту кислоту избытка цинка выделилось 4,48 л водорода (н. у.). Какая кислота была получена и каково ее количество вещества? Сколько граммов и какого спирта потребовалось, если известно, что при дегидратации спирта образуется 2-метилпропен?

Р е ш е н и е. Запишем уравнения и схемы реакций:

$$RCH_2OH + 2[O] \longrightarrow RCOOH + H_2O,$$
$$2RCOOH + Zn \longrightarrow (RCOO)_2Zn + H_2\uparrow,$$
$$RCH_2OH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2O.$$

2-Метилпропен может быть получен при дегидратации 2-метилпропанола-1 (первичного спирта) или 2-метилпропанола-2 (третичного спирта). Так как по условию спирт окислен в кислоту без разрыва С—С связи, то был взят первичный спирт — 2-метилпропанол-1, при окислении которого образовалась 2-метилпропановая (изомасляная) кислота:



По уравнению растворения цинка в кислоте для получения 4,48 л водорода (0,2 моль) необходимо 0,4 моль изомасляной кислоты массой $0{,}4 \cdot 88 = 35{,}2$ г. Чтобы получить такое количество кислоты с выходом 80%, необходимо взять $0{,}4/0{,}8 = 0{,}5$ моль 2-метилпропанола-1 массой $0{,}5 \cdot 74 = 37$ г.

О т в е т. 35,2 г изомасляной кислоты; 37 г 2-метилпропанола-1.

Задача 28-5. Раствор формальдегида в смеси уксусной и муравьиной кислот общей массой 2,33 г может полностью прореагировать с 18,7 мл 8,4%-ного раствора гидроксида калия (плотность раствора 1,07 г/мл), а полученный при этом раствор выделяет при нагревании с избытком водно-аммиачного раствора нитрата серебра 9,72 г осадка. Установите мольные доли компонентов в исходной смеси.

Р е ш е н и е. Запишем уравнения и схемы реакций:

$$HCOOH + KOH = HCOOK + H_2O,$$
$$CH_3COOH + KOH = CH_3COOK + H_2O,$$
$$HCOOK + Ag_2O \longrightarrow 2Ag\downarrow + KHCO_3,$$
$$H_2CO + 2Ag_2O \longrightarrow 4Ag\downarrow + CO_2 + H_2O.$$

(Обратите внимание на то, что формальдегид дает две реакции «серебряного зеркала» подряд, так как образующаяся при первоначальном окислении муравьиная кислота также дает реакцию «серебряного зеркала».)

Пусть $\nu(HCOOH) = x$, $\nu(CH_3COOH) = y$, $\nu(H_2CO) = z$ моль. Из реакций с KOH следует: $\nu(KOH) = x + y = 18{,}7 \cdot 1{,}07 \cdot 0{,}084/56 = 0{,}03$ моль. Из реакций с Ag_2O следует: $\nu(Ag_2O) = 2x + 4z = 9{,}72/108 = 0{,}09$ моль. Масса смеси: $46x + 60y + 30z = 2{,}33$ г.

Решение системы трех уравнений дает: $x = 0{,}005$, $y = 0{,}025$, $z = 0{,}02$ моль.

Ответ. Мольные доли: 10% $HCOOH$, 50% CH_3COOH, 40% H_2CO.

Задача 28-6. Имеется 148 г смеси двух органических соединений одинакового состава $C_3H_6O_2$. Определите строение этих соединений и их массовые доли в смеси, если известно, что одно из них при взаимодействии с избытком гидрокарбоната натрия выделяет 22,4 л (н. у.) оксида углерода (IV), а другое не реагирует с карбонатом натрия и аммиачным раствором оксида серебра, но при нагревании с водным раствором гидроксида натрия образует спирт и соль кислоты.

Решение. Известно, что оксид углерода (IV) выделяется при взаимодействии гидрокарбоната натрия с кислотой. Кислота состава $C_3H_6O_2$ может быть только одна — пропионовая CH_3CH_2COOH.

$$C_2H_5COOH + NaHCO_3 \longrightarrow C_2H_5COONa + CO_2\uparrow + H_2O.$$

По условию выделилось 22,4 л CO_2, что составляет 1 моль, значит, кислоты в смеси также было 1 моль. Молярная масса исходных органических соединений равна: $M(C_3H_6O_2) = 74$ г/моль, следовательно, 148 г составляют 2 моль.

Второе соединение при гидролизе образует спирт и соль кислоты, значит, это — сложный эфир:

$$RCOOR' + NaOH \longrightarrow RCOONa + R'OH.$$

Составу $C_3H_6O_2$ отвечают два сложных эфира: этилформиат $HCOOC_2H_5$ и метилацетат CH_3COOCH_3. Эфиры муравьиной кислоты реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому первый эфир не удовлетворяет условию задачи. Следовательно, второе вещество в смеси — метилацетат.

Поскольку в смеси было по одному молю соединений с одинаковой молярной массой, то их массовые доли равны и составляют 50%.

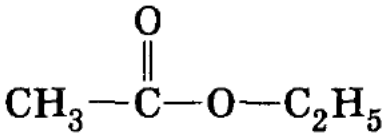
Ответ. 50% CH_3CH_2COOH, 50% CH_3COOCH_3.

Задача 28-7. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При гидролизе этого эфира образуются два соединения, при сгорании равных количеств которых образуются одинаковые объемы углекислого газа (при одинаковых условиях). Приведите структурную формулу этого эфира.

Решение. Общая формула сложных эфиров, образованных предельными спиртами и кислотами, — $C_nH_{2n}O_2$. Значение n можно определить из плотности по водороду:

$$M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 44 \cdot 2 = 88 \text{ г/моль},$$

откуда $n = 4$, т. е. эфир содержит четыре атома углерода. Поскольку при сгорании спирта и кислоты, образующихся при гидролизе эфира, выделяются равные объемы углекислого газа, то кислота и спирт содержат одинаковое число атомов углерода, по два. Таким образом, искомый эфир образован уксусной кислотой и этанолом и называется этилацетат:



Ответ. Этилацетат $CH_3COOC_2H_5$.

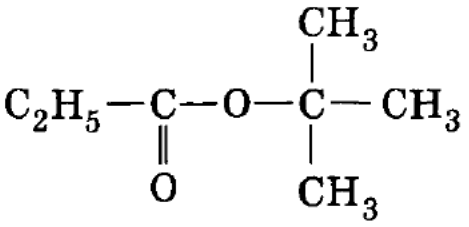
Задача 28-8. При гидролизе сложного эфира, молярная масса которого равна 130 г/моль, образуются кислота А и спирт Б. Определите строение эфира, если известно, что серебряная соль кислоты содержит 59,66% серебра по массе. Спирт Б не окисляется дихроматом натрия и легко реагирует с хлороводородной кислотой с образованием алкилхлорида.

Решение. Сложные эфиры имеют общую формулу $RCOOR'$. Известно, что серебряная соль кислоты $RCOOAg$ содержит 59,66% серебра, следовательно, молярная масса соли равна: $M(RCOOAg) = M(Ag)/0{,}5966 = 181$ г/моль, откуда $M(R) = 181 - (12 + 2 \cdot 16 + 108) = 29$ г/моль. Этот радикал — этил C_2H_5, а сложный эфир был образован пропионовой кислотой: C_2H_5COOR'.

Молярная масса второго радикала равна: $M(R') = M(C_2H_5COOR') - M(C_2H_5COO) = 130 - 73 = 57$ г/моль. Этот радикал имеет молекулярную формулу C_4H_9. По условию спирт C_4H_9OH не окисляется

$Na_2Cr_2O_7$ и легко реагирует с HCl, следовательно, этот спирт — третичный $(CH_3)_3COH$.

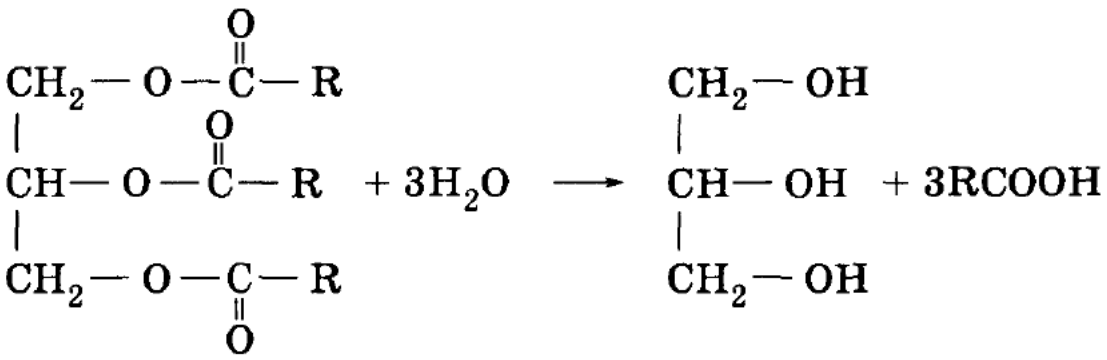
Таким образом, искомый эфир образован пропионовой кислотой и *трет*-бутанолом и называется *трет*-бутилпропионат:



О т в е т. *Трет*-бутилпропионат.

Задача 28-9. При гидролизе 356 г жира, образованного одной карбоновой кислотой, образовалось 36,8 г глицерина. Установите структурную формулу жира.

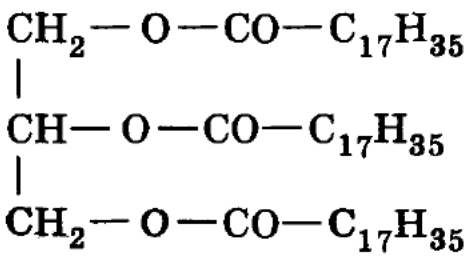
Р е ш е н и е. Запишем уравнение гидролиза:



Найдем количество вещества глицерина: ν(глиц) = m/M = = 36,8/92 = 0,4 моль. Количество вещества жира равно количеству глицерина. Зная массу жира, можно найти его молярную массу: M(жира) = m/ν = 356/0,4 = 890 г/моль.

$$890 = 2M(CH_2OCO) + M(CHOCO) + 3M(R) = 173 + 3M(R),$$

откуда можно найти молярную массу радикала, входящего в состав кислоты: $M(R) = (890 - 173)/3 = 239$ г/моль. Методом перебора числа атомов углерода нетрудно установить, что такую молярную массу имеет радикал $C_{17}H_{35}$, который соответствует стеариновой кислоте. Исходный жир имеет структуру:



О т в е т. Тристеарат глицерина.

§ 28.2. Задачи и упражнения

28-1. Напишите общие формулы гомологических рядов предельных карбоновых кислот и сложных эфиров.

28-2. Напишите структурные формулы всех карбоновых кислот состава $C_4H_8O_2$.

28-3. Какая простейшая карбоновая кислота имеет изомеры?

28-4. Приведите формулу органической кислоты, у которой число атомов водорода равно ее основности.

28-5. Напишите одну из возможных структурных формул ароматической кислоты, молекула которой содержит 10 атомов водорода.

28-6. Среди перечисленных ниже веществ выберите те, которые являются изомерами масляной (бутановой) кислоты: 2-метилпропаналь, метилформиат, этилацетат, 3-гидроксибутаналь, 2-метилпропановая кислота, циклобутанол.

28-7. Напишите структурную формулу простейшей одноосновной карбоновой кислоты, которая может существовать в виде двух оптических изомеров. Назовите это соединение.

28-8. Напишите структурные формулы всех предельных монокарбоновых кислот состава $C_7H_{14}O_2$, содержащих в главной цепи шесть атомов углерода.

28-9. Напишите структурные формулы всех предельных дикарбоновых кислот состава $C_5H_8O_4$.

28-10. Напишите структурную формулу первого члена ряда непредельных двухосновных кислот. Напишите общую формулу этого гомологического ряда.

28-11. Определите молекулярную формулу предельной карбоновой кислоты, содержащей 9,8% водорода по массе.

28-12. Приведите не менее трех химических реакций, в результате которых может быть получена уксусная кислота. Укажите необходимые условия протекания реакций.

28-13. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_2H_2 \longrightarrow X \longrightarrow CH_3COOH.$$

Определите неизвестное вещество X.

28-14. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_2H_5Cl \longrightarrow X \longrightarrow CH_3COOH.$$

Определите неизвестное вещество X. Предложите два варианта решения.

28-15. При окислении каких первичных спиртов можно получить следующие кислоты: а) изомасляную; б) 2,3-диметилбутановую? Напишите схемы и уравнения реакций.

28-16. Какие кислоты можно получить при действии энергичных окислителей (например, хромовой смеси) на все изомерные алкены состава C_4H_8? Напишите схемы реакций.

28-17. Напишите уравнения реакций получения пропионовой кислоты: а) окислением первичного спирта; б) окислением альдегида; в) из алкилгалогенида; г) гидролизом сложного эфира; д) гидролизом ангидрида кислоты.

***28-18.** Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:

$$C^0 \longrightarrow C^{+2} \longrightarrow C^{+2} \longrightarrow C^{+3}.$$

В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомый атом углерода.

28-19. Какие два вещества вступили в реакцию, если при этом образовались следующие вещества (указаны *все* продукты реакции без коэффициентов):

а) $CH_3COOH + H_2O$;

б) $C_2H_5COOH + HCl$;

в) C_2H_5COOH;

г) $C_2H_5COOH + NH_4Cl$?

Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

***28-20.** Как можно получить пропионовую кислоту из бромэтана?

***28-21.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$CH_2{=}CH{-}COOH \longrightarrow X \longrightarrow HOOC{-}CH_2{-}COOH.$$

Определите неизвестное вещество X.

***28-22.** Укажите, как с помощью трехстадийного синтеза можно получить 2-гидроксипропионовую (молочную) кислоту по следующей схеме:

$$\text{этанол} \longrightarrow X_1 \longrightarrow X_2 \longrightarrow \text{молочная кислота}.$$

Напишите уравнения реакций, назовите промежуточные соединения.

***28-23.** Укажите, как с помощью трехстадийного синтеза можно получить 2-гидроксипропионовую (молочную) кислоту по следующей схеме:

$$CCl_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow X_1 \longrightarrow X_2 \longrightarrow HOOC{-}CH_2{-}CH_2OH.$$

Определите промежуточные соединения и напишите уравнения реакций.

***28-24.** Укажите, как с помощью трехстадийного синтеза можно получить 3-гидроксипропионовую кислоту по следующей схеме:

пропионовая кислота $\longrightarrow X_1 \longrightarrow X_2 \longrightarrow$ 3-гидроксипропионовая кислота.

Напишите уравнения реакций, определите промежуточные соединения.

28-25. Какой объем 70%-ной уксусной кислоты (плотность 1,07 г/мл) можно получить при окислении этанола массой 92 г?

28-26. Какой объем бутана (н. у.) теоретически необходим для получения 30 кг уксусной кислоты?

***28-27.** При взаимодействии ацетальдегида с сернокислым раствором дихромата калия образовался раствор, в котором массовая доля уксусной кислоты равна 6,0%. Вычислите массовые доли остальных продуктов реакции в полученном растворе.

28-28. Какая масса ароматического углеводорода состава C_8H_{10} потребуется для получения из него (при действии водного раствора перманганата калия и последующем подкислении) 9,76 г вещества состава $C_7H_6O_2$, если окисление протекает с выходом 80%? Определите строение исходного ароматического углеводорода и продукта его окисления. Напишите уравнение реакции.

28-29. Для получения хлоруксусной кислоты было взято 75 г уксусной кислоты. Какая масса насыщенного раствора гидроксида кальция потребуется для нейтрализации продуктов реакции, прошедшей на 100%? Растворимость гидроксида кальция равна 0,165 г на 100 г воды.

28-30. Приведите пример органического соединения, которое может реагировать с магнием, гидроксидом магния, этанолом и хлором. Напишите уравнения реакций.

28-31. Расположите в ряд по увеличению кислотности следующие вещества: угольная кислота, уксусная кислота, хлоруксусная кислота, фенол. Обоснуйте ваш выбор.

28-32. Расположите в ряд по увеличению кислотности следующие соединения: а) CH_3COOH, $HCOOH$; б) CCl_3COOH, $Cl_2CHCOOH$, $ClCH_2COOH$; в) CH_3COOH, $BrCH_2COOH$, $ClCH_2COOH$.

28-33. Как можно доказать присутствие муравьиной кислоты в уксусной кислоте?

28-34. Как отличить раствор уксусной кислоты от: а) раствора этанола; б) соляной кислоты?

28-35. Какие вещества из перечисленных ниже могут вступать попарно в реакции? Напишите уравнения реакций и укажите усло-

вия, в которых они протекают. Метанол, уксусная кислота, гидроксид натрия, соляная кислота.

28-36. Кислородсодержащее соединение А имеет кислую реакцию водного раствора; оно реагирует со спиртами с образованием нерастворимых в воде жидкостей и обесцвечивает бромную воду. Приведите простейшую формулу, отвечающую соединению А, и уравнения всех реакций.

28-37. При окислении углеводорода А образуется соединение В в количестве вдвое большем, чем вещество А. При взаимодействии В с гидрокарбонатом натрия образуются вещество С и газ D. Приведите возможные формулы веществ А — D. Напишите уравнения всех реакций, о которых идет речь в задании.

28-38. Соединение А, широко используемое в быту, — белое твердое вещество, окрашивающее пламя в желтый цвет, мало растворимо в воде. При обработке водного раствора вещества А соляной кислотой выпадает осадок В, а при обработке такого же раствора А раствором бромида кальция образуется осадок С. Приведите формулы А, В, С и напишите уравнения реакций.

28-39. В трех пробирках находятся три водных раствора: уксусной кислоты, этанола и соляной кислоты. Опишите, как можно определить, где какой раствор находится. Приведите уравнения реакций.

***28-40.** Легко полимеризующееся вещество А состава $C_3H_4O_2$ в реакции с гидроксидом бария образует соединение состава $C_6H_6BaO_4$, с бромоводородом — $C_3H_5BrO_2$, с этанолом в кислой среде — $C_5H_8O_2$. Напишите структурную формулу вещества А и уравнения реакций.

***28-41.** Соединение А $C_7H_6O_3$ с избытком гидроксида натрия или гидрокарбоната натрия образует соответственно продукты состава $C_7H_4Na_2O_3$ и $C_7H_5NaO_3$. В реакции с метанолом в присутствии серной кислоты А превращается в соединение состава $C_8H_8O_3$. Приведите возможные структуры А и напишите уравнения реакций.

***28-42.** Приведите одну из возможных структур соединения А состава $C_4H_4O_4$, которое взаимодействует с этанолом в присутствии серной кислоты с образованием соединения состава $C_8H_{12}O_4$. При взаимодействии А с раствором брома в тетрахлорметане образуется вещество $C_4H_4Br_2O_4$. При окислении водным раствором перманганата калия вещество А превращается в соединение состава $C_4H_6O_6$. Напишите уравнения упомянутых реакций.

28-43. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow[\text{свет}]{3Cl_2} A \xrightarrow{H_2O} Б \xrightarrow[H^+]{CH_3OH} В \xrightarrow{KOH} Г.$$

***28-44.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O,\ H^+} A \xrightarrow{H_2,\ Ni} B \xrightarrow{HBr} C \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} D \xrightarrow[H^+]{CO_2} E \xrightarrow{NH_3} F \xrightarrow{HCl} E \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} G.$$

Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

***28-45.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_3H_8 \xrightarrow[\text{свет}]{Br_2} A \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} B \xrightarrow[H^+]{CH_2O} C \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} D \xrightarrow{PCl_5} E \xrightarrow[\text{пиридин}]{C_2H_5OH} F \xrightarrow{NaOH} G \xrightarrow{CH_3I} H.$$

Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

***28-46.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$CH_2Br{-}CH_2Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{2KOH} A \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O} Б \xrightarrow[KCN]{HCN} В \xrightarrow[H^+]{2H_2O} Г \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4} Д \xrightarrow{HBr} Е.$$

Назовите неизвестные вещества А — Е и напишите их структурные формулы.

***28-47.** Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_3H_8O \longrightarrow C_3H_6O_2 \longrightarrow C_3H_5ClO \longrightarrow C_3H_5O_2Na \longrightarrow C_6H_{12}O_2.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

***28-48.** Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_3H_6O_2 \longrightarrow C_3H_5O_2Cl \longrightarrow C_3H_6O_3 \longrightarrow C_3H_4O_2 \longrightarrow C_3H_6O_3.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

***28-49.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_{10}H_{12} \longrightarrow C_3H_6O_2 \longrightarrow C_3H_5OCl \longrightarrow C_{10}H_{12}O_2.$$

В уравнениях укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций.

***28-50.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_8H_{14} \longrightarrow C_3H_6O_2 \longrightarrow C_3H_5O_2Cl \longrightarrow C_3H_{10}O_2N_2.$$

В уравнениях укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций.

***28-51.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_5H_{10}O \longrightarrow C_5H_8 \longrightarrow C_5H_8O_4 \longrightarrow C_9H_{16}O_4.$$

В уравнениях укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций.

28-52. Раствор уксусной кислоты массой 50 г нейтрализовали водным раствором гидрокарбоната натрия. При пропускании выделившегося газа через известковую воду было получено 7,5 г осадка. Найдите массовую долю уксусной кислоты в растворе.

28-53. Какой объем 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,09 г/мл) потребуется для нейтрализации смеси, состоящей из 1 г уксусной кислоты и 1 г муравьиной кислоты?

28-54. К 150 г 6%-ного водного раствора стеарата калия добавили 100 мл 0,2 М соляной кислоты. Вычислите массу образовавшегося осадка.

28-55. К 50 г 6%-ного раствора стеарата калия добавили 20 г 1%-ного раствора серной кислоты. Будет ли выделяться газ при добавлении гидрокарбоната натрия к отделенному водному раствору? Ответ подтвердите расчетом.

28-56. Раствор смеси муравьиной и уксусной кислот вступил во взаимодействие с 0,77 г магния. Продукты сгорания такого же количества смеси пропустили через трубку с безводным сульфатом меди. Масса трубки увеличилась на 1,8 г. Вычислите молярное соотношение кислот в исходном растворе.

28-57. При окислении 400 г водного раствора муравьиной кислоты аммиачным раствором оксида серебра образовалось 8,64 г осадка. Вычислите массовую долю кислоты в исходном растворе.

28-58. При сплавлении натриевой соли одноосновной органической кислоты с гидроксидом натрия выделилось 11,2 л (н. у.) газооб-

разного органического соединения, которое при нормальных условиях имеет плотность 1,965 г/л. Определите, сколько граммов соли вступило в реакцию и какой газ выделился.

28-59. Органическая кислота количеством вещества 1 моль может присоединить 1 моль брома. При полном сгорании некоторого количества этой кислоты образовалось 15,84 г оксида углерода (IV) и 6,12 г воды. Установите возможную формулу исходной кислоты.

28-60. При обработке смеси, состоящей из равного числа молей предельной кислоты и первичного одноатомного спирта, имеющих одинаковое число атомов углерода в молекуле, избытком гидрокарбоната натрия выделился углекислый газ, объем которого в 6 раз меньше объема углекислого газа, полученного при сожжении такого же количества смеси. Какие вещества находятся в смеси? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

28-61. Для нейтрализации 200 г водного раствора смеси муравьиной и уксусной кислот потребовалось 382 мл 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,1 г/мл). После упаривания нейтрального раствора получили остаток, масса которого равна 68,6 г. Определите состав исходного раствора (в % по массе).

28-62. При действии натрия на 13,8 г смеси этилового спирта и одноосновной органической кислоты выделяется 3,36 л газа (н. у.), а при действии на ту же смесь насыщенного раствора гидрокарбоната натрия — 1,12 л газа (н. у.). Определите строение органической кислоты и состав исходной смеси (в % по массе).

28-63. 16 г раствора фенола и уксусной кислоты в диэтиловом эфире обработали избытком металлического натрия, при этом выделилось 493 мл газа (н. у.). Такую же массу раствора обработали избытком 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия; образовалось 269 мл газа (н. у.). Рассчитайте массовые доли веществ в растворе.

28-64. На нейтрализацию 26,6 г смеси уксусной кислоты, ацетальдегида и этанола израсходовано 44,8 г 25%-ного раствора гидроксида калия. При взаимодействии такого же количества смеси с избытком натрия выделилось 3,36 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

28-65. Для нейтрализации смеси пропилового спирта и пропионовой кислоты потребовалось 104 г 0,5 М раствора гидрокарбоната натрия (плотность 1,04 г/мл). Выделившийся при этом газ занимает в 18 раз меньший объем, чем тот же газ, образующийся при полном сгорании такого же количества исходной смеси. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

28-66. При нагревании 25,8 г смеси этилового спирта и уксусной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты бы-

ло получено 14,08 г сложного эфира. При полном сжигании исходной смеси спирта и кислоты образовалось 23,4 мл воды. Найдите состав исходной смеси (в % по массе) и рассчитайте, с каким выходом протекала реакция этерификации.

*28-67. Степень диссоциации пропионовой и молочной кислоты в растворе с концентрацией 0,1 моль/л равна соответственно 1,1% и 3,6%. Вычислите концентрацию ионов водорода в каждом из растворов. Найдите отношение констант диссоциации этих кислот.

*28-68. При электролизе водного раствора натриевой соли одноосновной карбоновой кислоты на аноде образовались газ и жидкость, содержащая 84,21% углерода по массе. Назовите неизвестную соль и напишите уравнение реакции электролиза.

28-69. Напишите структурные формулы всех возможных сложных эфиров состава $C_3H_6O_2$.

28-70. Составьте уравнение реакции этерификации в общем виде.

28-71. Приведите два уравнения реакций, приводящих к образованию одного и того же сложного эфира.

28-72. Напишите схему кислотного гидролиза этилового эфира монохлоруксусной кислоты.

28-73. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 30. Приведите структурную формулу этого эфира.

28-74. Плотность паров сложного эфира по гелию равна 22. При сгорании всей получившейся в результате гидролиза кислоты образуется углекислого газа втрое больше, чем при сгорании получившегося в ходе той же реакции спирта. Установите структурную формулу этого эфира.

28-75. С помощью каких реакций можно осуществить превращения по схеме: сложный эфир ⟶ спирт ⟶ альдегид? Исходное соединение является метиловым эфиром уксусной кислоты. Напишите уравнения реакций.

*28-76. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow \text{этилбензоат} \longrightarrow D \longrightarrow A.$$

Разные буквы обозначают разные вещества, каждая стрелка обозначает одну реакцию.

28-77. Из 1-хлорпропана, не используя других углеродсодержащих соединений, получите изопропиловый эфир пропионовой кислоты.

28-78. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить изопропилацетат из пропилацетата.

3. Органическая химия

28-79. Соединение А — жидкость с приятным запахом. При гидролизе А образуются два соединения с одинаковым числом атомов углерода. Одно из соединений В используется в производстве искусственного волокна. При взаимодействии В с хлором на свету образуются две кислоты, разных по силе; кислота С — более слабая. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

28-80. Соль А окрашивает пламя горелки в желтый цвет. При действии концентрированной серной кислоты из соли вытесняется вещество В, которое с этанолом образует вещество С, обладающее приятным запахом и малорастворимое в воде. При сгорании вещества С образуется углекислого газа в 2 раза больше, чем при сгорании вещества В. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

***28-81.** Вещество А ($C_{17}H_{16}O_4$), содержащее два бензольных кольца, при нагревании с водным раствором гидроксида натрия превращается в соединение Б, дающее синее окрашивание с гидроксидом меди (II). При взаимодействии 15,2 г Б с натрием выделяется 4,48 л (н. у.) водорода. Соединение Б может быть получено также из углеводорода ряда этилена при действии перманганата калия. Установите строение А и Б и напишите уравнения реакций.

28-82. Какой объем 25%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,23 г/мл) нужно затратить на проведение гидролиза смеси массой 15 г, состоящей из этилового эфира уксусной кислоты и метилового эфира пропионовой кислоты?

28-83. При нагревании муравьиной кислоты массой 23 г с избытком спирта получено соединение А с выходом 80%, считая на исходную кислоту. При сжигании вещества А в избытке кислорода образовался углекислый газ объемом 17,92 л (н. у.). Установите структуру вещества А и рассчитайте его количество.

28-84. Смесь 40 г фенола и этилового эфира одноосновной кислоты вступает в реакцию с 65,6 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). При обработке такого же количества смеси избытком бромной воды выпало 33,1 г осадка. Определите структурную формулу эфира.

***28-85.** Моль насыщенного одноатомного спирта окислили в кислоту. Такое же количество спирта дегидратировали, а затем гидратировали. Из полученных в результате этих реакций продуктов синтезировали сложный эфир, при сгорании которого образуется 80,6 л углекислого газа (н. у.). Какое строение имеет сложный эфир, если его выход составляет 60%, а остальные реакции протекают количественно?

28-86. Из 2,704 кг пчелиного воска выделили один моль мирицилового эфира пальмитиновой кислоты, что составляет 25% по массе. Напишите структурную формулу этого сложного эфира, считая, что мирициловый спирт — это одноатомный спирт с нормальной углеродной цепью.

***28-87.** Для полного гидролиза 14,38 г смеси двух сложных эфиров потребовалось 160 г 7%-ного раствора гидроксида калия. При добавлении к такой же массе смеси избытка аммиачного раствора оксида серебра выделилось 6,48 г осадка. Определите строение сложных эфиров и их мольные доли в исходной смеси.

28-88. Образец смеси этилацетата и этилформиата общей массой 12,5 г обработан при нагревании 32,8 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,22 г/мл). Избыток основания после окончания реакции может прореагировать при нагревании с 25 мл раствора хлорида аммония с концентрацией 2 моль/л. Вычислите массовые доли сложных эфиров в исходной смеси и объем газа (н. у.), который мог выделиться при действии раствора соли аммония.

28-89. Образец смеси метилацетата и метилформиата общей массой 15,52 г обработан при нагревании 68 мл раствора гидроксида бария с концентрацией 2,5 моль/л. Избыток основания может прореагировать с 45,4 мл раствора хлорида меди (II) (массовая доля соли 13,5%, плотность раствора 1,1 г/мл) с образованием осадка. Вычислите массовые доли сложных эфиров в исходной смеси и объем оксида углерода (IV) (при н. у.), который мог бы прореагировать с раствором, образующимся после нагревания исходной смеси со щелочью.

***28-90.** Раствор формальдегида в смеси метилацетата и муравьиной кислоты массой 2,70 г может полностью прореагировать с 18,4 мл 11,2%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,09 г/мл), а полученный при этом раствор при нагревании с избытком водно-аммиачного раствора нитрата серебра выделяет 8,64 г осадка. Установите мольные доли компонентов в исходной смеси.

28-91. Чем отличаются по химическому строению жидкие жиры от твердых? Приведите примеры.

28-92. Напишите молекулярную и структурную формулы триглицерида, образованного одним остатком пальмитиновой кислоты и двумя остатками олеиновой кислоты.

28-93. Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза тристеарата глицерина.

28-94. Жидкая, нерастворимая в воде кислота А реагирует с соединением В в стехиометрическом соотношении 3 : 1, образуя при этом вещество С, которое является представителем одного из важ-

нейших классов веществ, входящих в состав пищи. Приведите возможные формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

28-95. Твердое вещество А с достаточно большой относительной молекулярной массой гидролизуется в присутствии гидроксида калия с образованием двух веществ, одно из которых — В — получается в количестве, втрое большем, чем другое. При действии на водный раствор В серной кислоты образуется белый осадок вещества С. Приведите возможные формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

28-96. Напишите две возможные формулы жира, имеющего в молекуле 57 атомов углерода и вступающего в реакцию с иодом в соотношении 1 : 2. В составе жира имеются остатки кислот с четным числом углеродных атомов.

28-97. Напишите две возможные структурные формулы жира, образованного кислотами с четным числом углеродных атомов. Известно, что в молекуле этого жира 100 атомов водорода и он вступает в реакцию с иодом в соотношении 1 : 5.

28-98. Какая масса глицерина образуется при щелочном гидролизе 331,5 триолеата?

28-99. При щелочном гидролизе 265,2 г жира, образованного одной карбоновой кислотой, образовалось 288 г калиевой соли. Установите структурную формулу жира.

28-100. Жир массой 44,5 г, представляющий собой триглицерид одной предельной органической кислоты, нагрели с 70 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,2 г/мл). Для нейтрализации избытка щелочи потребовалось 22,5 мл 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,2 г/мл). Установите структурную формулу жира.

***28-101.** 12,76 г твердого животного жира (триглицерида) полностью растворили при нагревании с 19 мл 25%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18). Избыток щелочи нейтрализовали 27,8 мл 5%-ного раствора соляной кислоты (плотность 1,05). При последующем избыточном подкислении раствора выпало 10,24 г осадка, содержащего 75% углерода (по массе). Установите возможную формулу жира.

***28-102.** 17,56 г растительного масла нагрели с 30,1 мл 20%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,14 г/мл) до полного исчезновения масляного слоя. Полученная смесь может прореагировать с 11,2 г гидроксида калия. При действии избытка бромной воды на полученный после гидролиза раствор образуется только одно тетрабромпроизводное. Установите возможную формулу жира, если известно, что продукт присоединения брома содержит 53,3% брома (по массе).

***28-103.** Для полного омыления 42,6 г растительного масла потребовалось 50 г 12,0%-ного раствора гидроксида натрия. При после-

дующей обработке раствора избытком бромной воды получена смесь тетрабромпроизводного и дибромпроизводного в молярном соотношении 2 : 1, причем массовая доля натрия в одном из бромпроизводных составляет 3,698%. Установите возможную формулу жира.

***28-104.** 13,32 г твердого животного жира (триглицерида) полностью растворили при нагревании с 38 мл 25%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Избыток щелочи нейтрализовали 40,2 мл 12%-ной соляной кислотой (плотность 1,06 г/мл). При последующем избыточном подкислении раствора выделяется 10,8 г нерастворимого в воде вещества. Установите возможную формулу жира.

ГЛАВА 29

Нитросоединения и амины

Нитросоединения — это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу $-NO_2$. Общая формула мононитросоединений — RNO_2, где R — углеводородный радикал. Основной способ получения нитросоединений — реакция углеводородов с азотной кислотой (нитрование):

$$RH + HNO_3 \longrightarrow RNO_2 + H_2O.$$

Предельные углеводороды реагируют с разбавленной азотной кислотой при нагревании по радикальному механизму. Для нитрования ароматических углеводородов используют смесь концентрированных азотной и серной кислот. Эта реакция протекает по механизму электрофильного замещения.

Важнейшее свойство нитросоединений — их способность к восстановлению с образованием первичных аминов по схеме:

$$RNO_2 + 6[H] \longrightarrow RNH_2 + 2H_2O.$$

Реакции восстановления могут протекать в газовой фазе под действием водорода, а также в кислой и щелочной средах.

Амины — это производные аммиака, в которых атомы водорода частично или полностью замещены углеводородными радикалами. В зависимости от того, сколько атомов водорода в аммиаке замещено радикалами, различают амины первичные RNH_2, вторичные R_2NH и третичные R_3N. Таким образом, в аминах понятия «первичный», «вторичный», «третичный» связаны не с характером углеродного атома, а со степенью замещения водородов при атоме азота аммиака.

Амины получают, действуя на аммиак галогенопроизводными углеводородами по схемам:

$$NH_3 + RCl \longrightarrow RNH_2 + HCl,$$
$$NH_3 + 2RCl \longrightarrow R_2NH + HCl,$$
$$NH_3 + 3RCl \longrightarrow R_3N + HCl.$$

Первичные амины получают восстановлением нитросоединений.

Главное из химических свойств аминов — их способность реагировать с кислотами за счет неподеленной пары электронов на атоме азота:

$$RNH_2 + HX \longrightarrow RNH_3X.$$

Предельные амины — более сильные основания, чем аммиак. Их водные растворы имеют щелочную среду за счет реакции:

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-.$$

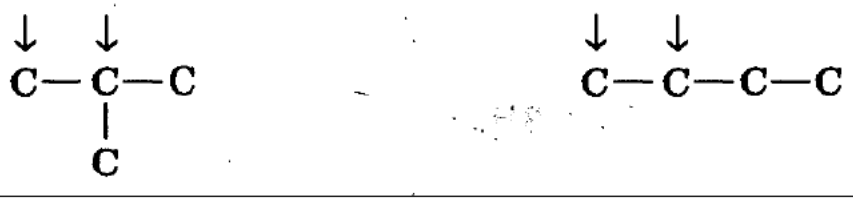
Наиболее известным представителем первичных ароматических аминов является анилин (аминобензол) $C_6H_5NH_2$. В анилине неподеленная пара электронов атома азота взаимодействует с ароматическим кольцом. Это взаимодействие приводит к ослаблению основных свойств и увеличению активности в реакциях замещения в кольце. Так, анилин реагирует только с сильными кислотами, зато, в отличие от бензола, легко реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-трибромманилина.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 26], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 29], [Фримантл, т. 2, гл. 19.4], [Еремина, 1998, § 27], [Потапов, гл. 15].

§ 29.1. Типовые задачи с решениями

Задача 29-1. Напишите структурные формулы всех нитросоединений состава $C_4H_9NO_2$. Укажите первичные, вторичные и третичные нитросоединения.

Р е ш е н и е. Изомерия нитросоединений связана со строением углеродного скелета и с положением группы $-NO_2$. Существуют два углеродных скелета, содержащих четыре атома углерода: разветвленный и неразветвленный:



В каждом из этих скелетов возможны два разных положения нитрогруппы (указаны стрелками). Таким образом, существуют четыре нитросоединения состава $C_4H_9NO_2$:

1) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—NO_2$

2) $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}—CH_3$

3) $CH_3—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}}}—CH_3$

4) $CH_3—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}—CH_2—NO_2$

В первичных нитросоединениях нитрогруппа связана с первичным атомом углерода, во вторичных — с вторичным и т. д. В данном случае первичные нитросоединения — 1) и 4), вторичное — 2) и третичное — 3).

О т в е т. Четыре изомера.

Задача 29-2. Напишите общие уравнения реакций восстановления нитросоединений в амины: а) в кислой среде; б) в щелочной среде; в) в газовой фазе.

Р е ш е н и е. а) Восстановление нитросоединений в растворе удобно проводить водородом в момент выделения, который является сильным восстановителем. В кислой среде для этого используют цинк или железо:

$$RNO_2 + 3Zn + 6HCl \longrightarrow RNH_2 + 3ZnCl_2 + 2H_2O.$$

$$\begin{array}{c|l} 1 & N^{+3} + 6e^- \longrightarrow N^{-3} \\ 3 & Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{+2} \end{array}$$

б) В щелочной среде для получения водорода в момент выделения используют алюминий:

$$RNO_2 + 2Al + 2NaOH + 4H_2O \longrightarrow RNH_2 + 2Na[Al(OH)_4].$$

$$\begin{array}{c|l} 1 & N^{+3} + 6e^- \longrightarrow N^{-3} \\ 2 & Al - 3e^- \longrightarrow Al^{+3} \end{array}$$

в) В газовой фазе восстановление проводят водородом при 250—350 °С на никелевом или медном катализаторе:

$$RNO_2 + 3H_2 \longrightarrow RNH_2 + 2H_2O.$$

Задача 29-3. Образец нитробензола массой 85 г, содержащий 7% примесей, восстановили до анилина; выход реакции равен 85%. Вычислите массу образовавшегося анилина.

Р е ш е н и е. Запишем уравнение реакции:

$$C_6H_5NO_2 + 6[H] \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

$m(C_6H_5NO_2) = 85 \cdot 0{,}93 = 79$ г; $\nu(C_6H_5NO_2) = 79/123 = 0{,}64$ моль. Теоретически из такого количества вещества нитробензола могло получиться 0,64 моль анилина, а практически получилось $0{,}64 \cdot 0{,}85 = 0{,}55$ моль массой $0{,}55 \cdot 93 = 51$ г.

О т в е т. 51 г анилина.

Задача 29-4. Газообразные продукты горения этиламина заняли объем 5,6 л (н. у.). Вычислите массу сгоревшего этиламина.

Р е ш е н и е. Уравнение сгорания этиламина имеет вид:

$$\overset{x}{4C_2H_5NH_2} + 15O_2 = \overset{2x}{8CO_2}\uparrow + \overset{x/2}{2N_2}\uparrow + 14H_2O.$$

Пусть в реакцию вступило x моль $C_2H_5NH_2$, тогда образовалось $2x$ моль CO_2 и $x/2$ моль N_2, всего — $2{,}5x$ моль газообразных продуктов.

По условию ν(газов) = 5,6/22,4 = 0,25 моль = $2{,}5x$, откуда $x = 0{,}1$. Масса сгоревшего этиламина равна: $m(C_2H_5NH_2) = \nu \cdot M = 0{,}1 \cdot 45 = 4{,}5$ г.

О т в е т. 4,5 г $C_2H_5NH_2$.

Задача 29-5. Через 10,0 г смеси бензола, фенола и анилина пропустили ток сухого хлороводорода, при этом выпало 2,59 г осадка. Его отфильтровали, а фильтрат обработали водным раствором гидроксида натрия. Верхний органический слой отделили, его масса уменьшилась на 4,7 г. Определите массы веществ в исходной смеси.

Р е ш е н и е. При пропускании через смесь сухого хлороводорода выпадает осадок хлорида фениламмония, который нерастворим в органических растворителях:

$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5NH_3Cl\downarrow.$$

$\nu(C_6H_5NH_3Cl) = 2{,}59/129{,}5 = 0{,}02$ моль, следовательно, $\nu(C_6H_5NH_2) = 0{,}02$ моль, $m(C_6H_5NH_2) = 0{,}02 \cdot 93 = 1{,}86$ г.

Уменьшение массы органического слоя на 4,7 г произошло за счет реакции фенола с гидроксидом натрия:

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O.$$

Фенол перешел в водный раствор в виде фенолята натрия. $m(C_6H_5OH) = 4,7$ г. Масса бензола в смеси составляет $10 - 4,7 - 1,86 = 3,44$ г.

О т в е т. 1,86 г анилина, 4,7 г фенола, 3,44 г бензола.

Задача 29-6. К 40,0 л смеси, состоящей из углекислого газа, метиламина и диметиламина, добавили 30,0 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала равна 1,836. Образовавшуюся твердую смесь нагрели и получили газовую смесь с плотностью по воздуху 2,028. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

Р е ш е н и е. При добавлении бромоводорода к исходной смеси образуются твердые соли аминов:

$$\overset{x}{CH_3NH_2} + \overset{x}{HBr} = CH_3NH_3Br\downarrow,$$

$$\overset{y}{(CH_3)_2NH} + \overset{y}{HBr} = (CH_3)_2NH_2Br\downarrow.$$

При нагревании полученной смеси соли обратно разлагаются с образованием аминов и бромоводорода:

$$CH_3NH_3Br = \overset{x}{CH_3NH_2}\uparrow + \overset{x}{HBr}\uparrow,$$

$$(CH_3)_2NH_2Br = \overset{y}{(CH_3)_2NH}\uparrow + \overset{y}{HBr}\uparrow.$$

Пусть в исходной смеси содержалось x л CH_3NH_2, y л $(CH_3)_2NH$ и $(40 - x - y)$ л CO_2, тогда после добавления бромоводорода и осаждения солей в газовой смеси остались $(40 - x - y)$ л CO_2 и $(30 - x - y)$ л HBr. То, что HBr был в избытке, следует из значения средней молярной массы оставшейся газовой смеси: $M_{ср} = 1,836 \cdot 29 = 53,24$ г/моль. Это значение больше молярных масс всех веществ в исходной смеси, следовательно, после реакции в полученной смеси остался тяжелый газ, а именно HBr.

Запишем выражение для средней молярной массы смеси CO_2 и HBr через объемы:

$$53,24 = \frac{V_1 \cdot M_1 + V_2 \cdot M_2}{V_1 + V_2} = \frac{(40 - x - y) \cdot 44 + (30 - x - y) \cdot 81}{(40 - x - y) + (30 - x - y)},$$

откуда $x + y = 25$.

В газовой смеси, полученной при нагревании солей, содержались x л CH_3NH_2, y л $(CH_3)_2NH$ и $(x + y) = 25$ л HBr. Средняя молярная масса этой смеси равна $2{,}028 \cdot 29 = 58{,}81$ г/моль:

$$58{,}81 = \frac{x \cdot 31 + y \cdot 45 + 25 \cdot 81}{x + y + 25}.$$

Решая систему двух уравнений, находим: $x = 15$, $y = 10$.

Объемные доли газов равны:

$\varphi(CH_3NH_2) = 15/40 = 0{,}375$; $\varphi((CH_3)_2NH) = 10/40 = 0{,}25$; $\varphi(CO_2) = 1 - 0{,}375 - 0{,}25 = 0{,}375$.

Ответ. 25% $(CH_3)_2NH$, по 37,5% CH_3NH_2 и CO_2.

§ 29.2. Задачи и упражнения

29-1. Напишите структурные формулы всех нитросоединений состава $C_3H_7NO_2$.

29-2. Напишите структурные формулы всех первичных нитросоединений состава $C_5H_{11}NO_2$.

29-3. Какой простейший амин имеет структурные изомеры? Напишите структурные формулы этих изомеров.

29-4. Напишите общие формулы гомологических рядов первичных, вторичных и третичных аминов.

29-5. Напишите структурные формулы всех третичных аминов состава $C_5H_{13}N$ и назовите их.

29-6. Напишите структурные формулы всех первичных ароматических аминов состава C_7H_9N.

29-7. Среди перечисленных ниже веществ выберите те, которые являются изомерами 2-нитробутана: 2-аминобензойная кислота, 2-нитро-2-метилпропан, 2-аминобутановая кислота, 2-нитротолуол.

29-8. Среди перечисленных ниже веществ выберите те, которые являются изомерами диизопропиламина: 3-аминопентан, 2-амино-3-метилпентан, триэтиламин, 2-метиланилин, этил-*н*-бутиламин.

29-9. Установите формулу нитросоединения, содержащего 42,67% кислорода по массе.

29-10. Установите формулу амина, содержащего 15,05% азота по массе.

29-11. Какие амины получаются при восстановлении: а) 2-нитробутана; б) 4-нитротолуола; в) 2-метил-2-нитропропана?

29-12. Какие нитросоединения следует взять, чтобы при их восстановлении получить: а) изопропиламин; б) *п*-метиланилин; в) этиламин?

29-13. Предложите способ получения пропиламина из 1-хлорпропана и напишите уравнение реакции.

29-14. Предложите схему получения изопропиламина из пропена и напишите уравнения соответствующих реакций.

29-15. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $CH_3NH_2 + H_2O$;

2) $CH_3NH_2 + KCl + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

29-16. Соединение А — тяжелая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля. Соединение А при действии железных стружек в кислой среде восстанавливается в соединение В — бесцветную маслянистую жидкость, малорастворимую в воде. При действии на В концентрированной соляной кислоты происходит экзотермическая реакция с образованием соли С. Что из себя представляют вещества А, В, С? Приведите их формулы и уравнения реакций.

29-17. Соединение А — кристаллическое вещество, растворимое в воде, образующее с нитратом серебра белый творожистый осадок. При действии гидроксида натрия на вещество А образуется соединение В, бесцветная маслянистая жидкость, малорастворимая в воде. При действии бромной воды на В образуется белый осадок вещества С. Что из себя представляют вещества А, В и С? Приведите их формулы и уравнения реакций.

29-18. Соль А, водный раствор которой образует с нитратом серебра белый творожистый осадок, при действии щелочи выделяет газ В, при сгорании которого образуются два газа, не поддерживающих горения, один из которых — С — вызывает помутнение известковой воды. Приведите возможные формулы веществ А, В и С и уравнения реакций.

29-19. При восстановлении некоторого количества нитробензола получили вдвое меньшую массу анилина. Рассчитайте выход реакции восстановления.

29-20. Из 100 г пропана путем двухстадийного синтеза получили 60 г изопропиламина. Определите выход продукта в первой реакции, если во второй реакции он составил 80% .

***29-21.** Масса анилина, полученного двухстадийным синтезом из бензола, составляет 70% от массы бензола. Известно, что обе реакции протекали с одинаковым выходом. Найдите выход реакций.

29-22. Расположите в порядке возрастания основности следующие вещества: метиламин, аммиак, анилин, диметиламин.

29-23. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_2H_8NCl \longrightarrow C_2H_7N \longrightarrow C_2H_8N_2O_3.$$

29-24. Как можно отличить метиламин от аммиака? Напишите уравнения необходимых реакций.

29-25. Чем отличаются реакции сгорания нитросоединений от аналогичных реакций аминов?

29-26. В трех запаянных ампулах находятся этиламин, бутиламин и анилин. Как, не проводя химические реакции, можно узнать, где какое вещество находится?

29-27. В трех пробирках находятся три разные жидкости: анилин, гексан, масляная кислота. Как можно определить, где какая жидкость находится? Приведите уравнения реакций.

29-28. В трех пробирках находятся три водных раствора: хлорида фениламмония, этиламина, этанола. Какой цвет приобретет лакмусовая бумажка в каждой из этих пробирок?

29-29. Предложите химический способ разделения смеси газов, состоящей из оксида углерода (IV), метиламина и кислорода, на индивидуальные компоненты. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

29-30. В водном растворе предполагается наличие ацетальдегида, метиламина и анилина. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно однозначно установить наличие или отсутствие названных веществ в растворе. Укажите аналитические признаки реакций.

29-31. Напишите уравнения реакций метиламина: а) с серной кислотой; б) с азотистой кислотой; в) с раствором хлорида железа (II); г) с кислородом; д) с бромметаном.

29-32. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:

$$CaC_2 \xrightarrow{H_2O} A \xrightarrow{C_{акт},\ t^\circ} Б \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3\ (1\ моль)} В \xrightarrow{Zn + HCl} Г.$$

***29-33.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} A \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} Б \xrightarrow{Fe + HCl} В \xrightarrow{NaOH\ (изб)} Г.$$

***29-34.** Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $CH_3NH_3NO_3 + AgCl$;

2) $CH_3OH + N_2 + H_2O$;

3) $Fe(OH)_2 + (CH_3NH_3)_2SO_4$?

Напишите полные уравнения реакций.

29-35. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5NO_2 \longrightarrow C_2H_5NH_2 \longrightarrow C_2H_5NH_3Cl \longrightarrow C_2H_5NH_3NO_3 \longrightarrow C_2H_5NH_2.$$

***29-36.** Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_7H_8 \longrightarrow C_7H_7NO_2 \longrightarrow C_7H_{10}NCl \longrightarrow C_7H_{10}N_2O_3 \longrightarrow C_7H_9N.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

***29-37.** Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_7H_{14} \longrightarrow C_7H_8 \longrightarrow C_7H_5KO_2 \longrightarrow C_7H_5NO_4 \longrightarrow C_7H_8N_2O_4.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

***29-38.** Вещество А состава $C_8H_9O_2N$ восстанавливается цинком в солянокислой среде до вещества $C_8H_{12}NCl$. При окислении А водным раствором перманганата калия образуется вещество $C_7H_4KO_4N$. При реакции А с бромом в присутствии $FeBr_3$ образуется только одно монобромпроизводное. Установите структурную формулу вещества А и предложите способ его получения. Напишите уравнения перечисленных реакций.

29-39. Вычислите массу диметиламина, который может вступить в реакцию с 3,36 л (н. у.) хлороводорода.

29-40. Какой объем займет при 15 °С и 95 кПа азот, образовавшийся при сгорании 40 г диметиламина?

29-41. Какая масса трибромanилина может образоваться при реакции 2,7 г анилина и 500 г 3%-ной бромной воды?

29-42. При сгорании смеси метиламина и паров этанола образовалось 18 г воды и 2,24 л газа (н. у.), нерастворимого в растворе щелочи. Вычислите массовую долю метиламина в исходной смеси.

29-43. При пропускании смеси метана и этиламина через раствор соляной кислоты, взятый в большом избытке, объем смеси сократился на 40%. Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси.

3. Органическая химия

29-44. При пропускании смеси метиламина и бутана через склянку с соляной кислотой масса последней увеличилась на 7,75 г. Массовая доля бутана в исходной смеси составляла 25%. Определите объем исходной газовой смеси (н. у.).

29-45. Какой объем хлороводорода (н. у.) может прореагировать с 20,0 г смеси, состоящей из диметиламина и этиламина?

29-46. Газ, выделившийся при получении бромбензола бромированием бензола массой 15,5 г, полностью прореагировал с водным раствором этиламина массой 30 г. Определите массовую долю этиламина в растворе, если бромирование бензола прошло на 70%.

29-47. Смесь пропана и метиламина общим объемом 11,2 л (н. у.) сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания пропустили через известковую воду. При этом образовалось 80 г осадка. Определите состав исходной смеси (в % по объему) и массу кислорода, израсходованного на горение.

***29-48.** В 100 г смеси анилина, бензола и фенола пропустили сухой хлороводород. При этом образовалось 51,8 г осадка, который отфильтровали. Фильтрат обработали бромной водой, при этом получили 19,9 г осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

***29-49.** Бензольный раствор смеси фенола и анилина объемом 18 мл (плотность 1,0 г/мл) обработали водным раствором щелочи. Масса бензольного раствора уменьшилась на 3,6 г. После отделения бензольного раствора его обработали соляной кислотой, масса его при этом уменьшилась на 5,4 г. Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

***29-50.** Нитробензол массой 24,6 г восстановили в анилин, который затем полностью прогидрировали. После пропускания продуктов сгорания получившегося продукта через трубку с оксидом фосфора (V) масса последней увеличилась на 17,82 г. Определите выход продукта на первой стадии, считая, что последующие реакции протекали со 100%-ным выходом.

***29-51.** Смесь толуола, фенола и анилина массой 12 г обработали избытком 0,1 М раствора соляной кислоты, при этом масса органического слоя уменьшилась на 3,7 г. При обработке высушенного органического слоя металлическим натрием выделилось 537 мл газа (при температуре 30 °С и давлении 95 кПа). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

***29-52.** На нейтрализацию смеси массой 30 г, состоящей из бензола, фенола и анилина, пошло 49,7 мл 17%-ной соляной кислоты (плотность 1,08 г/мл). При взаимодействии такого же количества смеси с избытком бромной воды образовался осадок массой 99,05 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

***29-53.** Образовавшееся в результате нитрования ароматического углеводорода массой 36,8 г мононитропроизводное восстановили железом в кислой среде и выделили с выходом 60% вещество, которое полностью поглощает газ, выделившийся при действии избытка концентрированной серной кислоты на хлорид натрия массой 14,04 г. Установите структуру исходного углеводорода.

***29-54.** Смесь двух газов, один из которых легче воздуха, пропущена последовательно через трубки, заполненные оксидом меди (II) (при 400 °С), оксидом фосфора (V) и твердым гидроксидом калия, нанесенными на инертный носитель и взятыми в избытке. Масса первой трубки уменьшилась на 0,192 г, а массы второй и третьей трубок увеличились соответственно на 0,144 и 0,088 г. После пропускания газов через трубки было получено 22,4 мл (н. у.) газообразного вещества. Установите объем исходной газовой смеси (при н. у.) и массовые доли газов в ней, если известно, что масса смеси составляла 0,068 г.

***29-55.** К 35 л смеси, состоящей из углекислого газа и метиламина, добавили 25 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала равна 1,942. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

***29-56.** К 50 л смеси, состоящей из азота, метиламина и этиламина, добавили 40 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по азоту стала равна 1,631. Образовавшуюся твердую смесь нагрели и получили газовую смесь с плотностью по азоту 2,083. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

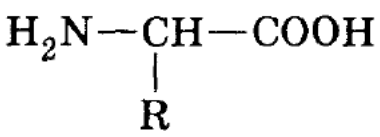
***29-57.** Смесь двух изомеров, один из которых представляет собой гомолог анилина, а другой — гомолог пиридина, содержит 13,1% азота по массе. Некоторое количество этой смеси может прореагировать с 0,95 л хлороводорода (объем измерен при 16,5 °С и нормальном давлении) или с 320 г 4%-ной бромной воды. Установите возможные структурные формулы компонентов смеси и рассчитайте их массовые доли в смеси.

ГЛАВА 30

Аминокислоты, пептиды и белки

Аминокислоты — это бифункциональные органические соединения, в молекуле которых имеются аминогруппа $-NH_2$ и карбоксильная группа —COOH. В природе распространены только α-амино-

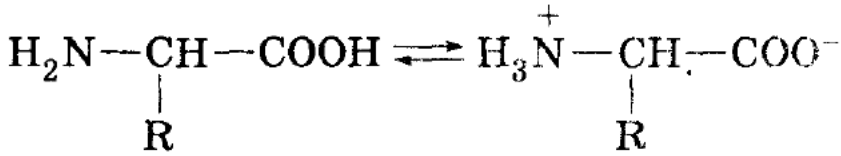
кислоты, обе функциональные группы которых соединены с одним и тем же атомом углерода:



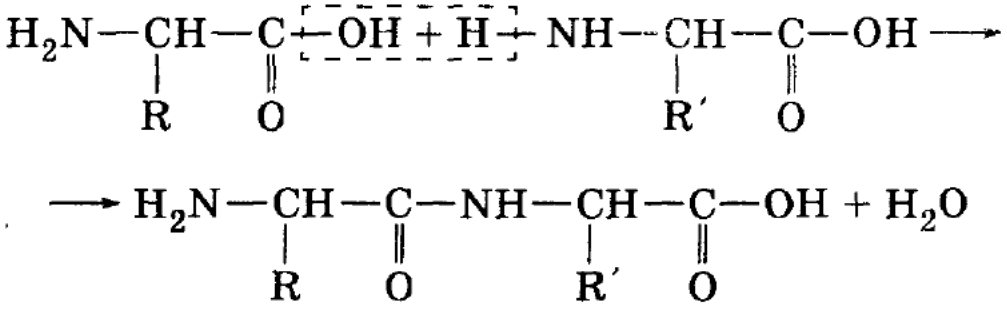
Аминокислоты называют обычно как производные соответствующих карбоновых кислот, обозначая положение аминогруппы цифрами или буквами греческого алфавита. Все природные аминокислоты, входящие в состав белков, имеют тривиальные названия.

Аминокислоты — органические *амфотерные соединения*, они реагируют как с кислотами, так и с основаниями. Им свойственны обычные реакции по карбоксильной группе и аминогруппе. Однако кислотные и основные свойства выражены очень слабо.

Функциональные группы в аминокислотах реагируют между собой. Поэтому молекулы аминокислот в растворе представляют собой биполярные ионы (внутренние соли):



Важнейшее свойство аминокислот — способность к конденсации с образованием пептидов. Две молекулы аминокислоты могут реагировать друг с другом с отщеплением молекулы воды и образованием продукта, в котором фрагменты связаны пептидной связью —CO—NH—.



Полученная молекула (дипептид) также имеет две функциональные группы и может дальше вступать в реакцию конденсации. Процесс наращивания пептидной цепи может продолжаться неограниченно долго и приводить к полипептидам, или белкам. В состав белков входят 19 аминокислот и одна иминокислота. Основные представители природных аминокислот перечислены в таблице:

Глава 30. Аминокислоты, пептиды и белки

Таблица 30-1

α-Аминокислоты общей формулы $H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH$

Аминокислота	—R	Молекулярная формула
Глицин	—H	$C_2H_5NO_2$
Аланин	$-CH_3$	$C_3H_7NO_2$
Цистеин	$-CH_2-SH$	$C_3H_7SNO_2$
Серин	$-CH_2-OH$	$C_3H_7NO_3$
Фенилаланин	$-CH_2-C_6H_5$	$C_9H_{11}NO_2$
Тирозин		$C_9H_{11}NO_3$
Глутаминовая кислота	$-CH_2-CH_2-COOH$	$C_5H_9NO_4$
Глутамин	$-CH_2-CH_2-CO-NH_2$	$C_5H_{10}N_2O_3$
Лизин	$-(CH_2)_4-NH_2$	$C_6H_{14}N_2O_2$

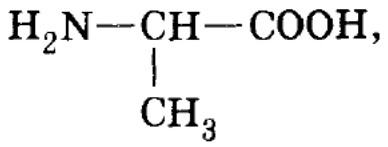
Основное свойство пептидов — способность к гидролизу в кислой или щелочной средах. При гидролизе происходит полное или частичное расщепление пептидной цепи и образуются более короткие пептиды с меньшей молекулярной массой или α-аминокислоты, составляющие цепь. Полный гидролиз происходит при длительном нагревании пептидов с концентрированной соляной кислотой.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 26], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 30], [Фримантл, т. 2, гл. 20.1], [Еремина, 1998, § 27], [Потапов, гл. 20].

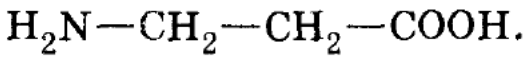
§ 30.1. Типовые задачи с решениями

Задача 30-1. Напишите структурные формулы всех аминокислот состава $C_3H_7NO_2$ и назовите их.

Р е ш е н и е. В состав молекулы аминокислоты кроме функциональных групп $—NH_2$ и —COOH входят еще два атома углерода. Обе функциональные группы могут быть связаны как с одним и тем же атомом углерода:



так и с разными атомами углерода:

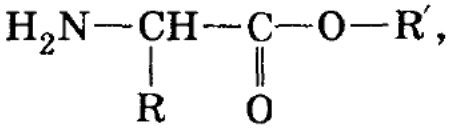


Первая кислота называется α-аминопропионовая кислота (или 2-аминопропионовая кислота, или аланин), вторая — β-аминопропионовая (или 3-аминопропионовая) кислота.

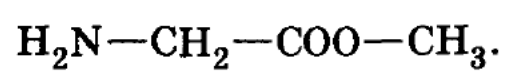
О т в е т. Два изомера, отличающиеся положением аминогруппы.

Задача 30-2. Определите строение сложного эфира α-аминокислоты, если известно, что он содержит 15,73% азота по массе.

Р е ш е н и е. Сложные эфиры α-аминокислот описываются общей формулой:



где R — водород или углеводородный радикал, R′ — углеводородный радикал. В одном моле этого вещества содержится один моль N массой 14 г, что составляет 15,73% от общей (молярной) массы; следовательно, молярная масса эфира равна: $M(H_2NCH(R)COOR') = 14/0{,}1573 = 89$ г/моль. На долю двух радикалов приходится $M(R + R') = 89 - M(H_2N + CH + COO) = 16$ г/моль. Это возможно только в том случае, если R = H, $R' = CH_3$. Таким образом, искомый эфир — метилглицинат, т. е. метиловый эфир аминоуксусной кислоты:



О т в е т. Метиловый эфир аминоуксусной кислоты.

Задача 30-3. Какой объем 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл) может прореагировать с глицином, полученным из 32 г карбида кальция?

Р е ш е н и е. Глицин можно получить из карбида кальция по схеме:

$$CaC_2 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow ClCH_2COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_2NCH_2COOH.$$

Согласно этой схеме число молей глицина равно числу молей карбида кальция: $\nu(H_2NCH_2COOH) = \nu(CaC_2) = 32/64 = 0{,}5$ моль. Количество вещества щелочи, необходимой для реакции с глицином по уравнению

$$H_2NCH_2COOH + NaOH = H_2NCH_2COONa + H_2O,$$

также равно 0,5 моль. $m(NaOH) = 0{,}5 \cdot 40 = 20$ г; m(р-ра NaOH) = $= 20/0{,}1 = 200$ г;

V(р-ра NaOH) = 200/1,1 = 182 мл.

О т в е т. 182 мл.

Задача 30-4. Напишите структурные формулы двух дипептидов состава $C_5H_{10}N_2O_3$.

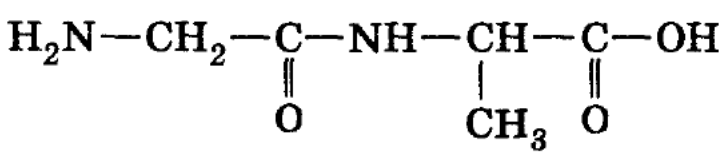
Р е ш е н и е. Молекула дипептида образована двумя остатками аминокислот и содержит пять атомов углерода, следовательно, одна из аминокислот содержала два атома углерода, а другая — три атома. Два атома углерода содержит только простейшая аминокислота — глицин H_2NCH_2COOH. Молекулярную формулу второй аминокислоты можно определить, если вспомнить, что при образовании дипептида из двух аминокислот выделяется молекула воды; поэтому, прибавляя к формуле дипептида H_2O и вычитая формулу глицина, получаем молекулярную формулу второй аминокислоты:

$$C_5H_{10}N_2O_3 + H_2O - C_2H_5NO_2 = C_3H_7NO_2.$$

Такую формулу имеет ближайший гомолог глицина — аланин. Таким образом, оба дипептида образованы остатками глицина и аланина.

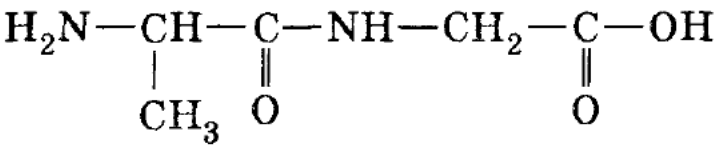
Молекулы пептидов несимметричны: на одном конце находится аминогруппа $-NH_2$, на другом — группа $-COOH$, поэтому структура пептида определяется не только аминокислотным составом, но и последовательностью соединения остатков аминокислот. В данном случае возможны два варианта соединения:

1) глицин-аланин:



(запись структуры пептидов обычно начинают с аминогруппы);

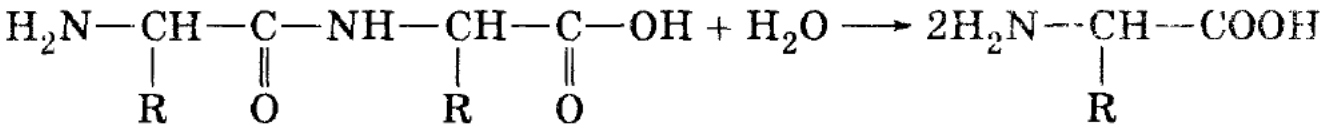
2) аланин-глицин:



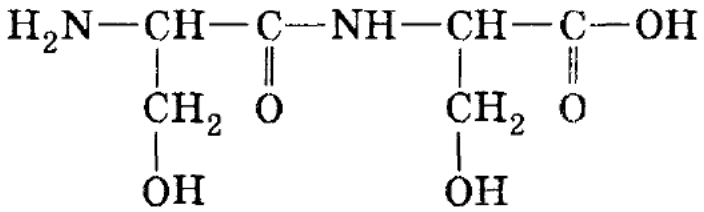
Ответ. Глицин-аланин, аланин-глицин.

Задача 30-5. Для полного гидролиза образца дипептида массой 9,60 г потребовалось 0,90 г воды. Установите структуру дипептида, если известно, что при гидролизе образовалась только одна аминокислота.

Решение. Уравнение гидролиза дипептида, образованного только одной аминокислотой, имеет вид:



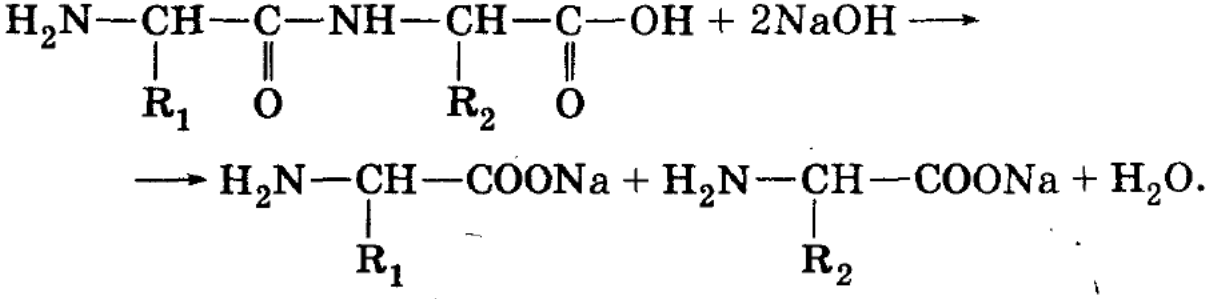
Количество вещества $\nu(H_2O) = 0{,}90/18 = 0{,}05$ моль, ν(дипептида) = $= \nu(H_2O) = 0{,}05$ моль. M(дипептида) $= m/\nu = 9{,}60/0{,}05 = 192$ г/моль. Молярная масса дипептидной цепи равна: $M(H_2NCHCONHCHCOOH) =$ $= 130$ г/моль, оставшиеся $192 - 130 = 62$ г/моль приходятся на два радикала. $M(R) = 62/2 = 31$ г/моль, что соответствует группе CH_2OH, входящей в состав серина. Структура искомого дипептида:



Ответ. Серин-серин.

Задача 30-6. При полном гидролизе 14,6 г природного дипептида раствором гидроксида натрия (массовая доля щелочи 12%, плотность раствора 1,2 г/мл) из раствора выделено 11,1 г соли, массовая доля натрия в которой равна 20,72%. Установите возможную структурную формулу исходного дипептида и вычислите объем раствора щелочи, израсходованный на гидролиз.

Решение. Запишем уравнение щелочного гидролиза в общем виде:



Одна из солей содержит 20,72% Na, следовательно, ее молярная масса равна 23/0,2072 = 111 г/моль и ее количество вещества составляет 11,1/111 = 0,1 моль. Молярная масса углеводородного радикала, входящего в состав этой соли (это может быть как R_1, так и R_2), равна: $M(R) = 111 - M(H_2N) - M(CH) - M(COONa) = 111 - 16 - 13 - 67 = 15$ г/моль. Этот радикал — CH_3.

Найдем другой радикал. Количество вещества дипептида равно 0,1 моль, следовательно, его молярная масса равна 14,6/0,1 = 146 г/моль. Молярная масса второго радикала равна: $146 - M(H_2N) - M(CHCH_3) - M(CONH) - M(CH) - M(COOH) = 146 - 16 - 28 - 43 - 13 - 45 = 1$ г/моль, этот радикал — H.

Таким образом, одна из кислот, образовавших дипептид, — аминопропионовая, а другая — аминоуксусная. Каждая из этих аминокислот может находиться либо в «голове» дипептида (со стороны группы —COOH), либо в «хвосте» (со стороны группы $-NH_2$), поэтому для дипептида возможны две формулы:

1) $H_2N-CH(CH_3)-CONH-CH_2-COOH$ (аланилглицин);

2) $H_2N-CH_2-CONH-CH(CH_3)-COOH$ (глицилаланин).

О т в е т. Аланилглицин или глицилаланин.

§ 30.2. Задачи и упражнения

30-1. Приведите структурные формулы всех аминомасляных кислот.

30-2. Приведите примеры изомерных аминокислот, отличающихся строением углеродного скелета.

30-3. Напишите общую формулу гомологического ряда глицина.

30-4. Напишите структурную формулу изомера аланина, не проявляющего кислотные свойства. С помощью какой реакции можно отличить это вещество от аланина?

30-5. Напишите структурные формулы простейшей ароматической аминокислоты и любого ее изомера, не проявляющего кислотные свойства.

30-6. Приведите примеры аминокислот, у которых преобладают: а) кислотные; б) основные свойства.

30-7. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность аланина.

30-8. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:

Уксусная кислота $\longrightarrow$ X $\longrightarrow$ глицин.

Определите неизвестное вещество X.

3. Органическая химия

30-9. Напишите уравнения реакций (с указанием структурных формул веществ), соответствующие следующим схемам:

1) $C_2H_6NO_2Cl \longleftarrow C_2H_5NO_2 \longrightarrow C_3H_7NO_2$;

2) $C_3H_6NNaO_2 \longleftarrow C_3H_7NO_2 \longrightarrow C_5H_{11}NO_2$.

30-10. Вещество А представляет собой кристаллы, растворимые в воде. При действии бромоводородной кислоты вещество А образует соль В, а при действии гидроксида кальция — соль С. При сгорании вещества А образуются два газа, не поддерживающих горение, один из которых не вызывает помутнение известковой воды. Что из себя представляют вещества А, В и С? Приведите их формулы и уравнения реакций.

30-11. Напишите возможную формулу вещества А $C_9H_{11}NO_2$, которое в реакции с хлороводородной кислотой превращается в соединение состава $C_9H_{12}ClNO_2$, а с гидроксидом натрия — $C_9H_{10}NNaO_2$. Реагируя с пропанолом-2, вещество А образует соединение $C_{12}H_{17}NO_2$. Приведите уравнения упомянутых реакций.

30-12. Соединение состава $C_5H_9NO_4$ в реакции с гидроксидом натрия образует соединение состава $C_5H_7NNa_2O_4$, с хлороводородной кислотой — $C_5H_{10}ClNO_4$, с этанолом в присутствии серной кислоты — $C_9H_{17}NO_4$. Предложите одну из возможных структур этого соединения и напишите уравнения упомянутых реакций.

30-13. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:

$$\text{Пропанол-1} \longrightarrow X \longrightarrow Y \longrightarrow \text{аланин}.$$

Определите неизвестные вещества X и Y.

30-14. Предложите схему получения этилового эфира аминоуксусной кислоты, исходя из ацетилена и неорганических веществ.

30-15. Составьте уравнения реакций глицината аммония: а) с избытком щелочи; б) с избытком соляной кислоты.

30-16. Приведите примеры аминокислот, один моль которых может прореагировать с двумя молями: а) натрия; б) хлороводорода; в) гидроксида натрия; г) гидрокарбоната натрия.

***30-17.** Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

а) $H_2NCH_2COONa + H_2O$;

б) $H_2NCH_2COONa + C_2H_5OH$;

в) $H_2NCH_2COONa + NaCl + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

30-18. Установите формулу аминокислоты, 10,0 г которой могут прореагировать с 18,0 г 25%-ного раствора гидроксида натрия.

30-19. Вычислите массу 15%-ного раствора аминоуксусной кислоты, которую можно получить из 15 г уксусной кислоты двухстадийным синтезом с выходом продукта на каждой стадии, равным 75%.

30-20. К 150 г 5%-ного раствора аминоуксусной кислоты добавили 100 г 5%-ного раствора гидроксида калия. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

30-21. Какие вещества и в каких количествах образуются при действии 50 мл соляной кислоты с концентрацией 3 моль/л на 14,6 г лизина?

30-22. Какие вещества и в каких количествах образуются при действии 85 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 2 моль/л на 14,7 г глутаминовой кислоты?

30-23. Этиловый эфир глицина массой 2,06 г прокипятили с раствором, содержащим 1,50 г гидроксида калия, и полученный раствор выпарили. Рассчитайте массу сухого остатка.

30-24. Метиловый эфир аланина массой 3,09 г прокипятили с раствором, содержащим 2,10 г гидроксида калия, и полученный раствор выпарили. Рассчитайте массу сухого остатка.

***30-25.** 16,3 г смеси α-аминокислоты и первичного амина (молярное соотношение 3 : 1) могут прореагировать с 20 г 36,5%-ной соляной кислоты. Определите качественный и количественный (в граммах) состав смеси, если известно, что оба вещества содержат одинаковое число атомов углерода.

***30-26.** Смесь массой 32,2 г, состоящая из пропиламина, аминоуксусной кислоты и этилацетата, может прореагировать с хлороводородом объемом 4,93 л (н. у.). Та же смесь такой же массы может прореагировать с 200 мл 1,5 М раствора гидроксида калия. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

30-27. Приведите в общем виде уравнение реакции образования соединений с пептидной связью.

30-28. Приведите структурные формулы двух изомерных пептидов.

30-29. Сколько дипептидов может быть получено из: а) трех аминокислот; б) *n* аминокислот?

30-30. Сколько трипептидов может быть получено из: а) двух аминокислот; б) *n* аминокислот?

30-31. Напишите структурные формулы двух природных дипептидов, состоящих из разных аминокислотных остатков и имеющих в молекуле шесть атомов углерода и три атома кислорода.

30-32. Напишите структурную формулу одного из природных трипептидов, в молекуле которого на пять атомов кислорода приходится два атома серы.

30-33. Напишите структурную формулу одного из природных трипептидов, в молекуле которого на один атом серы приходятся пять атомов кислорода и четыре атома азота.

30-34. Напишите уравнения реакций одного и того же дипептида с избытком концентрированной соляной кислоты и с избытком концентрированного раствора щелочи при нагревании.

30-35. Молекулярная формула некоторой аминокислоты — $C_4H_9NO_3$. Напишите молекулярную формулу тетрапептида, образованного остатками этой кислоты.

***30-36.** Определите строение вещества, имеющего состав $C_6H_{12}O_3S_2N_2$, если известно, что из него можно получить соединение состава $C_3H_9O_6S_2N$.

***30-37.** При нагревании соединения А состава $C_7H_{12}N_2O_5$ с избытком концентрированной соляной кислоты образовалось соединение $C_5H_{10}NO_4Cl$. При обработке А разбавленной азотной кислотой (без нагревания) образуется вещество $C_7H_{13}N_3O_8$. Установите возможную структуру А и напишите уравнения реакций.

***30-38.** Напишите уравнения реакций (с указанием структурных формул веществ), соответствующие следующим схемам:

1) $C_2H_3O_2Cl \longrightarrow X \longrightarrow C_4H_8N_2O_4Ca$;

2) $C_3H_5O_2Cl \longrightarrow X \longrightarrow C_3H_9NO_6S$;

3) $C_6H_{12}O_3N_2 \longrightarrow X \longrightarrow C_3H_6NO_2K$;

4) $C_{10}H_{16}O_7N_2 \longrightarrow C_5H_{10}O_4NCl$.

30-39. Какую массу дипептида состава $C_4H_8O_3N_2$ теоретически можно получить из 15,0 г уксусной кислоты? Напишите схему синтеза.

30-40. Для полного гидролиза образца дипептида массой 24,0 г потребовалось 2,7 г воды. Установите структуру дипептида, если известно, что при гидролизе образовалась только одна аминокислота.

30-41. При кислотном гидролизе 33 г дипептида образовалось только одно вещество — хлороводородная соль одной из аминокислот. Масса этой соли равна 55,75 г. Установите строение дипептида.

30-42. Для полного гидролиза образца трипептида массой 27,9 г потребовалось 3,6 г воды. Установите структуру трипептида, если известно, что при гидролизе образовалась только одна аминокислота.

***30-43.** При гидролизе нескольких дипептидов образовалась смесь глицина, фенилаланина, глутаминовой кислоты и лизина. Один из дипептидов разделили на две равные части. Одну часть обра-

ботали избытком раствора гидрокарбоната натрия и получили 3,36 л газа (н. у.). Вторая часть смогла прореагировать с 20 мл бромоводородной кислоты (концентрация 2,5 моль/л). Установите строение дипептида и его исходную массу.

*30-44. При гидролизе нескольких дипептидов образовалась смесь глицина, фенилаланина, глутаминовой кислоты и лизина. Один из дипептидов разделили на три равные части. Одну часть обработали избытком раствора гидрокарбоната калия и получили 1,68 л газа (н. у.). Вторая часть смогла прореагировать с 30 мл азотной кислоты (концентрация 2,5 моль/л). Для гидролиза третьей части дипептида потребовалось 1,35 мл воды, а масса образовавшихся продуктов оказалась равной 18,0 г. Установите возможное строение дипептида и его исходную массу.

*30-45. При частичном гидролизе некоторого пептида А, имеющего молекулярную массу 307 г/моль и содержащего 13,7% азота по массе, получено два пептида, В и С. Образец пептида В массой 0,480 г может при нагревании вступить в реакцию с 11,2 мл 0,536 М соляной кислоты. Образец пептида С массой 0,708 г полностью реагирует при нагревании с 15,7 мл 2,1%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,02 г/мл). Установите возможную структурную формулу пептида А и назовите его.

*30-46. При частичном гидролизе некоторого пептида А, имеющего молекулярную массу 293 г/моль и содержащего 14,3% азота по массе, получено два пептида, В и С. Образец пептида В массой 0,472 г может при нагревании вступить в реакцию с 18 мл 0,222 М раствора HCl. Образец пептида С массой 0,666 г полностью реагирует при нагревании с 14,7 мл 1,6%-ного раствора NaOH (плотность 1,022 г/мл). Приведите две структуры пептида А, отвечающие условию задачи.

30-47. Оцените молекулярную массу белка инсулина, если известно, что в его состав входят шесть остатков цистеина, а массовая доля серы равна 3,3%.

30-48. Какая масса воды израсходуется при полном гидролизе 10,0 г инсулина (см. предыдущую задачу), если известно, что в состав этого белка входит 51 аминокислотный остаток?

30-49. Некоторый белок построен из девяти разных аминокислотных остатков. Сколько может существовать изомерных ему белков с тем же аминокислотным составом?

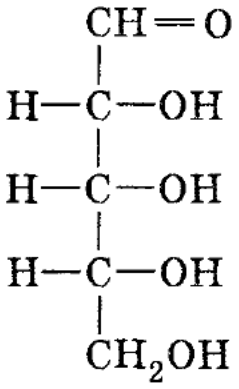
*30-50. Один из простейших белков — окситоцин — состоит из девяти аминокислотных остатков, два из которых одинаковы. Сколько может существовать изомерных окситоцину белков с тем же аминокислотным составом?

ГЛАВА 31

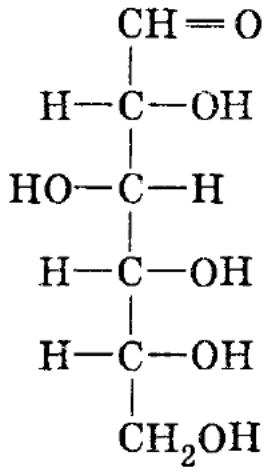
Углеводы

Углеводы — это природные органические соединения, имеющие общую формулу $C_m(H_2O)_n$ (m, $n > 3$). Углеводы делят на три основные группы: моносахариды, дисахариды и полисахариды.

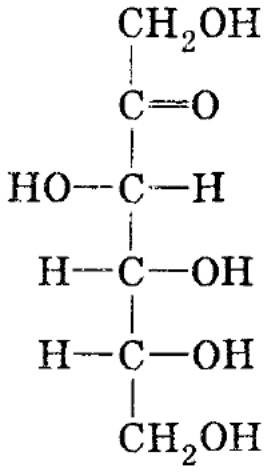
Моносахаридами называют такие углеводы, которые не могут гидролизоваться с образованием более простых углеводов. По числу атомов углерода моносахариды делят на тетрозы ($C_4H_8O_4$), пентозы ($C_5H_{10}O_5$) и гексозы ($C_6H_{12}O_6$). Важнейшие гексозы — рибоза, глюкоза и фруктоза:



рибоза



глюкоза



фруктоза

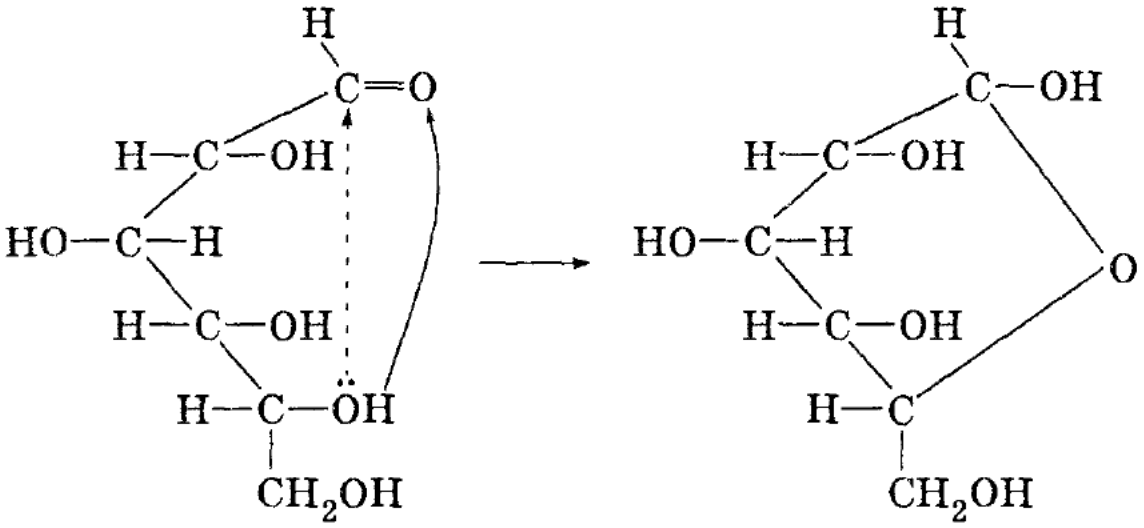
Все моносахариды представляют собой бифункциональные соединения, в состав которых входят неразветвленный углеродный скелет, несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа. Моносахариды с альдегидной группой называют *альдозами*, а с кетогруппой — *кетозами*. Так, глюкоза — это альдогексоза, а фруктоза — это кетогексоза.

Все моносахариды проявляют химические свойства многоатомных спиртов и некоторые свойства карбонильных соединений. В частности, альдозы могут окисляться до спиртокислот и восстанавливаться до спиртов, содержащих одну дополнительную гидроксильную группу. Для моносахаридов характерны также реакции *брожения*, которые протекают с расщеплением углеродного скелета.

Дисахариды — это продукты конденсации двух моносахаридов, например сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$. Полисахариды (крахмал, целлюлоза) образованы большим числом молекул моносахаридов. Важнейшее химическое свойство ди- и полисахаридов — способность к гидролизу с образованием моносахаридов.

Глава 31. Углеводы

Молекулы всех моносахаридов, а также многих дисахаридов могут существовать в линейной и циклической формах. Циклические формы образуются из линейных за счет присоединения одной из гидроксильных групп к карбонильной группе, например:



Образующиеся циклы содержат пять или шесть атомов, один из которых — кислород.

Основная биологическая роль углеводов заключается в том, что реакции их окисления дают энергию для жизненных процессов.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 25], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 28], [Фримантл, т. 2, гл. 20.2], [Еремина, 1998, § 26], [Потапов, гл. 19].

§ 31.1. Типовые задачи с решениями

Задача 31-1. Какие химические реакции подтверждают тот факт, что глюкоза — вещество с двойственной химической функцией?

Р е ш е н и е. Наличие альдегидной группы в составе глюкозы можно доказать по реакции «серебряного зеркала»:

$$C_6H_{12}O_6 + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} C_6H_{12}O_7 + 2Ag\downarrow.$$

Как многоатомный спирт, глюкоза образует ярко-синий раствор со свежеосажденным гидроксидом меди (II).

О т в е т. Реакции с Ag_2O и $Cu(OH)_2$.

Задача 31-2. Рассчитайте, сколько серебра можно получить при взаимодействии 18 г глюкозы с избытком аммиачного раствора оксида серебра. Какой объем (н. у.) газа выделится при спиртовом брожении такого же количества глюкозы, если выход продукта реакции составляет 75%?

Р е ш е н и е. Запишем уравнение реакции с аммиачным раствором оксида серебра в упрощенном виде:

$$C_6H_{12}O_6 + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} C_6H_{12}O_7 + 2Ag\downarrow$$

(на самом деле образуется не глюконовая кислота $C_6H_{12}O_7$, а ее аммонийная соль, однако на массу серебра это упрощение не влияет).

$\nu(C_6H_{12}O_6) = 18/180 = 0{,}1$ моль, $\nu(Ag) = 2 \cdot \nu(C_6H_{12}O_6) = 0{,}2$ моль. $m(Ag) = 0{,}2 \cdot 108 = 21{,}6$ г.

Реакция спиртового брожения глюкозы описывается уравнением:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow.$$

Из 0,1 моль глюкозы теоретически можно получить 0,2 моль CO_2, а практически — $0{,}2 \cdot 0{,}75 = 0{,}15$ моль, которые занимают объем $0{,}15 \cdot 22{,}4 = 3{,}36$ л.

О т в е т. 21,6 г серебра; 3,36 л углекислого газа.

Задача 31-3. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:

сахароза ⟶ глюкоза ⟶ глюконовая кислота?

Р е ш е н и е. Сахароза гидролизуется при нагревании в подкисленном растворе:

$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{t^\circ,\ H^+} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Глюкоза окисляется свежеосажденным гидроксидом меди (II) с образованием глюконовой кислоты ($C_6H_{12}O_7$):

$$CH_2OH{-}(CHOH)_4{-}CH{=}O + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_2OH{-}(CHOH)_4{-}COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O.$$

О т в е т. Гидролиз с последующим окислением.

Задача 31-4. При полном гидролизе сахарозы образовалось 270 г смеси глюкозы и фруктозы. Определите массы сахарозы и воды, которые вступили в реакцию.

Р е ш е н и е. Гидролиз сахарозы описывается уравнением:

$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}.$$

1-й способ (пропорция). При гидролизе одного моля сахарозы ($M_r = 342$) расходуется один моль воды ($M_r = 18$) и образуется по одному молю глюкозы и фруктозы ($M_r = 180$) общей массой $180 + 180 = 360$ г. Составляем две пропорции:

1) 342 г сахарозы ⟶ 360 г смеси 2) 18 г воды ⟶ 360 г смеси
x г сахарозы ⟶ 270 г смеси y г воды ⟶ 270 г смеси
$x = 270 \cdot 342/360 = 256{,}5$; $y = 270 \cdot 18/360 = 13{,}5$.

2-й способ (через количество вещества). Пусть в реакцию вступило x моль сахарозы, тогда образовалось по x моль глюкозы и фруктозы. Масса смеси равна: $270 = m$(глюкозы) + m(фруктозы) = $= 180x + 180x = 360x$, откуда $x = 0{,}75$.

$$m(\text{сахарозы}) = \nu \cdot M = 0{,}75 \cdot 342 = 256{,}5 \text{ г}.$$

Согласно уравнению реакции масса воды равна массе полученной смеси за вычетом массы сахарозы: $m(H_2O) = 270 - 256{,}5 = 13{,}5$ г.

Ответ. 256,5 г сахарозы, 13,5 г воды.

Задача 31-5. Установите формулу сложного эфира, образованного целлюлозой и азотной кислотой, если известно, что он содержит 6,76% азота по массе.

Решение. Запишем формулу целлюлозы в виде $(C_6H_7O_2(OH)_3)_n$. В реакции этерификации с азотной кислотой от одной до трех групп —OH могут превращаться в группы $-ONO_2$. Пусть число превращенных групп равно x, тогда общая формула сложного эфира: $(C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x)_n$.

Мономерное звено $C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x$ содержит такую же долю азота, что и вся макромолекула. Рассмотрим один моль мономерных звеньев. Его масса равна молярной массе: $6 \cdot 12 + 7 + 2 \cdot 16 + (3 - x) \cdot 17 + x \cdot 62 = 162 + 45x$ г. В нем содержится x моль атомов азота массой $14x$ г. По условию массовая доля азота равна 6,76%:

$$14x/(162 + 45x) = 0{,}0676,$$

откуда $x = 1$. Сложный эфир — мононитрат целлюлозы $(C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2))_n$.

Ответ. $(C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2))_n$.

§ 31.2. Задачи и упражнения

31-1. Приведите уравнение реакции, с помощью которой можно различить глюкозу и фруктозу.

31-2. Какая реакция, характерная для альдегидов, не свойственна глюкозе?

31-3. Напишите уравнения реакций по следующей схеме:

$$\text{Глюкоза} + X \longrightarrow Y;$$
$$\text{Фруктоза} + X \longrightarrow Y.$$

Определите неизвестные вещества X и Y.

3. Органическая химия

31-4. С помощью каких реакций можно доказать наличие в молекуле глюкозы: а) альдегидной группы; б) пяти гидроксильных групп?

31-5. Напишите уравнение реакции брожения глюкозы, при котором не выделяются газообразные продукты.

31-6. Как можно получить из глюкозы шесть разных калиевых солей, в состав которых входит углерод?

31-7. Полученное из глюкозы соединение $C_6H_{14}O_6$ в реакции с натрием образует соединение состава $C_6H_8Na_6O_6$, с гидроксидом меди (II) — комплексное соединение сине-фиолетового цвета. Напишите структурную формулу этого соединения и уравнения упомянутых реакций.

31-8. Полученное из глюкозы соединение $C_3H_6O_3$ в реакции с натрием образует соединение состава $C_3H_4Na_2O_3$, с карбонатом кальция — $C_6H_{10}CaO_6$, с этанолом в присутствии серной кислоты — $C_5H_{10}O_3$. Назовите это соединение и напишите уравнения реакций.

31-9. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow X \longrightarrow CH_3COOH.$$

Определите неизвестное вещество X.

31-10. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow X \longrightarrow CaCO_3.$$

Определите неизвестное вещество X.

31-11. Дезоксиуглеводы — это аналоги углеводов, в которых одна группа —OH заменена на атом водорода. Определите молекулярную формулу дезоксирибозы. Напишите уравнения ее реакций с водородом и аммиачным раствором оксида серебра.

31-12. Как распознать при помощи одного реактива глицерин, уксусный альдегид, уксусную кислоту, глюкозу? Напишите уравнения реакций.

31-13. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда фруктозы. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 16 атомов водорода в молекуле.

***31-14.** Имея в своем распоряжении из органических веществ только глюкозу, получите два сложных эфира, молекулы которых содержат по пять атомов углерода.

Глава 31. Углеводы

***31-15.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений (каждая стрелка — одна реакция):

$$C_5H_{10}O_4 \longrightarrow C_5H_{10}O_5 \longrightarrow C_6H_{12}O_5.$$

Напишите структурные формулы реагентов и укажите условия проведения реакций.

***31-16.** Моносахарид ксилоза отличается от рибозы расположением гидроксильной группы у третьего углеродного атома. Приведите схему, показывающую образование циклической формы ксилозы (α и β) из линейной.

31-17. Раствор глюкозы массой 200 г вступил в реакцию с избытком аммиачного раствора оксида серебра; при этом образовалось 8,64 г осадка. Вычислите массовую долю глюкозы в растворе.

31-18. При брожении глюкозы получено 11,5 г этанола. Какой объем углекислого газа (н. у.) при этом выделился?

31-19. Дерево при максимальной интенсивности фотосинтеза способно превращать за сутки 50 г оксида углерода (IV) в углеводы. Сколько литров кислорода (н. у.) при этом выделяется?

***31-20.** Рассчитайте плотность по воздуху смеси газов, образующихся при маслянокислом брожении глюкозы.

31-21. Сколько граммов глюкозы требуется для получения этилового спирта, если известно, что при нагревании полученного спирта с концентрированной серной кислотой образуется 10 мл диэтилового эфира (плотность 0,925 г/мл) с выходом 50%?

31-22. Вычислите массу 10%-ного раствора глюкозы, подвергшегося брожению, если известно, что при этом выделилось столько же газа, сколько его образуется при полном сгорании 35 мл этанола (плотность 0,8 г/мл).

***31-23.** Какую массу полного уксуснокислого сложного эфира можно получить из 20 г фруктозы? Какой реактив для этого понадобится?

31-24. Некоторое количество глюкозы разделили на две части в соотношении 1 : 2. Меньшую часть окислили аммиачным раствором оксида серебра и получили 21,6 г осадка. Какую массу шестиатомного спирта можно получить при восстановлении второй части глюкозы, если выход этой реакции составляет 75%?

***31-25.** Определите возможное строение кислородсодержащего органического соединения, 18 г которого могут прореагировать с 23,2 г оксида серебра (аммиачный раствор), а объем кислорода, необходимый для сжигания такого же количества этого вещества, равен объему образующегося при его сгорании оксида углерода (IV).

***31-26.** Смесь ацетальдегида и глюкозы общей массой 2,68 г растворили в воде и полученный раствор прибавили к аммиачному рас-

твору оксида серебра, приготовленному из 36 мл 34%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,4 г/мл). Выпавший при легком нагревании осадок отфильтровали и к нейтрализованному азотной кислотой фильтрату прибавили избыток раствора хлорида калия. При этом выпало 5,74 г осадка. Рассчитайте массовые доли веществ в исходной смеси. Напишите необходимые уравнения реакций.

*31-27. При реакции образца углевода с избытком уксусного ангидрида в пиридине образовалось 7,80 г сложного эфира и 5,40 г уксусной кислоты. Такой же образец углевода обработали избытком нитрата серебра в аммиачном растворе и получили 6,48 г осадка. Установите молекулярную формулу углевода и напишите его возможные структуры в линейной и фуранозной формах.

31-28. Напишите общие молекулярные формулы дисахаридов и трисахаридов, образованных гексозами.

31-29. Приведите структурную формулу мальтозы, которая представляет собой дисахарид, образованный двумя остатками α-глюкозы, связанными между собой через первый и четвертый атомы углерода.

*31-30. Целлобиоза — это изомер сахарозы, образованный двумя остатками β-глюкозы, которые связаны между собой через первый и четвертый атомы углерода. Напишите структурные формулы целлобиозы и продукта ее взаимодействия с метиловым спиртом в присутствии хлороводорода. Могут ли эти соединения вступать в реакцию «серебряного зеркала»?

*31-31. Сколько гидроксильных групп содержится в молекулах: а) сахарозы; б) мальтозы? Сколько из них могут реагировать с метанолом в присутствии соляной кислоты?

31-32. Соединение А — бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. При гидролизе А образуются два вещества с одинаковой относительной молекулярной массой, одно из которых — В — вступает в реакцию «серебряного зеркала», превращаясь в С, а другое — нет. Приведите возможные формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

31-33. Соединение А — белый нерастворимый в воде порошок, набухающий в горячей воде с образованием клейстера. Конечным продуктом гидролиза является вещество В, которое под действием фермента молочнокислых бактерий образует соединение С с двойственной химической функцией, накапливающееся при скисании молока. Приведите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

31-34. Соединение А — твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Под действием избытка азотной кислоты соединение А переходит в сложный эфир В, а под действием избытка уксусного ангидрида —

в сложный эфир С. Приведите формулу вещества А и возможные формулы веществ В и С, а также уравнения реакций.

31-35. Как можно убедиться в том, что сахароза в стакане сладкого чая не гидролизуется?

31-36. Предложите способ получения этилацетата из сахарозы. Напишите уравнения необходимых реакций.

31-37. Из сахарозы, не используя других углеродсодержащих соединений, получите пентаацетат глюкозы.

31-38. Приведите примеры реакций этерификации с участием целлюлозы (не менее двух).

31-39. Какие продукты могут образоваться при частичном и полном гидролизе крахмала?

31-40. Напишите схемы основных реакций, протекающих в процессе приготовления самогона из картофеля.

31-41. Каким образом из древесных отходов можно получить искусственный каучук? Приведите уравнения реакций.

***31-42.** Установите простейшую формулу углевода, который содержит 49,4% кислорода по массе.

31-43. Какой объем углекислого газа (при температуре 15 °С и давлении 96 кПа) образуется при сжигании 85,5 г сахарозы?

31-44. В каком соединении массовая доля углерода больше: в глюкозе или в сахарозе? Постарайтесь ответить качественно, не используя расчетов.

31-45. Сколько звеньев $C_6H_{10}O_5$ содержится в целлюлозе: а) льняного волокна (M_r = 5,9 млн); б) хлопкового волокна (M_r = 1,75 млн)?

31-46. Массовая доля крахмала в картофеле составляет 20%. Какую массу глюкозы можно получить из 1620 кг картофеля, если выход продукта реакции составляет 75% от теоретического?

31-47. Сколько граммов спирта можно получить из 1 кг кукурузных зерен, которые содержат 70% крахмала по массе?

31-48. Из чего можно получить больше этилового спирта: из 1 кг глюкозы или 1 кг крахмала при условии, что все реакции протекают количественно? Ответ обоснуйте, не прибегая к расчетам.

31-49. Какая масса целлюлозы потребуется для получения 356,4 кг тринитроцеллюлозы?

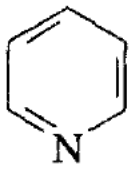
31-50. Установите формулу сложного эфира, образованного целлюлозой и азотной кислотой, если известно, что он содержит 14,14% азота по массе.

***31-51.** При полном гидролизе 198 г полисахарида образовалось 225 г моносахарида. Определите молекулярную формулу моносахарида. Найдите среднюю степень полимеризации, если известно, что в реакцию вступило 10^{20} молекул полисахарида.

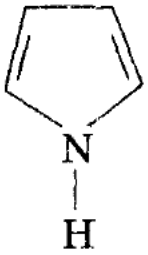
ГЛАВА 32

Азотсодержащие гетероциклические соединения. Нуклеиновые кислоты

В азотсодержащих гетероциклических соединениях атом азота входит в состав цикла. В зависимости от числа атомов в цикле различают пяти- и шестичленные гетероциклы. Важнейший пятичленный гетероцикл — пиррол, шестичленный — пиридин:



пиридин

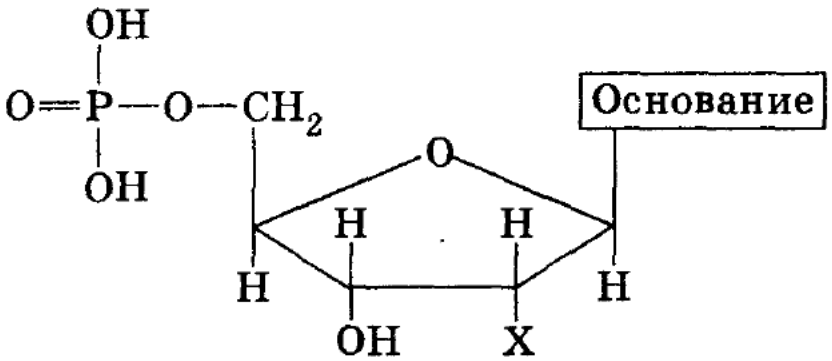


пиррол

В молекуле пиррола неподеленная пара электронов атома азота входит в состав ароматической π-электронной системы, поэтому пиррол лишен основных свойств. Напротив, неподеленная пара электронов атома азота в пиридине свободна, поэтому пиридин проявляет свойства слабого основания.

Нуклеиновые кислоты — это природные высокомолекулярные соединения, *полинуклеотиды*, которые играют огромную роль в хранении и передаче наследственной информации. Молекулярная масса нуклеиновых кислот может меняться от 100 тыс. до 100 млн. Мономерной единицей нуклеиновых кислот являются *нуклеотиды*.

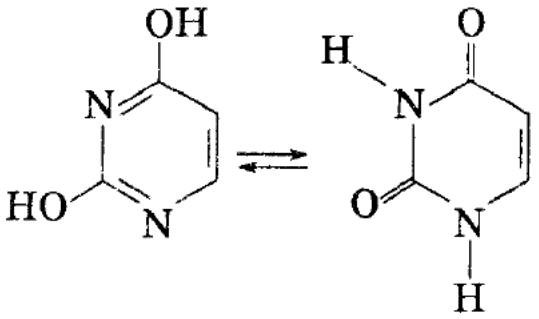
В состав нуклеотидов входят азотистые основания, углеводы (β-рибоза или β-дезоксирибоза) и фосфорная кислота. Общая формула нуклеотидов:



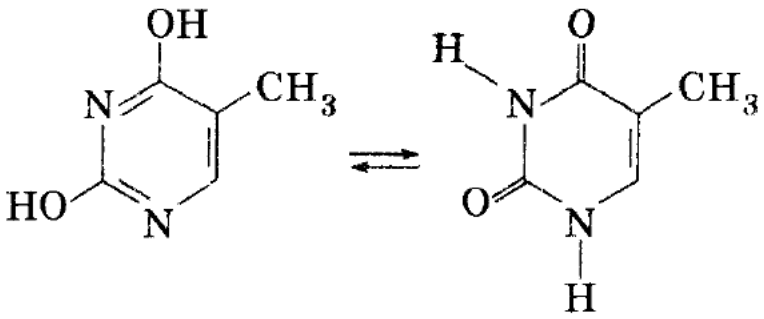
где X = OH для рибонуклеотидов, построенных на основе рибозы, и X = H для дезоксирибонуклеотидов, построенных на основе дезоксирибозы. Нуклеиновые кислоты, состоящие из рибонуклеотидов, на-

зываются *рибонуклеиновыми кислотами* (*РНК*). Нуклеиновые кислоты, состоящие из дезоксирибонуклеотидов, называются *дезоксирибонуклеиновыми кислотами* (*ДНК*).

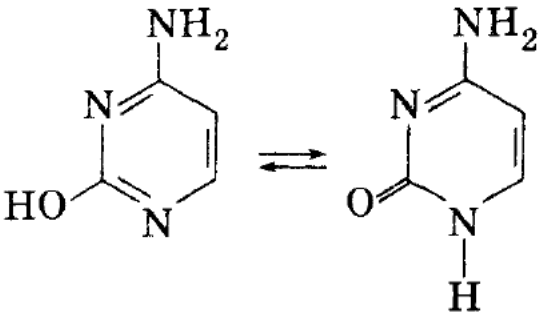
Азотистые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот, делят на два класса — пиримидиновые и пуриновые основания. Пиримидиновые основания — это производные пиримидина: *урацил, тимин, цитозин.*



урацил
(2,4-дигидроксипиримидин)



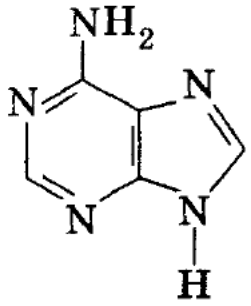
тимин
(2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин)



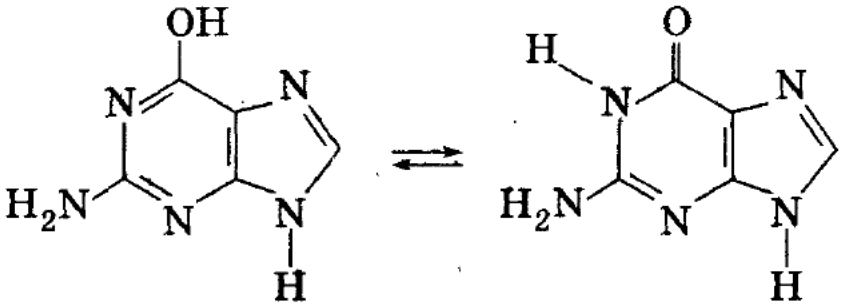
цитозин (4-амино-2-гидроксипиримидин)

Каждое из этих оснований может существовать в двух формах. В свободном состоянии эти основания существуют в ароматической форме, а в состав нуклеиновых кислот они входят в NH-форме.

Пуриновые основания — это производные пурина: *аденин, гуанин.*



аденин (6-аминопурин)



гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

В состав РНК входят аденин, гуанин, цитозин и урацил. В состав ДНК входят эти же основания, за исключением урацила, которого заменяет тимин.

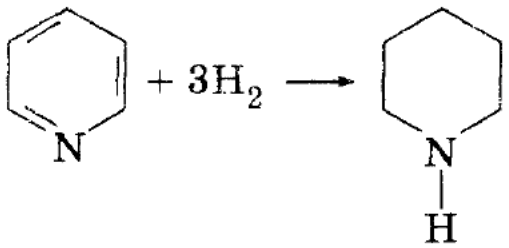
Биологическая роль нуклеиновых кислот заключается в том, что ДНК хранит наследственную информацию организма в виде последовательности дезоксирибонуклеотидов, различающихся азотистыми основаниями. В ДНК в закодированном виде записан состав всех белков организма. Каждой аминокислоте, входящей в состав белков, соответствует свой код в ДНК, а именно — три конкретных нуклеотида. Молекулы РНК переносят информацию от ДНК к местам клетки, где происходит синтез белка.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 27], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 31], [Фримантл, т. 2, гл. 20.2], [Еремина, 1998, § 28], [Потапов, гл. 21, 22].

§ 32.1. Типовые задачи с решениями

Задача 32-1. Какой объем водорода понадобится для каталитического гидрирования 100 г пиридина при температуре 200 °С и давлении 500 кПа?

Р е ш е н и е. Для гидрирования пиридина необходимо трехкратное количество водорода, при этом ароматическая система разрушается и образуется циклический вторичный амин:



Количество вещества $\nu(C_5H_5N) = m/M = 100/79 = 1{,}27$ моль, $\nu(H_2) = 3 \cdot \nu(C_5H_5N) = 3{,}81$ моль. Объем водорода можно найти по уравнению Клапейрона—Менделеева: $V = \nu RT/P = 3{,}81 \cdot 8{,}31 \cdot 473/500 = 30{,}0$ л.

О т в е т. 30,0 л H_2.

Задача 32-2. При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, образовалось 1,2 л углекислого газа, 0,75 л паров воды и 0,15 л азота (объемы измерялись при одинаковых условиях). Установите возможную структуру этого соединения.

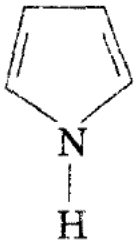
Р е ш е н и е. Общая формула азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, — $C_xH_yN_z$. Уравнение сгорания имеет вид:

$$C_xH_yN_z + (x + y/4)O_2 \longrightarrow xCO_2 + (y/2)H_2O + (z/2)N_2.$$

По закону Авогадро отношение объемов продуктов реакции равно отношению коэффициентов в уравнении реакции, поэтому

$$x : y/2 : z/2 = 1{,}2 : 0{,}75 : 0{,}15 = 8 : 5 : 1.$$

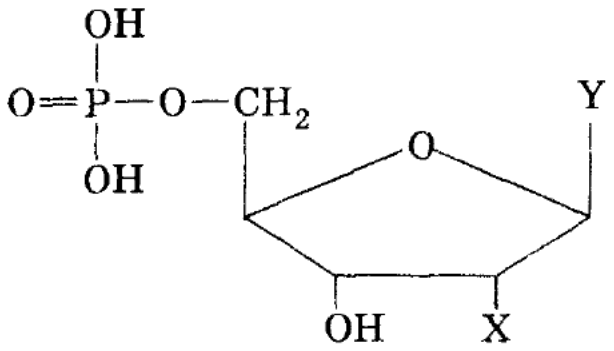
Минимальные значения x, y, z, удовлетворяющие этому соотношению, равны: $x = 4$, $y = 5$, $z = 1$. Молекулярная формула гетероцикла — C_4H_5N. Это — пиррол:



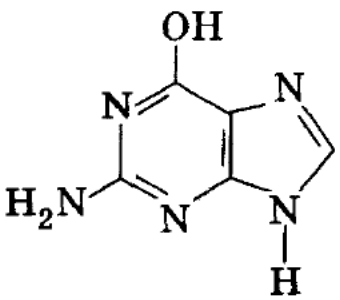
Ответ. C_4H_5N — пиррол.

Задача 32-3. Установите структуру нуклеотида, имеющего молекулярную формулу $C_{10}H_{14}N_5O_8P$.

Решение. Общая формула нуклеотидов:



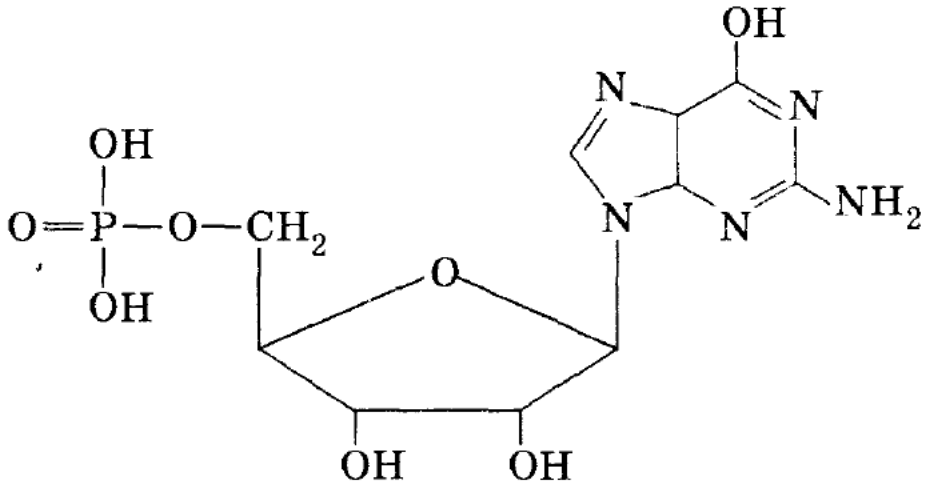
где X — H (для дезоксирибонуклеотидов) или —OH (для рибонуклеотидов), Y — азотистое основание. Согласно молекулярной формуле нуклеотида, в состав основания Y входят пять атомов азота, пять атомов углерода (другие пять атомов углерода входят в состав остатка углевода — рибозы или дезоксирибозы) и один или два атома кислорода. Единственное азотистое основание, удовлетворяющее этим требованиям, — гуанин:



Поскольку в состав нуклеотида входят 8 атомов кислорода, а в состав остатков фосфорной кислоты и основания — пять (четыре из

кислоты и один из основания), то остаток углевода должен содержать три атома кислорода, т. е. X = OH; углевод — рибоза.

Искомый нуклеотид построен из остатков рибозы, гуанина и фосфорной кислоты. Его структурная формула:



Ответ. Нуклеотид построен из остатков рибозы, гуанина и фосфорной кислоты.

§ 32.2. Задачи и упражнения

32-1. Сколько электронов содержит ароматическая система: а) пиридина; б) пиррола? Сколько из них принадлежали атому азота?

32-2. Напишите общие формулы гомологических рядов пиррола и пиридина.

32-3. Сколько ближайших гомологов имеет пиридин? Напишите их структурные формулы.

32-4. Напишите уравнения реакций, доказывающих сходство пиридина с аммиаком.

32-5. Напишите уравнения реакций по следующей схеме:

$$\text{Пиридин} + X \longrightarrow \ldots$$
$$\text{Пиррол} + X \longrightarrow \ldots$$

Определите неизвестное вещество X.

32-6. Напишите структурные формулы всех возможных диметилпиридинов.

32-7. Некоторое производное пиридина имеет молекулярную формулу $C_6H_5NO_2$. Известно, что это вещество реагирует с гидрокарбонатом натрия. Установите его возможную структурную формулу.

32-8. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и два метильных радикала.

32-9. Напишите структурную формулу одного из вторичных аминов, изомерных этилпиридину.

32-10. Объясните, почему продукт полного гидрирования пиррола — пирролидин — имеет свойства достаточно сильного основания.

32-11. Вещество А — бесцветная жидкость, неограниченно растворимая в воде, содержится в каменноугольной смоле. Вещество А обладает слабоосновными свойствами. Продукт гидрирования вещества А — вещество В — основание, которое с соляной кислотой образует соль С. Что собой представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.

32-12. Приведите по одному примеру реакций замещения и присоединения с участием пиридина.

32-13. Приведите по одному примеру реакций замещения и присоединения с участием пиррола.

32-14. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{Пиррол} + H_2 \longrightarrow X$$
$$X + H_2SO_4 \longrightarrow Y$$

32-15. При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, образовалось 7,5 л углекислого газа, 3,75 л паров воды и 0,75 л азота (объемы измерены при одинаковых условиях). Установите структуру исходного соединения.

32-16. При взаимодействии 115 г бензольного раствора пиррола с металлическим калием выделилось 1,12 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

32-17. Образец гомолога пиридина массой 7,49 г может полностью прореагировать с 25,6 г 10%-ной соляной кислоты. Определите молекулярную формулу гомолога и напишите структурные формулы четырех его изомеров.

32-18. Даны образцы пиррола и пиридина равной массы. Какой образец может присоединить больше водорода?

***32-19.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:

$$C_7H_{10}NCl \longleftarrow C_7H_9N \longrightarrow C_6H_5NO_2.$$

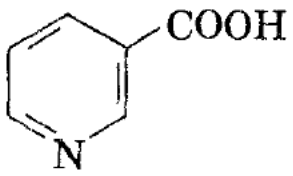
Напишите структурные формулы реагентов.

***32-20.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:

$$C_7H_{10}N_2O_3 \longleftarrow C_7H_9N \longrightarrow C_7H_5NO_4.$$

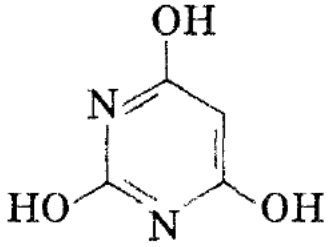
Напишите структурные формулы реагентов.

32-21. Предскажите химические свойства ценного фармацевтического сырья — никотиновой кислоты:



Напишите по одному уравнению реакций, характеризующих свойства функциональной группы, гетероатома и ароматической системы.

32-22. Предскажите химические свойства барбитуровой кислоты:



производные которой применяются в качестве снотворных средств. Напишите по одному уравнению реакций, характеризующих свойства гетероатомов, функциональных групп и ароматической системы.

***32-23.** Органическое соединение А с молекулярной формулой C_6H_7ON при действии избытка хлороводорода образует вещество Б состава $C_6H_7NCl_2$. При каталитическом гидрировании А превращается в соединение В состава $C_6H_{13}ON$, а при кипячении с нейтральным раствором перманганата калия дает вещество Г состава $C_6H_4O_2NK$. При действии ацетилхлорида исходное соединение А превращается в соединение Д состава $C_8H_{10}O_2NCl$, которое при действии гидрокарбоната калия превращается в соединение Е состава $C_8H_9O_2N$. Предложите возможные структурные формулы веществ А — Е и напишите уравнения проведенных реакций.

***32-24.** Как изменится масса трубки с раскаленным оксидом меди (II) после пропускания через нее водорода, полученного при взаимодействии металлического калия с 15 г смеси глицерина, фенола и пиррола с мольным соотношением веществ 1 : 2 : 3 соответственно?

***32-25.** Смесь пиррола, 3-метилпиридина и бутанола-2 реагирует с избытком калия с выделением 6,01 л водорода (измерено при 20 °С и давлении 1 атм). Такое же количество смеси после исчерпывающего каталитического гидрирования может прореагировать с 76,0 г 36%-ной соляной кислоты. Найдите массу 3-метилпиридина в исходной смеси. Все реакции идут количественно.

32-26. Перечислите основные отличия РНК от ДНК.

32-27. Какие продукты образуются при: а) частичном; б) полном гидролизе нуклеиновых кислот?

32-28. Какой из нуклеозидов имеет наименьшее число атомов кислорода в молекуле? Напишите его структурную формулу.

32-29. Какой из нуклеотидов имеет наибольшее число атомов кислорода в молекуле? Напишите его структурную формулу.

32-30. Установите структуру нуклеотида, имеющего молекулярную формулу $C_{10}H_{14}N_5O_6P$.

32-31. Установите структуру нуклеотида, имеющего молекулярную формулу $C_9H_{14}N_3O_8P$.

32-32. В одной из цепей ДНК аденина 29% (мольная доля), гуанина 26%, тимина 21%. Определите мольное содержание оснований в комплементарной цепи.

***32-33.** Органическое основание X образуется при гидролизе некоторых нуклеотидов. При полном сгорании 1,68 г этого основания образовалась газовая смесь, которую пропустили через трубку с негашеной известью (оксидом кальция). Масса трубки увеличилась на 3,18 г. Содержимое трубки промыли большим количеством воды. Масса нерастворившегося остатка составила 6,00 г. Установите структурную формулу вещества X и приведите два уравнения реакций, характеризующих его химические свойства.

***32-34.** При обработке продуктов гидролиза 4,83 г дезоксирибонуклеотида, содержащего 8,70% азота по массе, избытком известковой воды выпало 2,325 г осадка. Установите структурную формулу дезоксирибонуклеотида и напишите уравнения реакций.

ГЛАВА 33

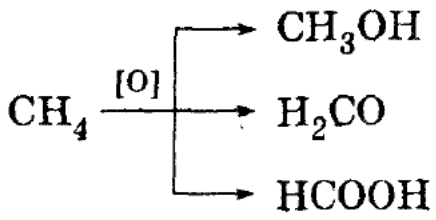
Природные источники и промышленные способы получения органических веществ

Все органические вещества, используемые в быту, в промышленности и в лабораториях, получают из углеводородов, которые содержатся в трех основных природных источниках: природном газе, нефти и каменном угле.

Природный газ содержит в основном метан с небольшими добавками этана, пропана, бутана. При его промышленной переработке получают ацетилен:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} C_2H_2 + 3H_2,$$

простейшие кислородсодержащие соединения:



и синтез-газ:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{800\ ^\circ C,\ Al_2O_3} CO + 3H_2.$$

Главное преимущество природного газа — низкая себестоимость.

Каменный уголь — ценный природный источник ароматических соединений. При его коксовании образуются кокс, коксовый газ и каменноугольная смола, содержащая бензол, пиридин, фенол, нафталин и их гомологи.

Важнейший источник органических соединений — нефть, которая представляет собой сложную смесь углеводородов: алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов. Соотношение этих компонентов может меняться в достаточно широком диапазоне в зависимости от типа месторождения. Нефть перерабатывают физическим и химическим способами. Физический способ — это разделение смеси на фракции путем перегонки. При этом получают разные виды топлива: бензин, лигроин, керосин, дизельное топливо, а также мазут.

Наиболее ценные продукты получают при химической переработке нефти: крекинге, пиролизе и ароматизации. Крекинг — это разложение высших углеводородов на более простые, которое происходит при сильном нагревании нефти (~500 °С) с катализаторами (каталитический крекинг) или в их отсутствие (термический крекинг):

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_mH_{2m} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2}.$$

При крекинге образуются предельные и непредельные углеводороды, причем в присутствии катализаторов они имеют преимущественно разветвленную структуру.

При более сильном нагревании (700—900 °С) происходит пиролиз нефти, т. е. более глубокий, чем при крекинге, распад с образованием простейших углеводородов, в частности этилена, бензола и толуола.

Ароматизация нефти происходит при сильном нагревании без доступа воздуха и в присутствии катализаторов. При этом предельные углеводороды превращаются в ароматические:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{500\ ^\circ C,\ Pt/Al_2O_3} C_nH_{2n-6} + 4H_2.$$

Полученные из первичных источников углеводороды используют дальше в химической промышленности для синтеза следующих

веществ: пластмасс, синтетического каучука, химических волокон, синтетического топлива, красителей, фармацевтических препаратов, химических реактивов. В настоящее время из нефти получают 90% всех органических соединений.

Промышленные методы синтеза органических соединений часто отличаются от лабораторных. Основное требование к промышленному процессу — низкая себестоимость продукта, поэтому в промышленности используют дешевые и доступные в больших количествах вещества: кислород, водород, воду, уголь и т. д. Кроме того, в промышленных синтезах довольно часто в качестве реагентов используют не индивидуальные вещества, а смеси.

Другое отличие промышленных методов синтеза от лабораторных заключается в том, что в промышленных масштабах легче создавать жесткие условия проведения реакций: высокие температуры, давление, специальные катализаторы.

В последнее время все более важное значение приобретают проблемы экологии, поэтому при разработке промышленных процессов особое внимание уделяют проблеме утилизации токсичных отходов.

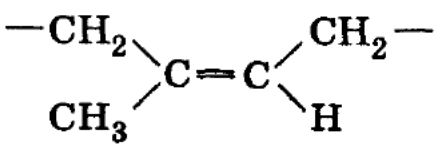
Из перечисленных выше продуктов промышленности органического синтеза мы кратко рассмотрим только те, которые относятся к полимерам. Полимеры — это соединения с большой молекулярной массой, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся фрагментов. Полимеры получают с помощью реакций двух основных типов — полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация протекает по общему уравнению:

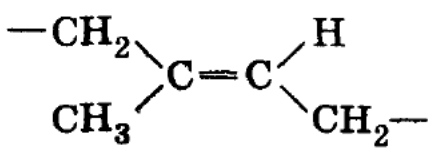
$$n\mathrm{X} \longrightarrow (-\mathrm{X}-)_n.$$

Молекула X называется мономером. Реакции полимеризации идут в результате присоединения по кратным связям или за счет раскрытия циклов. При полимеризации получают пластмассы (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид) и синтетический каучук (бутадиеновый и изопреновый).

Свойства полимеров зависят от их строения, которое, в свою очередь, определяется условиями синтеза. Наиболее ценными свойствами обладают полимеры с регулярным, т. е. строго повторяющимся, строением. Например, мономерное звено изопренового каучука (синтетического или натурального) содержит двойную связь и может иметь *цис*- или *транс*-конфигурацию:



цис-



транс-

В натуральном каучуке почти все звенья имеют одну и ту же *цис*-конфигурацию. Чем выше доля таких звеньев в синтетическом каучуке, тем ближе он по свойствам к натуральному.

Для управления свойствами пластмасс и каучуков иногда используют сополимеризацию, т. е. реакцию, в которой участвуют несколько мономеров одновременно. Образующийся сополимер может иметь регулярное строение, при котором элементарные звенья строго чередуются:

$$(-X-Y-)_n$$

или нерегулярное строение с беспорядочно чередующимися звеньями:

—X—Y—X—Y—Y—X—X—X—Y—X—X—Y—Y—Y—X—Y—.

Примером данной реакции может служить сополимеризация бутадиена и стирола с образованием бутадиенстирольного каучука.

В реакциях поликонденсации участвуют мономеры, имеющие две или более функциональные группы, которые могут реагировать друг с другом с выделением простой молекулы (обычно воды). При реакции поликонденсации из n молекул мономера выделяется $(n - 1)$ молекул воды, например:

$$n\text{H—X—OH} \longrightarrow \text{H}(-\text{X}-)_n\text{OH} + (n - 1)\text{H}_2\text{O}.$$

Эти реакции используют для синтеза пластмасс (в частности, фенолоформальдегидных смол) и синтетических волокон.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, § 19.7; гл. 32], [Фримантл, т. 2, гл. 18.3; гл. 20.3, 20.4].

§ 33.1. Типовые задачи с решениями

Задача 33-1. Какие ценные промышленные материалы можно получить в результате следующих реакций:

а) $CH_2{=}CHCl \longrightarrow$ ...;

б) $C_6H_5NO_2 + H_2 \longrightarrow$ ...;

в) $C_6H_6 + C_3H_6 \longrightarrow$ ...;

г) $C_6H_5OH + H_2CO \longrightarrow$?

Напишите полные уравнения реакций.

Р е ш е н и е. а) Полимеризацией винилхлорида получают ценную пластмассу — поливинилхлорид:

$$n\text{CH}_2{=}\text{CHCl} \longrightarrow (-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n.$$

б) Восстановлением нитробензола получают анилин, который используют для производства красителей:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

в) Реакцией бензола с пропеном в присутствии кислотных катализаторов получают изопропилбензол (кумол):

$$C_6H_6 + C_3H_6 \longrightarrow C_6H_5{-}CH(CH_3)_2,$$

при окислении которого кислородом воздуха образуются сразу два ценных продукта — фенол и ацетон:

$$C_6H_5{-}CH(CH_3)_2 + O_2 \longrightarrow C_6H_5{-}OH + CH_3COCH_3.$$

г) Реакция фенола с формальдегидом приводит к образованию фенолоформальдегидных смол — ценных термореактивных пластмасс. Уравнение реакции линейной поликонденсации — см. ниже, в задаче 33-4.

Задача 33-2. Предложите схемы получения уксусной кислоты: а) из природного газа; б) из нефти.

а) Уксусную кислоту в промышленности получают окислением бутана кислородом воздуха:

$$2C_4H_{10} + 5O_2 = 4CH_3COOH + 2H_2O.$$

Бутан из метана можно получить, используя реакции бромирования и удвоения цепи по следующей схеме (см. задачу 22-5):

$$CH_4 \xrightarrow{Br_2,\ h\nu} CH_3Br \xrightarrow{Na} C_2H_6 \xrightarrow{Br_2,\ h\nu} C_2H_5Br \xrightarrow{Na} C_4H_{10}.$$

б) Крекингом октана, который входит в бензиновую фракцию нефти, можно получить бутан:

$$C_8H_{18} \xrightarrow{500\ ^\circ C} C_4H_{10} + C_4H_8.$$

Далее бутан окисляют в уксусную кислоту, как и в п. а).

Задача 33-3. Определите среднюю степень полимеризации в образце природного каучука, средняя молярная масса которого равна 200 000 г/моль. Изобразите структуру мономерного звена.

Р е ш е н и е. Природный каучук представляет собой полиизопрен, в котором большинство звеньев находится в *цис*-конфигурации. Получение каучука из изопрена можно представить как 1,4-присоединение:

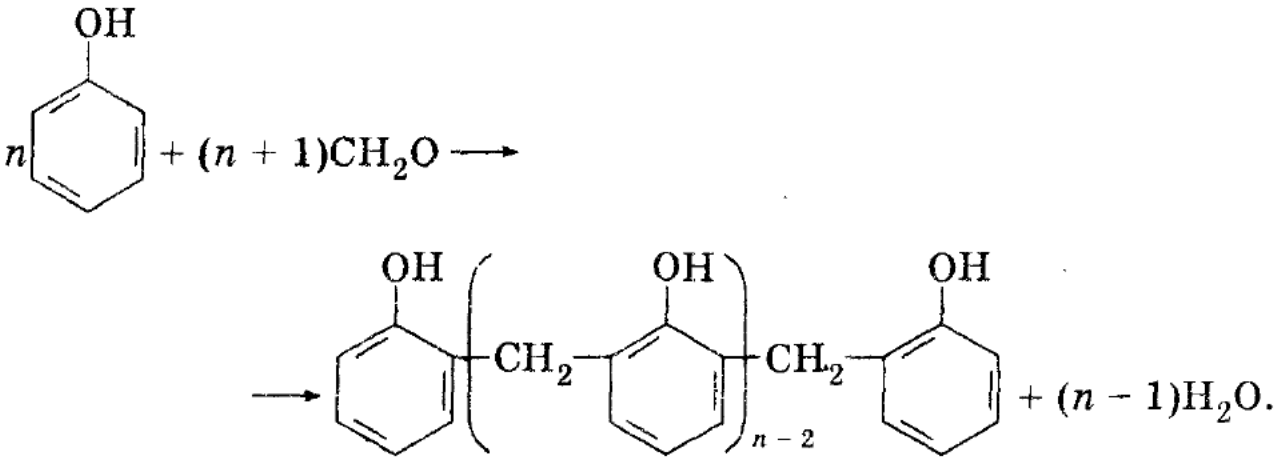
$$n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \left(-CH_2 \diagdown \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = C \diagup \begin{matrix} CH_2- \\ H \end{matrix} \right)_n .$$

Каждое мономерное звено имеет молекулярную формулу C_5H_8 и молярную массу 68 г/моль. В одной молекуле полимера в среднем содержится 200 000/68 = 2940 мономерных звеньев.

Ответ. Степень полимеризации — 2940.

Задача 33-4. 28,2 г фенола нагрели с избытком формальдегида в присутствии кислоты. При этом образовалось 5,116 г воды. Определите среднюю молярную массу полученного высокомолекулярного продукта реакции, считая, что поликонденсация протекает только линейно и фенол полностью вступает в реакцию.

Решение. Уравнение линейной поликонденсации фенола и формальдегида можно записать следующим образом:



Согласно этому уравнению отношение количеств воды и фенола равно $(n-1)/n$, что позволяет найти значение n. Количество вещества $\nu(C_6H_5OH)$ = 28,2/94 = 0,300 моль, $\nu(H_2O)$ = 5,116/18 = = 0,2842 моль.

$$\nu(H_2O)/\nu(C_6H_5OH) = 0{,}2842/0{,}300 = (n-1)/n,$$

откуда n = 19. Молярная масса продукта конденсации равна:

$$M = M(C_6H_4OH) + 17 \cdot M(CH_2C_6H_3OH) + M(CH_2C_6H_4OH) = 93 + 17 \cdot 106 + 107 = 2002 \text{ г/моль}.$$

Ответ. 2002 г/моль.

***Задача 33-5.** При крекинге предельного углеводорода образовалась смесь трех газов, плотность которой в 1,5 раза меньше плотности исходного углеводорода. С каким выходом прошел крекинг?

Решение. При крекинге образовалась смесь трех газов: двух продуктов и непрореагировавшего алкана. Поэтому крекинг можно описать единственным уравнением:

$$\overset{x}{C_nH_{2n+2}} \longrightarrow \overset{x}{C_mH_{2m}} + \overset{x}{C_{n-m}H_{2(n-m)+2}}.$$

Возьмем один моль исходного алкана. Пусть выход реакции равен x, т. е. в реакцию вступило x моль алкана C_nH_{2n+2} и образовалось по x моль алкена C_mH_{2m} и низшего алкана $C_{n-m}H_{2(n-m)+2}$. В полученной смеси: $\nu(C_nH_{2n+2}) = 1 - x$, $\nu(C_mH_{2m}) = x$, $\nu(C_{n-m}H_{2(n-m)+2}) = x$. Плотность газов прямо пропорциональна молярной массе, следовательно, средняя молярная масса конечной смеси в 1,5 раза меньше молярной массы исходного алкана:

$$\frac{(14n + 2) \cdot (1 - x) + 14mx + (14n - 14m + 2) \cdot x}{(1 - x) + x + x} = \frac{14n + 2}{1{,}5}.$$

Если раскрыть скобки в числителе левой дроби, то окажется, что он равен числителю правой дроби. Это и понятно: ведь в числителе находится общая масса веществ, которая в результате крекинга не изменяется, поскольку все газы остаются в системе. Раз равны числители, то равны и знаменатели:

$$1 + x = 1{,}5,$$

откуда $x = 0{,}5$. Выход реакции крекинга — 50%.

Ответ. 50%.

§ 33.2. Задачи и упражнения

33-1. Какие ценные вещества можно получить в результате следующих реакций:

а) $C_6H_5CH{=}CH_2 \longrightarrow \ldots$;

б) $CH_4 + O_2 \longrightarrow \ldots$;

в) $C_4H_{10} + O_2 \longrightarrow \ldots$;

г) $H_2N(CH_2)_6NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow \ldots$;

д) $(C_6H_{10}O_5)_n + (CH_3CO)_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

33-2. Углеводород неразветвленного строения А изомеризуется в вещество В, которое при дегидрировании образует соединение С, применяемое в синтезе каучука. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

33-3. При крекинге углеводорода А образуются два других углеводорода с одинаковым числом углеродных атомов. Углеводород с меньшей относительной молекулярной массой В при дегидрировании образует вещество С, которое используют в синтезе каучука. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

33-4. Углеводород А, который легче воздуха, присоединяет в присутствии хлорида ртути (II) хлороводород и превращается при этом в вещество В, которое при определенных условиях образует вещество С, имеющее тот же качественный и количественный состав, но гораздо бóльшую относительную молекулярную массу. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

33-5. Углеводород А, подвергающийся полимеризации с образованием каучука, в реакции с избытком брома образует соединение состава $C_5H_8Br_4$, а при гидрировании превращается в разветвленный углеводород C_5H_{12}. Назовите соединение А и напишите уравнения реакций.

33-6. Предложите схемы получения из природного газа следующих веществ: а) щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$; б) анилина; в) бутадиена.

33-7. Составьте уравнение реакции полимеризации углеводорода C_4H_8 с разветвленным углеродным скелетом.

33-8. Напишите уравнение между бутадиеном и стиролом, приводящее к образованию полимера регулярного строения.

33-9. Исходя из неорганических веществ, получите полимер с четырьмя атомами углерода в элементарном звене.

33-10. Предложите способы получения из этанола двух полимеров с разным числом атомов углерода в элементарном звене.

33-11. Органическое стекло представляет собой полимер метилового эфира метакриловой кислоты — простейшей непредельной карбоновой кислоты с разветвленным скелетом. Напишите уравнение реакции образования оргстекла.

33-12. Имеются два образца топлива. Один получен прямой перегонкой нефти, другой — крекингом нефти. Как различить эти два образца?

33-13. Один из сортов нефти содержит 0,5% S по массе. Считая, что вся сера содержится только в сероводороде, определите массовую долю последнего в нефти.

33-14. Определите среднюю формулу нефти, если считать, что она состоит только из алифатических предельных углеводородов.

***33-15.** В одном из сортов нефти массовая доля углерода превосходит массовую долю водорода в 5,7 раз. Считая, что этот сорт состоит только из алканов и циклоалканов и что среднее число атомов углерода в молекулах углеводородов равно 12, определите мольную долю алканов.

33-16. Какую массу каучука можно получить из 100 кг 96%-ного этанола, если выход реакции Лебедева составляет 60%, а реакции полимеризации — 80%?

33-17. Определите среднюю степень полимеризации в образце бутадиенового каучука, средняя молярная масса которого равна 100 000 г/моль. Изобразите структуру мономерного звена.

33-18. Сравните массовые доли углерода в полимере и мономере, если полимер получен в результате реакции: а) полимеризации; б) поликонденсации с выделением воды. Ответ мотивируйте.

33-19. Определите строение непредельного углеводорода с открытой цепью углеродных атомов, на полное каталитическое гидрирование 1,62 г которого потребовалось 1,34 л водорода (н. у.). Исходный углеводород широко используется в промышленности для производства каучука.

33-20. К 1,12 л бесцветного газа (н. у.), полученного из карбида кальция, присоединили хлороводород, образовавшийся при действии концентрированной серной кислоты на 2,93 г поваренной соли. Продукт присоединения хлороводорода полимеризовался с образованием 2,2 г полимера. Какой полимер был получен? Каков выход превращения мономера в полимер (в % от теоретического)?

***33-21.** При крекинге предельного углеводорода образовалась смесь трех газов, плотность которой в 1,7 раза меньше плотности исходного углеводорода. С каким выходом (в %) прошел крекинг?

4

Химия на вступительных экзаменах в вуз

ГЛАВА 34

Варианты билетов на вступительных экзаменах по химии 1998 г.

§ 34.1. Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Химический факультет

Вариант СО-98-1

1. Приведите пример химической реакции, в которой при взаимодействии соли с кислотой образуется другая соль и основание (1 балл).

2. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих схему превращений (2 балла):

$$P^0 \longrightarrow P^{-3} \longrightarrow P^{-3} \longrightarrow P^{+5} \longrightarrow P^{+5}.$$

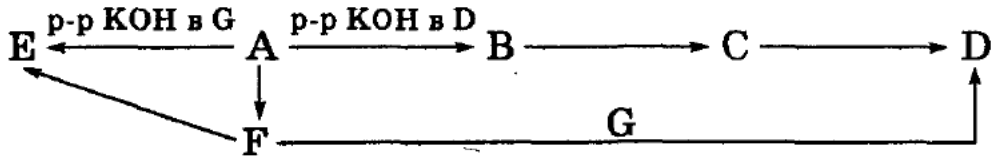
3. Напишите уравнения реакций окисления бромида хрома (III) пероксидом водорода в кислой и щелочной средах (2 балла).

4. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_{10}H_{12} \longrightarrow C_3H_6O_2 \longrightarrow C_3H_5OCl \longrightarrow C_{10}H_{12}O_2.$$

В уравнениях укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций (3 балла).

5. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества (4 балла).

6. Смешали по три моля веществ A, B, C. После установления равновесия A + B = 2C в системе обнаружили пять молей вещества C. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (в мольных %), полученной смешением веществ A, B, C в мольном соотношении 3 : 2 : 1 при той же температуре (4 балла).

7. При сжигании образца вещества массой 10,7 г получили 30,8 г CO_2, 8,1 г H_2O и 1,4 г N_2. Для полного гидрирования образца такой же массы при температуре 227 °C и давлении 138,5 кПа потребовалось 9,0 л водорода. При полном испарении образца этого вещества массой 3,21 г получен газ объемом 1,25 л при температуре 227 °C и давлении 99,7 кПа. Определите возможную структурную формулу вещества и приведите структурные формулы четырех его изомеров (4 балла).

Вариант СО-98-2

1. Приведите пример химической реакции, в которой при взаимодействии двух солей образуются кислота, основание и другая соль (1 балл).

2. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих схему превращений (2 балла):

$$N^{-3} \longrightarrow N^0 \longrightarrow N^{+2} \longrightarrow N^{+4} \longrightarrow N^{+3}.$$

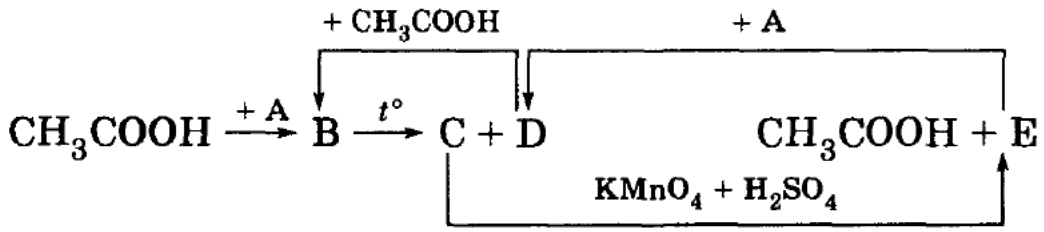
3. Напишите уравнения реакций окисления бромида железа (II) пероксидом водорода в кислой и щелочной средах (2 балла).

4. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$C_8H_{14} \longrightarrow C_3H_6O_2 \longrightarrow C_3H_5O_2Cl \longrightarrow C_3H_{10}O_2N_2.$$

В уравнениях укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций (3 балла).

5. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества (4 балла).

6. Смешали по три моля веществ A, B, C. После установления равновесия 2A = B + C в системе обнаружили четыре моля вещества C. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (в мольных %), полученной смешением веществ A, B, C в мольном соотношении 4 : 3 : 1 при той же температуре (4 балла).

7. При сжигании образца вещества массой 8,1 г получили 22,0 г CO_2, 6,3 г H_2O и 1,4 г N_2. При взаимодействии образца такой

же массы с избытком калия при температуре 127 °С и давлении 101,3 кПа образуется 1,64 л водорода. При полном испарении образца этого вещества массой 3,24 г получен газ объемом 1,25 л при температуре 227 °С и давлении 133,0 кПа. Определите возможную структурную формулу вещества и приведите структурные формулы четырех его изомеров (4 балла).

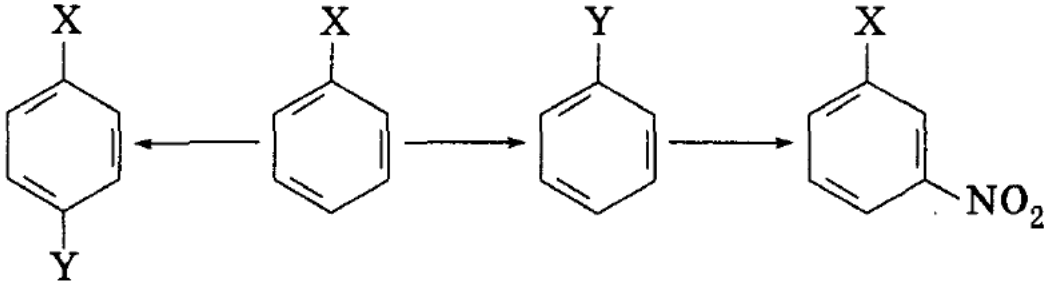
Вариант С-98-1

1. Какое вещество может вступить в окислительно-восстановительную реакцию с $FeCl_3$ и в обменную реакцию с $AgNO_3$? Напишите уравнения обеих реакций (2 балла).

2. Расположите перечисленные ниже вещества в порядке убывания их активности в реакциях электрофильного замещения (S_E): хлорбензол, толуол, нитробензол. Ответ мотивируйте. Напишите два уравнения реакций S_E с наименее активным веществом (2 балла).

3. Энергия активации некоторой реакции в 2 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости первой реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости второй реакции при нагревании от T_1 до T_2? (2 балла.)

4. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите функциональные группы X и Y. Обязательно укажите условия протекания всех реакций (3 балла).

5. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям (3 балла):

$$P^{+3} \longrightarrow S^{+4} \longrightarrow Ba^{+2} \longrightarrow C^{+2}.$$

6. Раствор формальдегида в смеси уксусной и муравьиной кислот общей массой 2,33 г может полностью прореагировать с 18,7 мл 8,4%-ного раствора гидроксида калия (плотность раствора 1,07 г/мл), а полученный при этом раствор выделяет при нагревании с избытком водно-аммиачного раствора нитрата серебра 9,72 г осадка. Установите мольные доли компонентов в исходной смеси (4 балла).

7. Газ, полученный при действии избытка концентрированной азотной кислоты на 4,8 г меди, пропустили через 100 г 10%-ного раствора гидроксида натрия, после чего раствор подкислили. Какая

максимальная масса иода может образоваться при добавлении иодида калия к полученному раствору? (4 балла.)

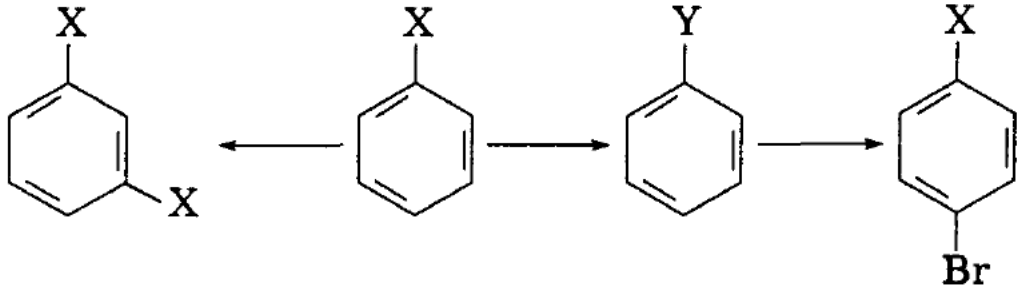
Вариант С-98-2

1. Какое вещество может вступить в окислительно-восстановительную реакцию с HNO_2 и в обменную реакцию с $Pb(NO_3)_2$? Напишите уравнения обеих реакций (2 балла).

2. Расположите перечисленные ниже вещества в порядке убывания их активности в реакциях нуклеофильного присоединения (A_N): ацетон, муравьиный альдегид, бензойный альдегид. Ответ мотивируйте. Напишите два уравнения реакций A_N с наиболее активным веществом (2 балла).

3. Энергия активации некоторой реакции в 1,5 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости второй реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от T_1 до T_2? (2 балла.)

4. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите функциональные группы X и Y. Обязательно укажите условия протекания всех реакций (3 балла).

5. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям (3 балла):

$$P^{-3} \longrightarrow Cl^{-1} \longrightarrow N^{-3} \longrightarrow Cu^{+2}.$$

6. Раствор формальдегида в смеси уксусной и муравьиной кислот массой 1,82 г может полностью прореагировать с 18,9 мл 6,0%-ного раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,06 г/мл), а полученный при этом раствор выделяет при нагревании с избытком водно-аммиачного раствора оксида серебра 8,64 г осадка. Установите мольные доли компонентов в исходной смеси (4 балла).

7. Газ, полученный при действии избытка концентрированной азотной кислоты на 8,1 г серебра, пропустили через 120 г 8,0%-ного раствора гидроксида натрия, после чего раствор подкислили. Какая максимальная масса иода может образоваться при добавлении иодида калия к полученному раствору? (4 балла.)

Биологический факультет

Вариант В-98-1

1. Приведите два примера окислительно-восстановительных реакций соединения (1 балл).

2. Степень диссоциации пропионовой кислоты и молочной кислоты в растворе с концентрацией 0,1 моль/л равна соответственно 1,1 и 3,6%. Вычислите концентрацию ионов водорода в каждом из растворов. Найдите отношение констант диссоциации этих кислот (2 балла).

3. Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:

$$C^{-2} \longrightarrow C^{-3} \longrightarrow C^{-1} \longrightarrow C^{-1}.$$

В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомый атом углерода (2 балла).

4. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$CuSO_4 \longrightarrow X \longrightarrow Cu(NO_3)_2.$$

Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция (3 балла).

5. Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_4H_5Na \longrightarrow C_4H_6 \longrightarrow C_4H_8O \longrightarrow C_3H_6O_2 \longrightarrow C_4H_{11}O_2N.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций (4 балла).

6. Оловянную пластинку массой 16,9 г опустили в 435,5 г 20%-ного раствора бромида железа (III). После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля бромида железа (III) стала равной массовой доле соли олова (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора (4 балла).

7. При реакции образца углевода с избытком уксусного ангидрида в пиридине образовалось 7,80 г сложного эфира и 5,40 г уксусной кислоты. Такой же образец углевода обработали избытком нитрата серебра в аммиачном растворе и получили 6,48 г осадка. Установите молекулярную формулу углевода и напишите его возможные структуры в линейной и пиранозной формах (4 балла).

Вариант В-98-2

1. Приведите по одному примеру реакций разложения, протекающих: а) с изменением степени окисления; б) без изменения степеней окисления (1 балл).

2. Степень диссоциации уксусной и монохлоруксусной кислот в растворах с концентрацией 0,1 моль/л равна соответственно 1,3% и 11,1%. Вычислите концентрацию ионов водорода в каждом из растворов. Найдите отношение констант диссоциации этих кислот (2 балла).

3. Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:

$$C^{-3} \longrightarrow C^{-1} \longrightarrow C^{-1} \longrightarrow C^{+1}.$$

В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомый атом углерода (2 балла).

4. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$FeSO_4 \longrightarrow X \longrightarrow Fe(NO_3)_3.$$

Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция (3 балла).

5. Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_3H_8O \longrightarrow C_3H_6O_2 \longrightarrow C_3H_5ClO \longrightarrow C_3H_5O_2Na \longrightarrow C_6H_{12}O_2.$$

В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций (4 балла).

6. Никелевую пластинку массой 25,9 г опустили в 555 г 10%-ного раствора сульфата железа (III). После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля сульфата железа (III) стала равной массовой доле соли никеля (II). Определите массу пластинки, после того как ее вынули из раствора (4 балла).

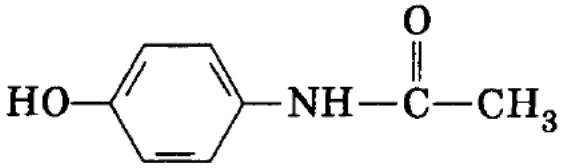
7. При реакции образца углевода с избытком уксусного ангидрида в пиридине образовалось 7,38 г сложного эфира и 5,40 г уксусной кислоты. Такой же образец углевода обработали избытком нитрата серебра в аммиачном растворе и получили 6,48 г осадка. Установите молекулярную формулу углевода и напишите его возможные структуры в линейной и фуранозной формах (4 балла).

Факультет фундаментальной медицины

Вариант М-98-1

1. Напишите электронную конфигурацию сульфид-иона в первом возбужденном состоянии (1 балл).

2. Предскажите химические свойства важного лекарственного препарата — парацетамола:



Напишите по одному уравнению реакций, характеризующих свойства каждой функциональной группы и ароматической системы (2 балла).

3. Взаимодействие простых веществ A и B при высоких температурах приводит к образованию кристаллического соединения C. При сгорании одного моля соединения C в атмосфере кислорода образуется один моль твердого кислотного оксида D и два моля газообразного кислотного оксида E, который вызывает помутнение известковой воды. Приведите формулы веществ A — E и напишите уравнения реакций (2 балла).

4. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$Cu_2O \longrightarrow X \longrightarrow CuCl_2.$$

Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция (3 балла).

5. Продукты ферментативного гидролиза клеточной ткани содержат соединение A, водный раствор которого при взаимодействии с оксидом свинца (II) образует соединение B с молекулярной формулой $PbC_{10}H_{12}N_5O_8P$. Напишите структурные формулы соединений A и B. Обоснуйте свой ответ (4 балла).

6. В 40 г насыщенного водного раствора хлорида железа (II) внесли 10 г безводной соли. Полученную смесь нагрели до полного растворения, а затем охладили до исходной температуры. При этом выпало 24,3 г осадка кристаллогидрата. Установите формулу кристаллогидрата, если известно, что насыщенный раствор содержит 38,5% безводной соли (4 балла).

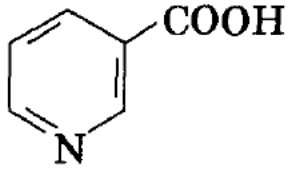
7. При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 5,01 г дихлори-

да. При действии избытка водного раствора перманганата калия на такое же количество углеводорода избытка образовалось 3,90 г двухатомного спирта. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы четырех изомеров, отвечающих условию задачи (4 балла).

Вариант М-98-2

1. Напишите электронную конфигурацию иона магния в первом возбужденном состоянии (1 балл).

2. Предскажите химические свойства ценного фармацевтического сырья — никотиновой кислоты:



Напишите по одному уравнению реакций, характеризующих свойства функциональной группы, гетероатома и ароматической системы (2 балла).

3. Взаимодействие простых веществ А и В при высоких температурах приводит к образованию ядовитой жидкости С. При сгорании одного моля жидкости С в атмосфере кислорода образуется один моль газообразного кислотного оксида D и два моля газообразного кислотного оксида Е. Соединение Е обесцвечивает кислый раствор перманганата калия. Приведите формулы веществ А — Е и напишите уравнения всех реакций (2 балла).

4. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$FeBr_3 \longrightarrow X \longrightarrow FeSO_4.$$

Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция (3 балла).

5. Продукты ферментативного гидролиза клеточной ткани содержат соединение А, водный раствор которого при взаимодействии с оксидом меди (II) образует соединение В с молекулярной формулой $CuC_9H_{12}N_3O_7P$. Напишите структурные формулы соединений А и В. Обоснуйте свой ответ (4 балла).

6. В 80 г насыщенного водного раствора бромида кальция внесли 20 г безводной соли. Полученную смесь нагрели до полного растворения, а затем охладили до исходной температуры. При этом вы-

пало 41,5 г осадка кристаллогидрата. Установите формулу кристаллогидрата, если известно, что насыщенный раствор содержит 58,7% безводной соли (4 балла).

7. При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 22,95 г дихлорида. При действии избытка водного раствора перманганата калия на такое же количество углеводорода образовалось 17,4 г двухатомного спирта. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы четырех его изомеров, отвечающих условию задачи (4 балла).

Факультет почвоведения

Вариант P-98-1

1. Напишите уравнение реакции металлического серебра с концентрированной серной кислотой (1 балл).

2. Приведите три уравнения реакций, с помощью которых можно получить бромид железа (II). Укажите условия проведения этих реакций (2 балла).

3. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующую цепочку превращений:

$$FeS \longrightarrow SO_2 \longrightarrow X \longrightarrow NaHSO_4.$$

Укажите условия проведения этих превращений (3 балла).

4. Напишите уравнения реакций, которые позволят осуществить следующие превращения:

$$C_3H_8 \xrightarrow[t^\circ]{Br_2\ (1\ моль)} A \xrightarrow[H_2O]{5\%\ NaOH} B \xrightarrow{CuO,\ t^\circ} C \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} D.$$

Приведите структурные формулы соединений A — D (2 балла).

5. Предскажите физические и химические свойства селенида натрия. Напишите уравнения трех реакций, в которые должно вступать это соединение. Ответ мотивируйте (4 балла).

6. При сгорании смеси паров метанола и этиламина в необходимом количестве кислорода образовалось 43,2 г воды и 4,48 л (н. у.) газа, не поглощающегося раствором гидроксида натрия. Напишите уравнения проведенных реакций и вычислите массовую долю этиламина в исходной смеси (3 балла).

7. К 50 мл раствора карбоната калия с концентрацией 3 моль/л и плотностью 1,30 г/мл медленно добавлено 35,7 мл 17 %-ного раствора хлорида цинка с плотностью 1,12 г/мл. Выпавший осадок отфильтрован. Вычислите массовые доли соединений, содержащихся в полученном фильтрате (5 баллов).

Вариант Р-98-2

1. Напишите уравнение реакции металлической меди с концентрированной азотной кислотой (1 балл).

2. Приведите три уравнения реакций, с помощью которых можно получить хлорид железа (III). Укажите условия проведения этих реакций (2 балла).

3. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующую цепочку превращений:

$$NaCl \longrightarrow HCl \longrightarrow X \longrightarrow KClO_3.$$

Укажите условия проведения этих превращений (3 балла).

4. Напишите уравнения реакций, которые позволят осуществить следующие превращения:

$$C_2H_6 \xrightarrow[\text{на свету}]{Cl_2\ (1\ \text{моль})} A \xrightarrow[\text{спирт}]{KOH} B \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} C \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} D.$$

Приведите структурные формулы соединений A — D (2 балла).

5. Предскажите физические и химические свойства селенита калия. Напишите уравнения трех реакций, в который должно вступать это соединение. Ответ мотивируйте (4 балла).

6. При сгорании смеси фенола и изопропиламина в необходимом количестве кислорода образовалось 13,5 г воды и 1,12 л (н. у.) газа, не поглощающегося раствором гидроксида натрия. Напишите уравнения проведенных реакций и вычислите массовую долю изопропиламина в исходной смеси (3 балла).

7. К 50 мл раствора карбоната натрия с концентрацией 2 моль/л и плотностью 1,22 г/мл медленно добавлено 45,5 мл 8%-ного раствора сульфата меди с плотностью 1,10 г/мл. Выпавший осадок отфильтрован. Вычислите массовые доли соединений, содержащихся в полученном фильтрате (5 баллов).

Высший колледж наук о материалах

Вариант ЮД-98-1

1. Какие ценные промышленные материалы можно получить в результате следующих реакций:

а) $Al_2O_3 \longrightarrow$

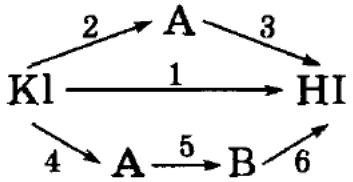
б) $C_6H_5OH + H_2CO \longrightarrow ?$

Напишите полные уравнения реакций (1 балл).

2. Смешали по 3 моль веществ A, B, C. После установления равновесия $2A = B + C$ в системе обнаружили 3,5 моль вещества C. Найдите константу равновесия (2 балла).

3. В трех пронумерованных сосудах без надписей находятся ацетальдегид, гексен-1 и толуол. С помощью каких химических реакций и по каким признакам можно различить эти три соединения? Напишите уравнения соответствующих реакций (2 балла).

4. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Разным номерам соответствуют разные реакции. Определите неизвестные вещества (3 балла).

5. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

а) $H_2SO_4 + HCl + HBr$;

б) $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOK + CH_3CH(NH_2)COOK + H_2O$?

Предложите по два варианта решения для каждой правой части. Напишите полные уравнения реакций (4 балла).

6. При нагревании смеси 1,8 моль брома с избытком бутана образовалось два монобромпроизводных и поглотилось 19,0 кДж. При нагревании такого же количества исходной смеси до более высокой температуры поглотилось 19,4 кДж. В обоих случаях бром прореагировал полностью. Известно, что при образовании 1-бромбутана из простых веществ выделяется на 4,0 кДж/моль меньше, чем при образовании 2-бромбутана. Найдите теплоты обеих реакций и выход 1-бромбутана во второй реакции, если в первой реакции он составил 38,9%. Теплоты реакций можно считать не зависящими от температуры (4 балла).

7. Сколько нужно взять воды и кристаллогидрата состава $KL \cdot 10H_2O$ ($M_r = 400$) для получения насыщенного при 90 °С раствора, при охлаждении которого до 40 °С выпадает 0,5 моль кристаллогидрата состава $KL \cdot 6H_2O$? Растворимость безводной соли KL: 90 г при 90 °С, 60 г при 40 °С (4 балла).

Вариант ЮД-98-2

1. Какие ценные промышленные материалы можно получить в результате следующих реакций:

а) $Na_2CO_3 + CaCO_3 + SiO_2 \longrightarrow$

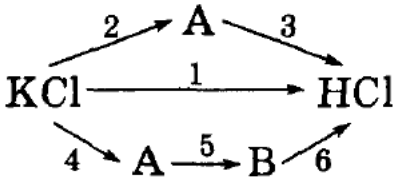
б) $CH_2{=}CHCl \longrightarrow ?$

Напишите полные уравнения реакций (1 балл).

2. Смешали по 3 моль веществ A, B, C. После установления равновесия A + B = 2C в системе обнаружили 5 моль вещества C. Рассчитайте константу равновесия (2 балла).

3. В трех пронумерованных сосудах без надписей находятся бензол, этилбензол и винилбензол (стирол). С помощью каких химических реакций и по каким признакам можно различить эти три соединения? Напишите уравнения реакций (2 балла).

4. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Разным номерам соответствуют разные реакции. Определите неизвестные вещества (3 балла).

5. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

а) $H_3PO_4 + HCl + HBr$;

б) $H_2NCH_2COONa + CH_3CH(NH_2)COONa + H_2O$?

Предложите по два варианта решения для каждой правой части. Напишите полные уравнения реакций (4 балла).

6. При нагревании смеси 1,5 моль брома с избытком пропана образовалось два монобромпроизводных и поглотилось 23,7 кДж. При нагревании такого же количества исходной смеси до более высокой температуры поглотилось 23,9 кДж. В обоих случаях бром прореагировал полностью. Известно, что при образовании 1-бромпропана из простых веществ выделяется на 2,0 кДж/моль меньше, чем при образовании 2-бромпропана. Найдите теплоты обеих реакций и выход 1-бромпропана во второй реакции, если в первой реакции он составил 40%. Теплоты реакций можно считать не зависящими от температуры (4 балла).

7. Сколько нужно взять воды и кристаллогидрата состава $AB \cdot 5H_2O$ ($M_r = 200$) для получения насыщенного при 80 °C раствора, при охлаждении которого до 40 °C выпадает 0,5 моль кристаллогидрата состава $AB \cdot 3H_2O$? Растворимость безводной соли AB: 80 г при 80 °C, 40 г при 40 °C (4 балла).

§ 34.2. Московская медицинская академия им. И. М. Сеченова

Лечебный факультет

Вариант 1

1. Приведите для оксида кремния (IV) по одному примеру реакций со сложными веществами: реакции соединения и реакции обмена.

2. Что называют в органической химии функциональной группой?

3. Приведите структурные формулы двух соединений состава $C_6H_{14}NI$, одно из которых является солью, а другое — нет.

4. Имеются вода и сульфит натрия. Выберите только одну кислоту и одну соль и получите с использованием четырех веществ, а также продуктов их взаимодействия (без электролиза) следующие вещества: сульфит магния, хлорид магния, оксид серы (IV), нитрат натрия, хлорид натрия.

5. Калий образует с кислородом четыре соединения: оксид K_2O, пероксид K_2O_2, надпероксид KO_2 и озонид KO_3. О наличии какого из этих соединений можно достоверно судить в смеси, состоящей из нескольких соединений калия с кислородом, если массовая доля кислорода в этой смеси равна: а) 20%; б) 50%?

6. При полном кислотном гидролизе жира образовалось 55,6 г линоленовой кислоты и 9,2 г глицерина. Вычислите массу образовавшейся в ходе гидролиза олеиновой кислоты.

7. Два углеводорода имеют одинаковое число атомов углерода в молекулах, но разное число атомов водорода (в обоих углеводородах число атомов водорода меньше удвоенного числа атомов углерода). Один из углеводородов реагирует с хлороводородом и перманганатом калия в слабощелочном растворе, другой — нет. Предложите возможные структуры углеводородов. С каким веществом будут реагировать оба углеводорода? Приведите уравнения всех реакций.

8. Составьте уравнения трех окислительно-восстановительных реакций по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D.$$

Среди веществ, обозначенных буквами, азотная кислота, оксид азота (IV), нитрат цинка и нитрат аммония.

9. Имея сахарозу, серную кислоту, гидроксид калия, воду и 1,5-дихлорпентан, получите сложный эфир масляной кислоты и пен-

танола-2. Выбор катализаторов и процессов, включая электролиз, не ограничен.

10. К 1,00 мл раствора $K_2[Zn(OH)_4]$ с молярными концентрациями щелочи и комплексной соли соответственно 5,00 моль/л и 0,600 моль/л добавили 20,0 мл соляной кислоты. Молярная концентрация ионов водорода в получившемся растворе составила 0,05 моль/л. Вычислите молярную концентрацию хлороводорода в исходной соляной кислоте.

Вариант 2

1. Приведите уравнение реакции, в которой соединение алюминия является окислителем.

2. Что обусловливает основные свойства анилина?

3. Приведите структурные формулы всех циклоалканов, в молекулах которых содержится по 40 электронов.

4. Имеются вода и аммиак. Выберите только две соли и получите с использованием четырех веществ следующие соединения: гидроксид железа (II), оксид азота (IV), гидроксид хрома (III), сульфат аммония, нитрат аммония.

5. Средняя молярная масса смеси двух инертных газов, элементы которых расположены в соседних периодах периодической системы, равна 50 г/моль. Вычислите массовые доли компонентов в этой смеси.

6. Смешали равные массы пропанола, пропионовой кислоты и фенола. С полученной смесью может вступить в реакцию не более чем 5,68 г питьевой соды. Какая максимальная масса гидроксида натрия может вступить во взаимодействие с такой же порцией исходных веществ?

7. Из двух углеводородов, отличающихся по составу только на два атома углерода, один вступает в реакцию с бромоводородом, другой — нет. Предложите возможные структуры углеводородов. С каким веществом будут реагировать оба углеводорода? Приведите уравнения всех реакций.

8. Составьте уравнения трех окислительно-восстановительных реакций по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D.$$

Среди веществ, обозначенных буквами, бромид кальция, бром, бромид цинка, хлорид кальция.

9. Имея крахмал, акриловую кислоту, перманганат калия, бромид натрия, воду и серную кислоту, получите сложный эфир этиленгликоля и 2,3-дибромпропановой кислоты, не прибегая к электролизу. Выбор катализаторов не ограничен.

10. Смесь равных масс кальция и серы нагрели в отсутствие воздуха. После завершения реакции к твердому веществу добавили избыток соляной кислоты. Вычислите, во сколько раз масса нерастворившегося остатка меньше массы исходной смеси.

Вариант 3

1. Что называют ингибированием? Приведите пример ингибирования.

2. Опишите, не приводя уравнений реакций, что происходит с анилином при действии на него окислителей.

3. Приведите структурную формулу одного из углеводородов, относящегося к гомологическому ряду, представители которого в реакции с избытком хлороводорода образуют соединения состава $C_nH_{2n-2}Cl_2$.

4. Имеются вода и гидрофосфат калия. Выберите только одно основание и одну кислоту и получите с использованием четырех веществ, а также продуктов их взаимодействия следующие вещества: фосфат бария, гидрофосфат бария, нитрат бария, гидроксид калия, дигидрофосфат калия.

5. В одном моле вещества содержатся только ионы с электронной конфигурацией $1s^22s^22p^6$; их суммарное число — 3 моль. Массовая доля металла в этом веществе меньше 50%. Установите, что это за вещество.

6. Полный сложный эфир этиленгликоля образован двумя разными карбоновыми кислотами. В молекуле этого вещества число атомов углерода на один больше числа атомов кислорода. Какую массу этого сложного эфира можно подвергнуть полному гидролизу с помощью гидроксида калия массой 14,0 г, находящегося в водном растворе?

7. Два кислородсодержащих органических соединения различаются по составу только на один атом кислорода. Одно из них вступает в реакцию с перманганатом калия в подкисленном растворе и не реагирует с гидрокарбонатом калия; другое, наоборот, не вступает в реакцию с перманганатом калия в подкисленном растворе, но реагирует с гидрокарбонатом калия. Оба вещества не реагируют с хлороводородом. Предложите возможные структуры веществ и напишите уравнения реакций.

8. Составьте уравнения трех окислительно-восстановительных реакций по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D.$$

Среди веществ, обозначенных буквами, нитрат меди (II), бромид меди (II), медь, бромид цинка.

9. Имея глюкозу, метакриловую кислоту, хлор, натрий, перманганат калия и воду, получите сложный эфир бутандиола-2,3 и 3-хлор-2-метилпропановой кислоты, не прибегая к электролизу. Выбор катализаторов не ограничен.

10. Смесь равных масс алюминия и серы нагрели в отсутствие воздуха. После завершения реакции к твердому веществу добавили избыток соляной кислоты. Вычислите плотность в г/л (н. у.) выделившегося газа.

Вариант 4

1. Что называют скоростью химической реакции?

2. Какие вещества называются аминами? Приведите формулы двух любых аминов.

3. Какое простое газообразное вещество, будучи легче третьего члена гомологического ряда алканов, но тяжелее второго члена того же ряда, может вступать в реакции с этими алканами? Напишите уравнения этих реакций.

4. Имеются вода и гидрид калия. Выберите только один оксид и только одну кислоту и получите с использованием четырех веществ, а также продуктов их взаимодействия (без электролиза) следующие вещества: водород, нитрат калия, гидроксид калия, гидрокарбонат калия и карбонат калия.

5. В смеси оксида и нитрида магния количество атомов азота на 1,5 моль больше количества атомов кислорода и на 1,5 моль меньше количества атомов магния. Вычислите массу этой смеси.

6. В продуктах полного сгорания 1 моль жира количество вещества углекислого газа оказалось на 5 моль больше количества вещества воды. В каком молярном отношении этот жир будет реагировать с бромом, находящимся в водном растворе?

7. Два кислородсодержащих органических соединения различаются по составу только на два атома водорода. Одно из них вступает в реакцию с натрием и уксусной кислотой и не реагирует с оксидом серебра (в аммиачном растворе); другое, наоборот, не вступает в реакции с натрием и уксусной кислотой, но реагирует с оксидом серебра (в аммиачном растворе). Предложите возможные структуры веществ и напишите уравнения реакций.

8. Составьте уравнения трех окислительно-восстановительных реакций по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D.$$

Среди веществ, обозначенных буквами, медь, бромид меди (I), оксид меди (II), хлорид меди (II).

9. Имея целлюлозу, 4-метилбензойную кислоту, хлороводород, перманганат калия, оксид серы (VI), гидроксид натрия и воду, получите диметиловый эфир терефталевой кислоты, не прибегая к электролизу. Выбор катализаторов не ограничен.

10. Какой объем (н. у.) оксида серы (IV) следует пропустить через 250 г 19,0%-ного раствора сульфата железа (III), чтобы молярные концентрации двух ионов железа сравнялись?

Вариант 5

1. Напишите уравнение реакции, протекающей между углекислым газом и пероксидом натрия.

2. В чем заключается разница в строении крахмала и целлюлозы?

3. Приведите формулы двух веществ состава $C_nH_{2n-2}O_2$, имеющих одинаковое значение n и только по одной альдегидной группе.

4. Имеются вода и бромид цинка. Выберите только одно основание и одно простое вещество и получите с использованием четырех веществ, а также продуктов их взаимодействия (не прибегая к электролизу) следующие вещества: бромид натрия, оксид цинка, хлорид цинка, хлороводород, хлорид натрия.

5. Раствор сульфата меди (II) массой 150 г (массовая доля соли 12%) находился в открытом сосуде. В результате испарения воды и кристаллизации пентагидрата сульфата меди масса раствора уменьшилась на 50 г, а массовая доля соли не изменилась. Вычислите массу испарившейся воды.

6. Смесь этилацетата и гексилацетата сожгли, масса образовавшейся при этом воды оказалась равной 2,70 г. Вычислите объем выделившегося при 15 °С и нормальном давлении углекислого газа.

7. Углеводород А и кислородсодержащее соединение В различаются по составу только на один атом кислорода. Одно из этих веществ вступает в реакцию с хлороводородом и не реагирует с оксидом серебра (в аммиачном растворе); другое, наоборот, не вступает в реакцию с хлороводородом, но реагирует с оксидом серебра (в аммиачном растворе). Предложите возможные структуры веществ А и В и напишите уравнения реакций.

8. Составьте уравнения трех окислительно-восстановительных реакций по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D.$$

Среди веществ, обозначенных буквами, медь, иодид меди (I), бромид меди (II), сульфат меди (II).

9. Среди изомерных бромметилциклогексадиенов выберите такой, из которого в две стадии, не используя других углеродсодержащих соединений, можно получить тринитротолуол.

10. Аммиак, образовавшийся при гидролизе смеси нитрида кальция и нитрида лития, в которой массовая доля азота равнялась 30,0%, пропустили через 80 мл раствора бромоводородной кислоты. В результате реакции молярная концентрация кислоты уменьшилась с 2,8 моль/л до 1,2 моль/л (изменением объема раствора за счет поглотившегося газа можно пренебречь). Вычислите массу исходного образца смеси нитридов.

Вариант 6

1. Как изменяются свойства высших оксидов в периодах? Дайте объяснение и приведите примеры.

2. Приведите пример органического вещества, являющегося солью и не содержащего в своем составе атомов кислорода.

3. Приведите структурную формулу изомера глюкозы, имеющего в молекуле одну карбоксильную группу.

4. Имеются вода и сульфид натрия. Выберите только одну соль и только одну кислоту и получите с использованием четырех веществ, а также продуктов их взаимодействия (без электролиза) следующие вещества: сероводород, хлорид железа (II), хлорид натрия, сульфид железа, нитрат натрия.

5. Массовая доля безводной соли в кристаллогидрате равна 64,0%. Какую массу кристаллогидрата нужно взять для приготовления 150 г 50,0%-ного раствора соли?

6. При восстановлении одного из оксидов меди угарным газом массовая доля меди в продуктах реакции составила 74,4 %. Установите, какой оксид меди вступил в реакцию.

7. Составьте уравнения реакций (с использованием структурных формул) по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D.$$

Буквами зашифрованы вещества, имеющие состав: $C_6H_{12}Br_2$, C_6H_5Br, C_6H_6, C_6H_{12}. Укажите условия протекания реакций.

8. Выберите несколько простых веществ. Используя только эти вещества, а также продукты их взаимодействия, получите с помощью только окислительно-восстановительных реакций хромит натрия.

9. Среди изомерных метилхлорциклогексадиенов выберите такой, из которого, не используя других углеродсодержащих соединений, можно получить бензиловый спирт.

10. Имеется смесь двух ближайших гомологов сложных эфиров, образованных бензойной кислотой и одноатомными спиртами. В молекуле низшего гомолога число атомов кислорода в 6 раз меньше числа атомов водорода, а в молекуле высшего гомолога число ато-

мов кислорода в 6 раз меньше числа атомов углерода. При гидролизе 54,2 г смеси этих эфиров избытком щелочи образуется 43,2 г бензоата натрия. Вычислите молярное соотношение эфиров в смеси.

Вариант 7

1. Как изменяются кислотные свойства высших оксидов в группах? Приведите примеры.

2. Как классифицируют моносахариды по характеру функциональных групп? Приведите примеры.

3. Приведите структурные формулы двух соединений, имеющих общую формулу $C_nH_{2n+3}O_2N$, но различающихся числом n.

4. Имеются вода и сульфат алюминия. Выберите только две соли. Получите с использованием четырех веществ, а также продуктов их взаимодействия (без электролиза) следующие вещества: гидроксид алюминия, гидросульфид калия, сульфат бария, хлорид алюминия, хлорид калия.

5. Какую массу воды нужно выпарить из 150 г 4,00%-ного раствора бромида магния, чтобы общее число атомов в растворе уменьшилось вдвое?

6. При растворении сульфида меди (I) в азотной кислоте при нагревании выделилось 3,36 л (н. у.) бурого газа и образовался раствор объемом 300 мл. Вычислите молярную концентрацию ионов меди в полученном растворе.

7. Составьте уравнения реакций (с использованием структурных формул) по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D.$$

Буквами зашифрованы вещества, имеющие состав: C_4H_8, $C_4H_8O_2K_2$, $C_4H_{10}O_2$, C_4H_9I. Укажите условия протекания реакций.

8. Выберите несколько простых веществ. Используя только эти вещества, а также продукты их взаимодействия, получите с помощью только окислительно-восстановительных реакций сульфат железа (II).

9. Среди изомерных метилдихлорциклогексадиенов выберите такой, из которого в две стадии, не используя других углеродсодержащих соединений, можно получить бензойную кислоту.

10. В 100 г раствора, в котором массовые доли хлороводорода и уксусной кислоты равны по 5,00%, растворили магний, при этом выделился водород объемом 1,792 л (н. у.). Вычислите массовые доли солей в образовавшемся растворе.

Вариант 8

1. Как изменяются свойства летучих водородных соединений в периодах?

2. Приведите пример углевода, состав которого не отвечает формуле $C_n(H_2O)_m$.

3. К каким двум классам соединений могут относиться вещества состава $C_nH_{2n+2}O$? Приведите структурные формулы двух соединений, имеющих одинаковое значение n и относящихся к разным классам.

4. Имеются вода и нитрид магния. Выберите только одну кислоту и одну соль и получите с использованием четырех веществ, а также продуктов их взаимодействия (не прибегая к электролизу) следующие вещества: бромид магния, бромид аммония, нитрат аммония, бромид железа (II), оксид железа (II).

5. Две порции декагидрата и моногидрата одной и той же соли, обе массой по 42,9 г, растворили в воде и объем каждого раствора довели до 500 мл. Молярная концентрация соли в растворе, полученном из декагидрата, составила 0,300 моль/л. Чему равна молярная концентрация соли в другом растворе?

6. Чему была равна массовая доля калия в его смеси с литием, если в результате обработки этой смеси избытком хлора образовалась смесь, в которой массовая доля хлорида калия составила 80,0%?

7. Составьте уравнения реакций (с использованием структурных формул) по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D.$$

Буквами зашифрованы вещества, имеющие состав: $C_7H_6O_2$, $C_7H_5O_2Na$, C_7H_8, C_7H_{10}. Укажите условия протекания реакций.

8. Выберите несколько простых веществ. Используя только эти вещества, а также продукты их взаимодействия, получите с помощью только окислительно-восстановительных реакций нитрат меди (II).

9. Среди изомерных бромхлорциклогексадиенов выберите такой, из которого в три стадии, не используя других углеродсодержащих соединений, можно получить анилин.

10. Имеется смесь равных количеств веществ двух ближайших гомологов сложных эфиров, образованных бензиловым спиртом и одноосновными карбоновыми кислотами. В молекуле низшего гомолога число атомов водорода в 6 раз больше числа атомов кислорода, а в молекуле высшего гомолога число атомов кислорода в 6 раз меньше числа атомов углерода. Какую массу этой смеси можно подвергнуть гидролизу с помощью 11,2 г гидроксида калия, находящегося в водном растворе?

Вариант 9

1. Чем отличаются коллоидные растворы от истинных?

2. Не приводя уравнений реакций, охарактеризуйте способность глюкозы вступать в окислительно-восстановительные реакции.

3. В молекуле алкадиена числа атомов водорода и углерода различаются на 2. Приведите структурные формулы этого соединения и его изомера, не относящегося к диеновым углеводородам.

4. Имеются вода и оксид кремния (IV). Выберите только одно основание и одну соль и получите с использованием четырех веществ, а также продуктов их взаимодействия следующие вещества: углекислый газ, силикат калия, силикат кальция, гидроксид калия, гидрокарбонат калия.

5. Масса ионов железа (III) в 1,00 мл раствора сульфата железа (III) равна 0,150 г. Вычислите массу сульфат-ионов в 1,00 л такого раствора.

6. Порцию оксида железа (II) обработали избытком хлора при нагревании. На сколько процентов масса твердого остатка, полученного в результате реакции, будет больше массы исходной порции оксида железа?

7. Составьте уравнения реакций (с использованием структурных формул) по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D.$$

Буквами зашифрованы вещества, имеющие состав: C_7H_8, $C_7H_7O_2N$, $C_7H_5O_4N$, C_7H_{14}. Укажите условия протекания реакций.

8. Выберите несколько простых веществ. Используя только эти вещества, а также продукты их взаимодействия, получите с помощью только окислительно-восстановительных реакций нитрат аммония.

9. Среди изомерных иодциклогексадиенов выберите такой, из которого в две стадии, не используя других углеродсодержащих соединений, можно получить гексахлорциклогексан.

10. Жир, в состав которого входят остатки только олеиновой кислоты, подвергли частичному гидролизу. Масса образовавшейся смеси сложных эфиров глицерина составила 58,19% от массы исходного жира. Вычислите, какое количество вещества водорода может присоединить 1 кг такой смеси продуктов частичного гидролиза жира.

Вариант 10

1. Что называют адсорбцией? Приведите пример адсорбции.

2. Приведите пример реакции присоединения для метаналя.

3. При хлорировании смеси двух изомерных пентанов было выделено всего четыре разных моногалогеналкана. Какие изомеры пентана подвергли хлорированию?

4. Имеются вода и сульфат хрома (III). Выберите только одно основание и одно простое вещество и получите с использованием четырех веществ, а также продуктов их взаимодействия (не прибегая к электролизу) следующие вещества: хромат натрия, бромид натрия, оксид хрома (III), сульфат натрия, хромит натрия.

5. В одном объеме жира, имеющего плотность 0,85 г/мл, при нормальных условиях растворяется один объем углекислого газа. Вычислите массовую долю углекислого газа в получившемся растворе.

6. Объемная доля неона в смеси с аммиаком равна 10,0%. Чему будет равна объемная доля неона после разложения всего аммиака?

7. Составьте уравнения реакций (с использованием структурных формул) по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D.$$

Буквами зашифрованы вещества, имеющие состав: $C_2H_7O_2N$, $C_5H_{11}O_2N$, C_2H_6O, $C_2H_4O_2$. Укажите условия протекания реакций.

8. Выберите несколько оксидов. Используя только эти вещества, а также продукты их взаимодействия, получите с помощью только окислительно-восстановительных реакций нитрат железа (III).

9. Из пропанола, серной кислоты и бромида калия, не расходуя никаких других соединений, получите два изомерных алкана.

10. При полном гидролизе сложного эфира рибозы образовалась смесь калиевых солей муравьиной и масляной кислот. Массовая доля калия в этой смеси солей оказалась больше 40,0%. Установите состав сложного эфира и его возможное строение (два изомера).

Вариант 11

1. Приведите пример использования углеводородов в медицине.

2. Приведите пример зависимости скорости реакции от поверхности реагирующих веществ.

3. Напишите уравнение реакции в ионной форме, протекающей при взаимодействии избытка сильнощелочного раствора хлората калия с алюминием.

4. Треонин является α-аминокислотой, ближайшим гомологом серина с бóльшим числом углеродных атомов (функциональные группы расположены у соседних атомов С). Напишите уравнения реакций этой аминокислоты с избытком гидросульфата натрия в водном растворе.

5. В смеси двух сульфатов железа на 2 атома железа приходится 11 атомов кислорода. Вычислите массовую долю кислорода в этой смеси.

6. Какое количество вещества уксусной кислоты следует взять для проведения этерификации с 3,1 г этиленгликоля, чтобы получить смесь двух эфиров в молярном соотношении 1 : 4 (тяжелого соединения больше)?

7. Соединение X имеет состав $C_6H_8O_6$. Оно реагирует с гидроксидом натрия в водном растворе в мольном соотношении 1 : 3 и с оксидом серебра в аммиачном растворе в том же мольном соотношении. X не реагирует с гидрокарбонатом натрия. Установите возможную структуру X и напишите уравнения упомянутых реакций, применяя структурные формулы веществ.

8. Составьте уравнения в соответствии со схемой (достаточно привести один вариант):

1. Соль A + вода $\longrightarrow$ X + ...;

2. Соль B + кислота $\longrightarrow$ Y + ...;

3. X + Y (при нагревании) $\longrightarrow$ вода + ...

9. Из бензола получите в три стадии соединение, содержащее только углерод, водород, азот и бром. Обязательно используйте две реакции, протекающие по механизму S_E.

10. Смешали 1,58% раствор перманганата калия и 1,58% раствор сульфита калия в соотношении по массе 2 : 3. Вычислите массовую долю ионов калия в растворе после окончания реакции и отделения осадка.

§ 34.3. Решения избранных вариантов билетов на вступительных экзаменах по химии в МГУ и ММА

Решение варианта СО-98-1

1. $K[Al(OH)_4] + H_2S = KHS + Al(OH)_3 + H_2O$.

2. 1) $3Ca + 2P = Ca_3P_2$; 2) $Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow$;
3) $PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$; 4) $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$.

3. 1) $2CrBr_3 + 3H_2O_2 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Br_2 + 6H_2O$,
2) $2CrBr_3 + 3H_2O_2 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$.

4. $C_6H_5—CH=CH—CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2COOH \longrightarrow CH_3CH_2C(O)Cl \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_2C_6H_5$.

Уравнения реакций:

1) $5C_6H_5—CH=CH—CH_2CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 = 5C_6H_5COOH + 5CH_3CH_2COOH + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 12H_2O$.

2) $CH_3CH_2COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3CH_2C(O)Cl + POCl_3 + HCl$.

3) $CH_3CH_2C(O)Cl + C_6H_5CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_2C_6H_5 + HCl$.

5. Возможный вариант: A — $CH_2Cl—CH_2Cl$, B — C_2H_2, C — CH_3CHO, D — C_2H_5OH, E — $HOCH_2CH_2OH$, F — C_2H_4, G — H_2O.

1) $CH_2Cl—CH_2Cl + 2KOH$ (сп. р-р) $\longrightarrow C_2H_2 + 2KCl + 2H_2O$.

2) $C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$.

3) $CH_3CHO + H_2 \longrightarrow C_2H_5OH$.

4) $CH_2Cl—CH_2Cl + 2KOH$ (водн. р-р) $\longrightarrow HOCH_2CH_2OH + 2KCl$.

5) $CH_2Cl—CH_2Cl + Mg \longrightarrow C_2H_4 + MgCl_2$.

6) $3C_2H_4 + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3C_2H_4(OH)_2 + 2MnO_2 + 2KOH$.

7) $C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$.

6. $\overset{1}{A} + \overset{1}{B} = \overset{2}{2C}$, $K = \dfrac{[C]^2}{[A][B]} = \dfrac{25}{2 \cdot 2} = 6{,}25$.

Во втором случае:

$\overset{x}{A} + \overset{x}{B} = \overset{2x}{2C}$, $K = \dfrac{(1 + 2x)^2}{(3 - x)(2 - x)} = 6{,}25$, $x = 1{,}115$.

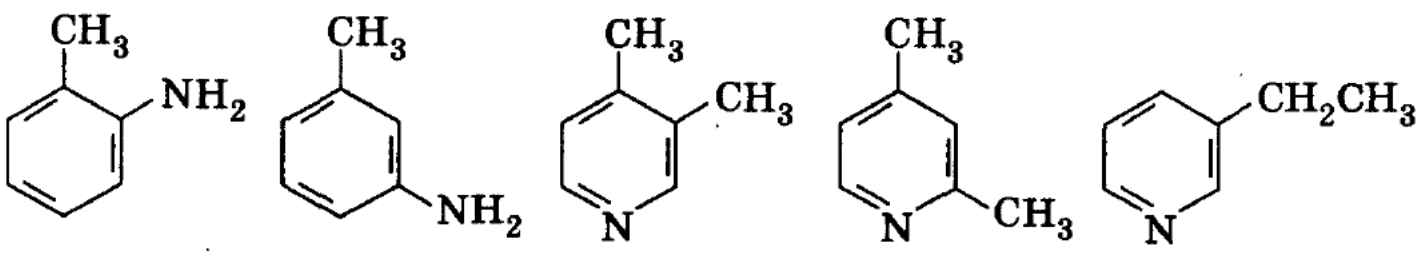
$\varphi(A) = (3 - 1{,}115)/6 = 0{,}314$; $\varphi(B) = (2 - 1{,}115)/6 = 0{,}148$; $\varphi(C) = 0{,}538$.

7. $C_xH_yN_z + O_2 \longrightarrow xCO_2 + y/2\ H_2O + z/2\ N_2$

1) $x : y/2 : z/2 = (30{,}8/44) : (8{,}1/18) : (1{,}4/28) = 7 : 4{,}5 : 0{,}5$. Простейшая формула — C_7H_9N.

2) Молярная масса: $M = mRT/PV = 3{,}21 \cdot 8{,}31 \cdot 500/(99{,}7 \times 1{,}25) = 107$ г/моль. Простейшая формула совпадает с истинной.

3) Присоединение водорода. $10{,}7/107 = 0{,}1$ моль вещества присоединяет $(138{,}5 \cdot 9{,}0/8{,}31 \cdot 500) = 0{,}3$ моль водорода. Это означает, что вещество может принадлежать к ароматическому ряду бензола или пиридина:



Решение варианта С-98-1

1. Вещество — H_2S.

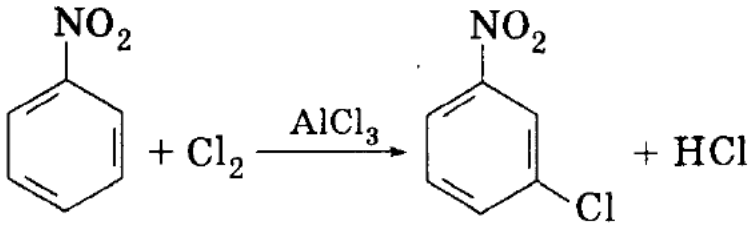
$H_2S + 2FeCl_3 = S + 2FeCl_2 + 2HCl$,

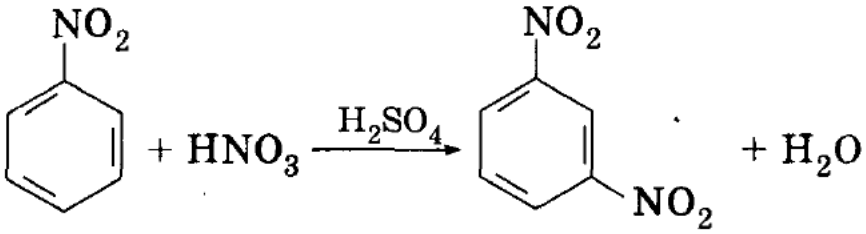
$H_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S\downarrow + 2HNO_3$.

2. Метильный радикал $-CH_3$ проявляет $+I$-эффект, поэтому он увеличивает активность бензольного кольца в реакциях электрофильного замещения по сравнению с бензолом. Атом Cl проявляет $-I$- и $+M$-эффекты; он ослабляет активность кольца, но не так сильно, как нитрогруппа $-NO_2$, которая проявляет только отрицательный ($-M$) эффект.

Искомый ряд: толуол > хлорбензол > нитробензол.

Уравнения реакций (нитрогруппа $-NO_2$ — *мета*-ориентант):





3. Для решения задачи необходимо выразить отношение двух констант с помощью уравнения Аррениуса. Для первой реакции:

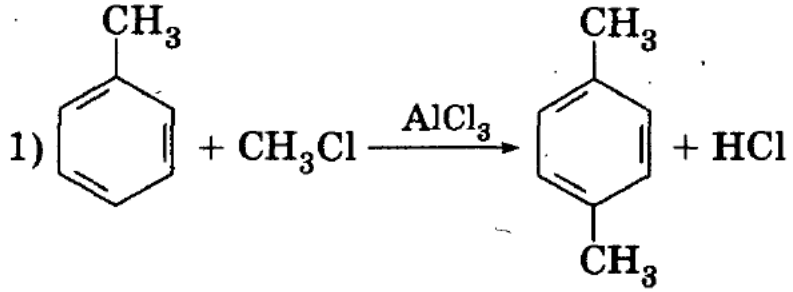
$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left[\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] = a.$$

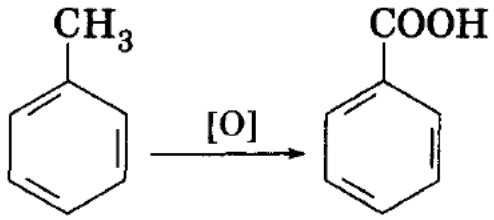
Для второй реакции $E_{A'} = E_A/2$, следовательно:

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left[\frac{E_A}{2R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] = a^{1/2}.$$

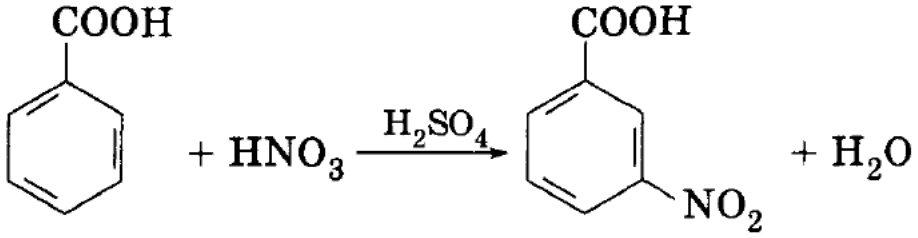
4. X — CH_3, Y — COOH.

Уравнения реакций:



2) 

$(5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 =$
$= 5C_6H_5COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O).$

3) 

5. $P_2O_3 + 2H_2SO_4 + H_2O = 2H_3PO_4 + 2SO_2$ ($P^{+3} \longrightarrow S^{+4}$)
$SO_2 + Ba(OH)_2 = BaSO_3\downarrow + H_2O$ ($S^{+4} \longrightarrow Ba^{+2}$)
$BaSO_3 + 3C = BaS + 3CO$ (при прокаливании) ($Ba^{+2} \longrightarrow C^{+2}$).

6. Запишем уравнения и схемы реакций:
$HCOOH + KOH = HCOOK + H_2O$
$CH_3COOH + KOH = CH_3COOK + H_2O$
$HCOOK + Ag_2O \longrightarrow 2Ag\downarrow$
$H_2CO + 2Ag_2O \longrightarrow 4Ag\downarrow$

Пусть $\nu(HCOOH) = x$, $\nu(CH_3COOH) = y$, $\nu(H_2CO) = z$ моль.
Из реакций с KOH следует: $x + y = 18{,}7 \cdot 1{,}07 \cdot 0{,}084/56 = 0{,}03$.
Из реакций с Ag_2O: $2x + 4z = 9{,}72/108 = 0{,}09$.
Масса смеси: $46x + 60y + 30z = 2{,}33$.
Решение системы трех уравнений: $x = 0{,}005$, $y = 0{,}025$, $z = 0{,}02$.

Ответ. Мольные доли: 10% HCOOH, 50% CH_3COOH, 40% H_2CO.

7. $\nu(Cu) = 4{,}8/64 = 0{,}075$; $\nu(NaOH) = 100 \cdot 0{,}1/40 = 0{,}25$ моль.
Уравнения реакций:

$$\underset{0{,}075}{Cu} + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + \underset{0{,}15}{2NO_2} + 2H_2O$$

$$\underset{0{,}15}{2NO_2} + 2NaOH = \underset{0{,}075}{NaNO_2} + \underset{0{,}075}{NaNO_3} + H_2O$$ (NaOH — в избытке).

Максимальное количество вещества иода получится при полном восстановлении нитрата и нитрита натрия до NO:

$$\underset{0{,}075}{2NO_2^-} + 2I^- + 4H^+ = \underset{0{,}0375}{I_2} + 2NO + 2H_2O$$

$$\underset{0{,}075}{2NO_3^-} + 6I^- + 8H^+ = \underset{0{,}1125}{3I_2} + 2NO + 4H_2O$$

$\nu(I_2) = 0{,}0375 + 0{,}1125 = 0{,}15$ моль, $m(I_2) = 0{,}15 \cdot 254 = 38{,}1$ г.

Ответ. 38,1 г I_2.

Решение варианта В-98-1

1. $H_2 + Ca = CaH_2$,

   $PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$.

2. $CH_3CH_2COOH \rightleftarrows CH_3CH_2COO^- + H^+$,

   $CH_3CH(OH)COOH \rightleftarrows CH_3CH(OH)COO^- + H^+$.

В обоих случаях концентрацию ионов водорода можно найти, используя определение степени диссоциации:

1) $[H^+] = \alpha C = 0{,}011 \cdot 0{,}1 = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$;

2) $[H^+] = \alpha C = 0{,}036 \cdot 0{,}1 = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$.

Константа диссоциации выражается через степень диссоциации и концентрацию по закону разведения Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C.$$

Отношение констант диссоциации равно:

$$\frac{K(CH_3CH(OH)COOH)}{K(CH_3CH_2COOH)} = \frac{0{,}036^2 \cdot (1 - 0{,}011)}{0{,}011^2 \cdot (1 - 0{,}036)} = 11.$$

3. $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow C_2Ag_2$.

Уравнения реакций:

$\overset{-2}{CH_2}{=}\overset{-3}{CH_2} + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$,

$CH_3{-}\overset{-3}{CH_3} \longrightarrow \overset{-1}{CH}{\equiv}CH + 2H_2$,

$\overset{-1}{CH}{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow \overset{-1}{CAg}{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$.

4. а) X — Cu.

$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$,

$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$.

б) X — CuO.

$2CuSO_4 = 2CuO + 2SO_2 + O_2$ (при прокаливании),

$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$.

в) X — $CuBr_2$.

$CuSO_4 + BaBr_2 = CuBr_2 + BaSO_4\downarrow$,

$CuBr_2 + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + Br_2 + 2NO_2 + 2H_2O$.

5. $C_2H_5—C\equiv CNa \longrightarrow C_2H_5—C\equiv CH \longrightarrow C_2H_5—CO—CH_3 \longrightarrow$
$\longrightarrow C_2H_5—COOH \longrightarrow C_2H_5—COONH_3CH_3$.

Уравнения реакций:

1) $C_2H_5—C\equiv CNa + H_2O \longrightarrow C_2H_5—C\equiv CH + NaOH$,

2) $C_2H_5—C\equiv CH + H_2O \longrightarrow C_2H_5—CO—CH_3$

(реакция гидратации в присутствии Hg^{2+}, H^+),

3) $C_2H_5—CO—CH_3 + [O] \longrightarrow C_2H_5—COOH + CO_2$

(окисление кетона с разрывом углеродного скелета: $5C_2H_5—CO—CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 = 5C_2H_5COOH + 5CO_2 + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 17H_2O$),

4) $C_2H_5COOH + CH_3NH_2 = C_2H_5COONH_3CH_3$

(кислота + основание $\longrightarrow$ соль: пропионат метиламмония).

6. $\overset{x}{Sn} + \overset{2x}{2FeBr_3} = \overset{x}{SnBr_2} + 2FeBr_2$.

Пусть в реакцию вступило x моль Sn, тогда в растворе образовалось x моль $SnBr_2$ массой $279x$ г. Масса оставшегося в растворе бромида железа (III): $m(FeBr_3) = 435{,}5 \cdot 0{,}2 - 2x \cdot 296 = 87 - 592x$ г. По условию

$$279x = 87 - 592x,$$

откуда $x = 0{,}1$.

Масса пластинки после окончания реакции равна: $m(Sn) = 16{,}9 - 0{,}1 \cdot 119 = 5{,}0$ г.

Ответ. 5,0 г.

7. Из реакции с аммиачным раствором нитрата серебра

$$C_xH_yO_z + 2[Ag(NH_3)_2]NO_3 = C_xH_yO_{z+1} + 2Ag\downarrow + 2NH_4NO_3 + 2NH_3$$

следует, что углевод является альдегидоспиртом и что его количество вещества равно: $\nu(C_xH_yO_z) = \nu(Ag)/2 = (6{,}48/108)/2 = 0{,}03$ моль.

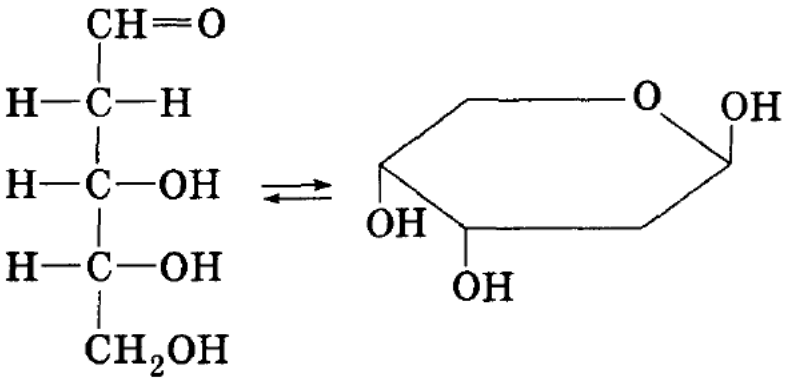
Пусть молекула углевода содержала n гидроксильных групп. В реакции этерификации

$$C_xH_yO_z + n(CH_3CO)_2O = C_xH_yO_z(C_2H_2O)_n + nCH_3COOH$$

образовалось $5{,}40/60 = 0{,}09$ моль CH_3COOH. Это означает, что $n = 0{,}09/0{,}03 = 3$, т. е. углевод содержит три гидроксильные группы.

Молярная масса сложного эфира равна: $M(C_xH_yO_z(C_2H_2O)_n) = 7{,}80/0{,}03 = 260$ г/моль, откуда $M(C_xH_yO_z) = 260 - 3 \cdot M(C_2H_2O) =$

= 134 г/моль. Этот углевод — дезоксипентоза $C_5H_{10}O_4$. Возможные структурные формулы:



(обратите внимание, что цикл содержит ***шесть*** атомов).

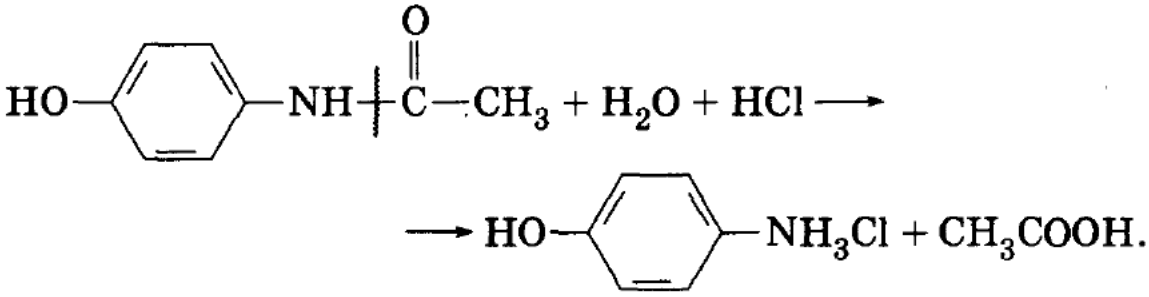
Ответ. $C_5H_{10}O_4$.

Решение варианта М-98-1

1. Ион S^{2-}: основное состояние — $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.

Первое возбужденное состояние — $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5\ 4s^1$.

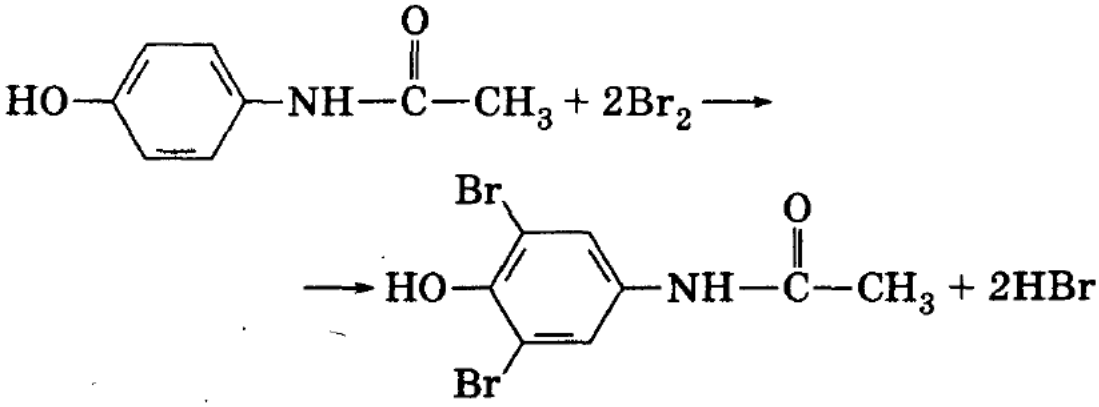
2. Парацетамол можно рассматривать как *пара*-ацетамидное производное фенола. Как ацетамид, он способен гидролизоваться в жестких условиях:



Как производное фенола, парацетамол реагирует со щелочами:

$$CH_3CONH—C_6H_4—OH + NaOH \longrightarrow CH_3CONH—C_6H_4—ONa + H_2O.$$

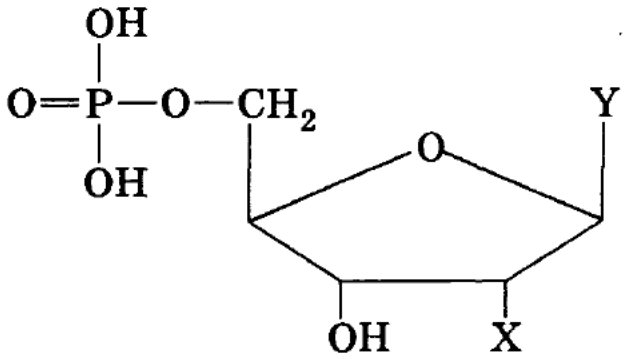
Реакции электрофильного замещения протекают преимущественно в *орто*-положениях по отношению к гидроксильной группе:



3. A — Si, B — S, C — SiS_2, D — SiO_2, E — SO_2.
Уравнения реакций:
$Si + 2S = SiS_2$,
$SiS_2 + 3O_2 = SiO_2 + 2SO_2$,
$SO_2 + Ca(OH)_2 = CaSO_3\downarrow + H_2O$.

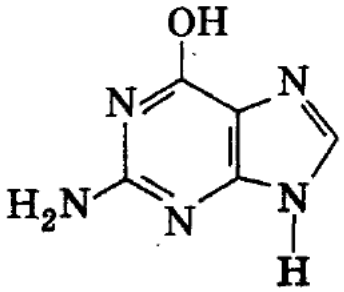
4. а) X — Cu.
$Cu_2O + CO = 2Cu + CO_2$,
$Cu + Cl_2 = CuCl_2$.
б) X — CuO.
$2Cu_2O + O_2 = 4CuO$,
$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$.
в) X — CuCl.
$Cu_2O + 2HCl = 2CuCl + H_2O$,
$2CuCl + Cl_2 = 2CuCl_2$.

5. Соединение A — нуклеотид, общая формула которого:



где X — H (для дезоксирибонуклеотидов) или —OH (для рибонуклеотидов), Y — азотистое основание. Вещество A имеет молекулярную формулу $C_{10}H_{14}N_5O_8P$, так как два атома водорода в остатке фосфорной кислоты могут замещаться на атом свинца, давая соединение B состава $PbC_{10}H_{12}N_5O_8P$.

Согласно молекулярной формуле в состав основания Y входят пять атомов азота, пять атомов углерода (другие пять атомов входят в состав остатка углевода) и один или два атома кислорода. Единственное основание, удовлетворяющее этим требованиям, — гуанин:

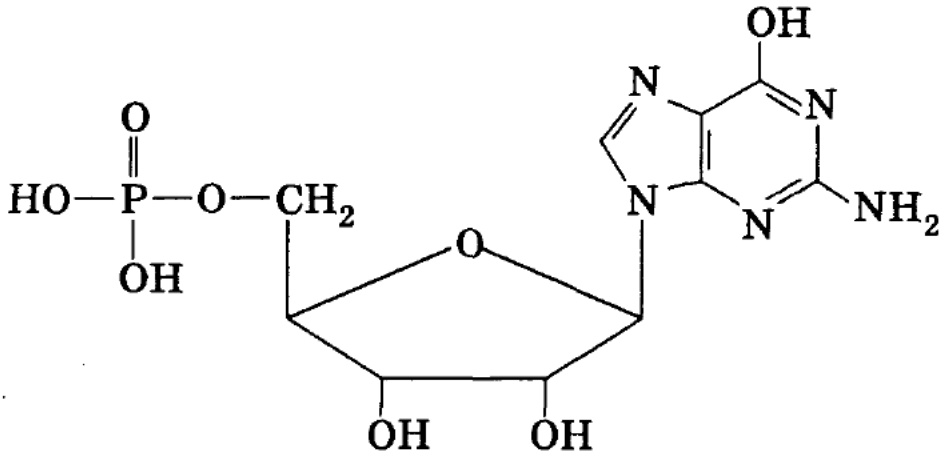


Поскольку в состав нуклеотида входит восемь атомов кислорода, а в состав остатков фосфорной кислоты и основания — пять, то ос-

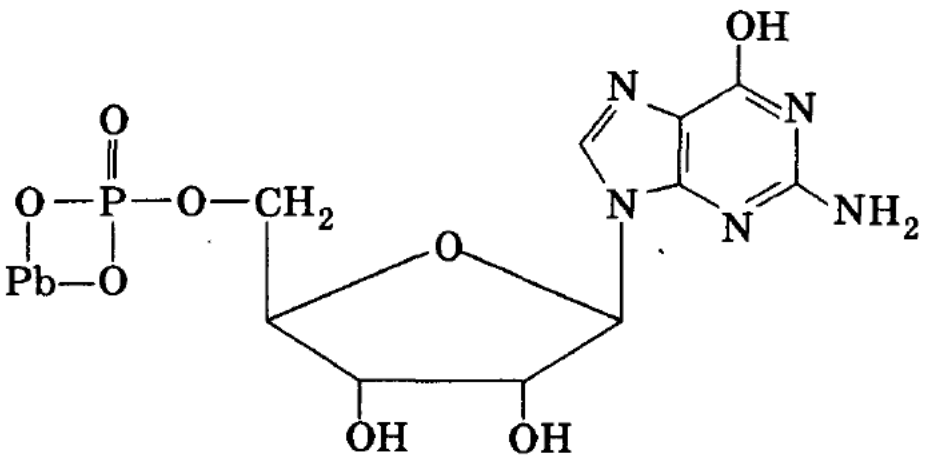
таток углевода должен содержать три атома кислорода, т. е. X = OH; углевод — рибоза.

Искомый нуклеотид (вещество А) построен из остатков рибозы и гуанина и носит название гуанозинфосфат; вещество В — его свинцовая соль:

А



В



6. $FeCl_2 + xH_2O = FeCl_2 \cdot xH_2O$.

После выпадения осадка кристаллогидрата конечный раствор имел массу 40 + 10 − 24,3 = 25,7 г и содержал 25,7 · 0,385 = 9,90 г $FeCl_2$. В исходном растворе содержалось 40 · 0,385 = 15,4 г $FeCl_2$, следовательно, в составе 24,3 г выпавшего кристаллогидрата было 15,4 + 10 − 9,9 = 15,5 г $FeCl_2$.

Для массовой доли $FeCl_2$ в кристаллогидрате $FeCl_2 \cdot xH_2O$ можно составить соотношение:

$$\frac{15,5}{24,3} = \frac{127}{127 + 18x},$$

откуда $x = 4$.

Ответ. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

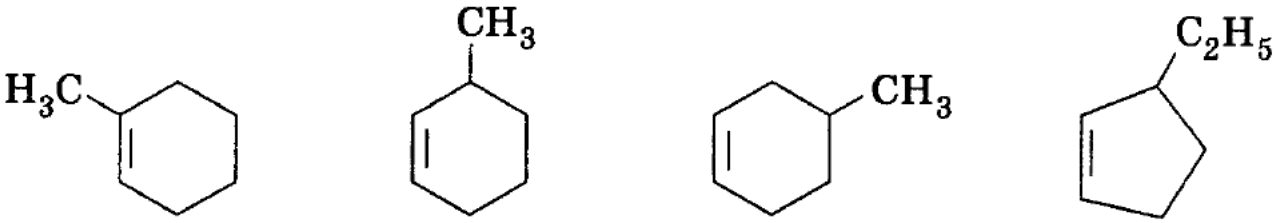
7. $C_xH_y + Cl_2 = C_xH_yCl_2$,

$3C_xH_y + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3C_xH_y(OH)_2 + 2MnO_2 + 2KOH$.

По условию количества вещества дихлорида и двухатомного спирта равны:

$$\frac{5{,}01}{12x + y + 71} = \frac{3{,}90}{12x + y + 34},$$

откуда $12x + y = 96$. Простым перебором находим единственное химически возможное решение этого уравнения: $x = 7$, $y = 12$. Искомый углеводород имел формулу C_7H_{12} и принадлежал гомологическому ряду C_nH_{2n-2}. Судя по степени ненасыщенности, в его составе, кроме одной двойной связи, имелся один цикл. Возможные изомеры:



Ответ. C_7H_{12}.

Решение варианта Р-98-1

1. $2Ag + 2H_2SO_{4(конц)} = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
2. 1) $Fe + 2HBr = FeBr_2 + H_2\uparrow$,
   2) $Fe(OH)_2 + 2HBr = FeBr_2 + 2H_2O$,
   3) $FeSO_4 + BaBr_2 = FeBr_2 + BaSO_4\downarrow$.
3. X — SO_3.
   1) $4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2$ (обжиг FeS),
   2) $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ (t, P, катализатор),
   3) $SO_3 + NaOH = NaHSO_4$.
4. A — $CH_3—CHBr—CH_3$, B — $CH_3—CH(OH)—CH_3$,
   C — $CH_3—CO—CH_3$, D — CH_3COOH.
   Уравнения реакций:
   $CH_3—CH_2—CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3—CHBr—CH_3 + HBr$,
   $CH_3—CHBr—CH_3 + KOH \longrightarrow CH_3—CH(OH)—CH_3 + KBr$,
   $CH_3—CH(OH)—CH_3 + CuO \longrightarrow CH_3—CO—CH_3 + Cu + H_2O$,
   $CH_3—CO—CH_3 + 4[O] \longrightarrow CH_3COOH + CO_2 + H_2O$
(окисление ацетона с разрывом углеродного скелета:
   $5CH_3—CO—CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 =$
   $= 5CH_3COOH + 5CO_2 + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 17H_2O$).

5. Селенид натрия Na_2Se по физическим и химическим свойствам — аналог сульфида натрия. Следовательно, это — твердое, достаточно тугоплавкое вещество, хорошо растворимое в воде. Водные растворы должны иметь щелочную среду вследствие гидролиза:

$$Na_2Se + H_2O \rightleftharpoons NaHSe + NaOH.$$

Na_2Se — соль, образованная слабой кислотой, поэтому он реагирует с сильными кислотами:

$$Na_2Se + 2HCl = H_2Se\uparrow + 2NaCl.$$

Селениды тяжелых металлов должны быть нерастворимы в воде, поэтому Na_2Se вступает в обменные реакции с солями этих металлов в водном растворе:

$$Na_2Se + Cu(NO_3)_2 = CuSe\downarrow + 2NaNO_3.$$

Наконец, Na_2Se — сильный восстановитель:

$$Na_2Se + 4Cl_2 + 4H_2O = Na_2SeO_4 + 8HCl.$$

6. Запишем уравнения реакций:

$$2CH_3OH + 3O_2 = 2CO_2 + 4H_2O,$$

$$4C_2H_5NH_2 + 15O_2 = 8CO_2 + 2N_2 + 14H_2O.$$

Газ, не поглощающийся раствором NaOH, — азот.
$\nu(N_2) = 4{,}48/22{,}4 = 0{,}2$ моль, $\nu(C_2H_5NH_2) = 2 \cdot 0{,}2 = 0{,}4$ моль.
$\nu_{общ}(H_2O) = 43{,}2/18 = 2{,}4$ моль. Во второй реакции образовалось $\nu_2(H_2O) = 7 \cdot \nu(N_2) = 1{,}4$ моль, следовательно, в первой реакции — $\nu_1(H_2O) = 2{,}4 - 1{,}4 = 1{,}0$ моль.
$\nu(CH_3OH) = \nu_1(H_2O)/2 = 0{,}5$ моль. $\omega(C_2H_5NH_2) = 0{,}4 \cdot 45/(0{,}5 \cdot 32 + 0{,}4 \cdot 45) = 0{,}53$.

Ответ. 53% $C_2H_5NH_2$.

7. При добавлении хлорида цинка к раствору карбоната калия образуется основная соль:

$$\overset{0{,}05}{2ZnCl_2} + \overset{0{,}05}{2K_2CO_3} + H_2O = \overset{0{,}025}{[ZnOH]_2CO_3}\downarrow + \overset{0{,}1}{4KCl} + \overset{0{,}025}{CO_2}.$$

$\nu(ZnCl_2) = 35{,}7 \cdot 1{,}12 \cdot 0{,}17/136 = 0{,}05$ моль, $\nu(K_2CO_3) = 3 \cdot 0{,}05 = 0{,}15$ моль — избыток. Этот избыток реагирует с выделяющимся углекислым газом с образованием гидрокарбоната калия:

$$\overset{0{,}025}{K_2CO_3} + \overset{0{,}025}{CO_2} + H_2O = \overset{0{,}05}{2KHCO_3}.$$

В полученном после отделения осадка фильтрате находятся: 0,1 моль KCl, 0,05 моль $KHCO_3$, $(0{,}15 - 0{,}05 - 0{,}025) = 0{,}075$ моль K_2CO_3.
Масса фильтрата равна: m(ф-та) = m(р-ра K_2CO_3) + m(р-ра $ZnCl_2$) − $- m([ZnOH]_2CO_3) = 50 \cdot 1{,}30 + 35{,}7 \cdot 1{,}12 - 0{,}025 \cdot 224 = 99{,}4$ г.

Массовые доли веществ: $\omega(KCl) = 0{,}1 \cdot 74{,}5/99{,}4 = 0{,}075$; $\omega(KHCO_3) = 0{,}05 \cdot 100/99{,}4 = 0{,}050$; $\omega(K_2CO_3) = 0{,}075 \cdot 138/99{,}4 = 0{,}104$.

Ответ. 7,5% KCl, 5,0% $KHCO_3$, 10,4% K_2CO_3.

Решение варианта ЮД-98-1

1. а) Электролизом расплава оксида алюминия получают алюминий:

$$2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al + 3O_2.$$

б) Конденсацией фенола с формальдегидом получают фенолоформальдегидные смолы:

$$nC_6H_5OH + (n-1)H_2CO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOC_6H_4{-}(HOC_6H_3{-}CH_2{-})_{n-2}{-}C_6H_4OH + (n-1)H_2O.$$

1 0,5 0,5

2. $2A = B + C$.

В реакции образовалось 3,5 − 3 = 0,5 моль вещества С, следовательно, израсходован 1 моль А и образовалось также 0,5 моль В. Равновесные количества веществ: [A] = 3 − 1 = 2 моль, [B] = [C] = 3 + 0,5 = = 3,5 моль.

$$K = \frac{[B][C]}{[A]^2} = \frac{3,5 \cdot 3,5}{2^2} = 3,06.$$

Ответ. $K = 3,06$.

3. Все три вещества можно различить по реакции с аммиачным раствором оксида серебра. Ацетальдегид дает черный осадок, гексен-1 — белый, а толуол не реагирует:

$$CH_3CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O,$$
$$C_4H_9C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow C_4H_9C{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O.$$

4. А — I_2, В — BaI_2.

Уравнения реакций:

1) $KI_{(тв)} + H_3PO_{4(100\%)} = KH_2PO_4 + HI\uparrow$,

2) $2KI + Br_2 = I_2 + 2KBr$,

3) $I_2 + H_2 = 2HI$ (сильное нагревание),

4) $2KI + O_3 + H_2O = I_2 + O_2 + 2KOH$,

5) $I_2 + Ba = BaI_2$,

6) $BaI_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HI$.

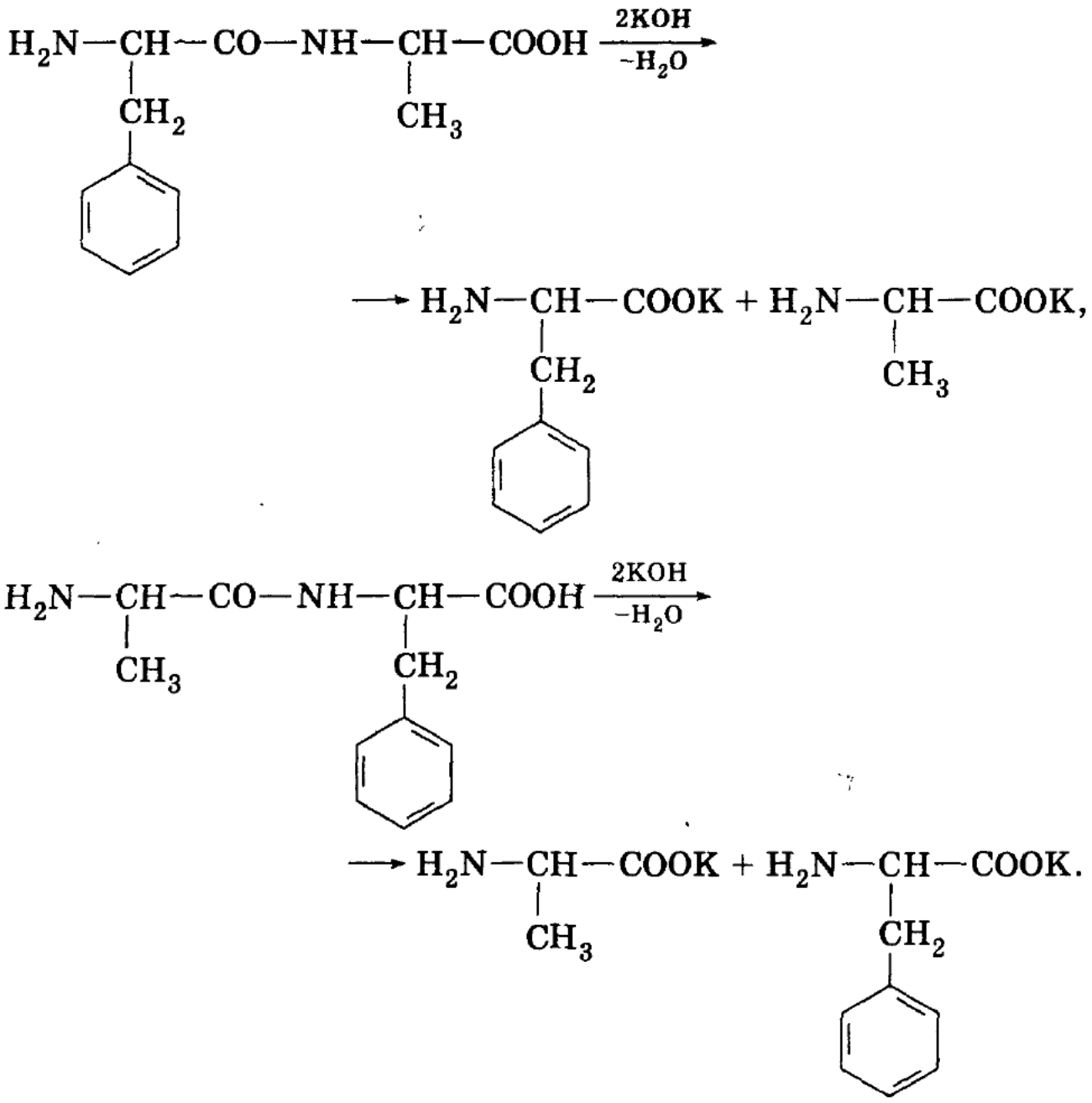
5. а) Данные продукты можно получить при гидролизе смешанного хлорбромангидрида серной кислоты:

$$SO_2ClBr + 2H_2O = H_2SO_4 + HCl + HBr$$

или при окислении тионилхлорида бромной водой:

$$SOCl_2 + Br_2 + 3H_2O = H_2SO_4 + 2HCl + 2HBr.$$

б) Смесь калиевых солей аминокислот можно получить при щелочном гидролизе дипептидов:



6. Запишем уравнения реакции в следующем виде:

$$C_4H_{10} + Br_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2Br + HBr, \qquad (1)$$

$$C_4H_{10} + Br_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH(Br)CH_3 + HBr. \qquad (2)$$

В первом опыте в этих реакциях образовалось $1{,}8 \cdot 0{,}389 = 0{,}7$ моль 1-бромбутана и $1{,}8 - 0{,}7 = 1{,}1$ моль 2-бромбутана.

Если обозначить молярные теплоты реакций (1) и (2) через Q_1 и Q_2, то

$$-19 = 0{,}7 \cdot Q_1 + 1{,}1 \cdot Q_2. \qquad (3)$$

Найти связь между теплотами реакций Q_1 и Q_2 можно, если заметить, что в реакциях (1) и (2) все вещества одинаковы, кроме бромбутанов. Поэтому из закона Гесса следует, что разность теплот этих ре-

акций равна разности теплот образования 1-бромбутана и 2-бромбутана:

$$Q_1 - Q_2 = Q_{обр}(1\text{-}C_4H_9Br) - Q_{обр}(2\text{-}C_4H_9Br) = -4. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), находим: $Q_1 = -13{,}0$, $Q_2 = -9{,}0$ кДж/моль.

Пусть во втором опыте образовалось x моль 1-бромбутана и $(1{,}8 - x)$ моль 2-бромбутана, тогда:

$$-19{,}4 = x \cdot Q_1 + (1{,}8 - x) \cdot Q_2,$$

откуда $x = 0{,}8$. Выход 1-бромбутана равен $0{,}8/1{,}8 = 0{,}444$.

Ответ. $-13{,}0$ и $-9{,}0$ кДж/моль; выход 44,4%.

7. Молярные массы: $M(KL \cdot 10H_2O) = 400$ г/моль, $M(KL \times 6H_2O) = 400 - 72 = 328$ г/моль, $M(KL) = 400 - 180 = 220$ г/моль.

Обозначим $\nu(KL \cdot 10H_2O) = x$, $\nu(H_2O) = y$ и запишем условия насыщенности растворов KL при 90 и при 40 °С.

При 90 °С

$$\omega(KL) = m(KL)/m(\text{р-ра}) = 220x/(400x + 18y) = 90/190.$$

При 40 °С

$$\omega(KL) = m(KL)/m(\text{р-ра}) = 220 \cdot (x - 0{,}5)/(400x + 18y - 0{,}5 \cdot 328) = 60/160.$$

Решая систему, находим: $x = 1{,}06$, $y = 3{,}79$. Массы веществ: $m(KL \cdot 10H_2O) = 1{,}06 \cdot 400 = 424$ г; $m(H_2O) = 3{,}79 \cdot 18 = 68{,}2$ г.

Ответ. 424 г $KL \cdot 10H_2O$, 68,2 г H_2O.

Решение варианта 1

1. $SiO_2 + CaO = CaSiO_3$ (реакция соединения);

$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$ (реакция обмена).

2. Функциональная группа — любой атом (кроме водорода) или группа атомов (кроме углеводородных радикалов), связанная с атомом углерода.

3. $[CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_2NH_3]I$ — соль амина;

$CH_3CH_2CH(I)CH_2CH_2CH_2NH_2$ — амин (не соль).

4. Кислота — HCl, соль — $Mg(NO_3)_2$.

Способы получения веществ:

1) сульфит магния и нитрат натрия: $Mg(NO_3)_2 + Na_2SO_3 = MgSO_3\downarrow + 2NaNO_3$;

2) хлорид магния и оксид серы (IV): $MgSO_3 + 2HCl = MgCl_2 + SO_2\uparrow + H_2O$;

3) хлорид натрия: $Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$.

5. Массовые доли кислорода в соединениях с калием равны: 17,0% в K_2O; 29,1% в K_2O_2; 45,1% в KO_2; 55,2% в KO_3.

Существует простая теорема о среднем значении, согласно которой массовая доля элемента в смеси соединений больше минимальной массовой доли элемента и меньше максимальной массовой доли элемента в этих соединениях. Например, в смеси K_2O_2 и KO_2 массовая доля кислорода больше 29,2% и меньше 45,1%.

Таким образом, если в смеси $\omega(O) = 20\%$, то в одном из соединений массовая доля кислорода должна быть больше 20%, а в другом — меньше 20%. Единственное соединение с $\omega(O) < 20\%$ — K_2O.

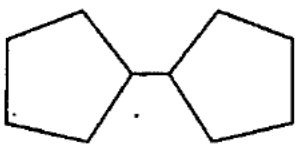
Аналогично если в смеси $\omega(O) = 50\%$, то в одном из соединений массовая доля кислорода должна быть больше 50%, а в другом — меньше 50%. Единственное соединение с $\omega(O) > 50\%$ — KO_3.

Ответ. а) K_2O; б) KO_3.

6. Количества веществ, образовавшихся при гидролизе: ν(глицерина) = 9,2/92 = 0,1 моль; $\nu(C_{17}H_{29}COOH) = 55,6/278 = 0,2$ моль. Количество кислоты в 2 раза превосходит количество глицерина, следовательно, в состав молекулы жира входило два остатка линоленовой кислоты. Третий остаток, согласно условию, принадлежал олеиновой кислоте $C_{17}H_{33}COOH$. $\nu(C_{17}H_{33}COOH) = \nu$(глицерина) = = 0,1 моль; $m(C_{17}H_{33}COOH) = 0,1 \cdot 282 = 28,2$ г.

Ответ. 28,2 г $C_{17}H_{33}COOH$.

7. Предположим, что один углеводород принадлежал к ряду C_nH_{2n-2}, а другой — к ряду C_nH_{2n-4}. Согласно условию один из углеводородов не содержал кратных связей. Пусть это был углеводород класса C_nH_{2n-2}. Его молекула содержит на четыре атома водорода меньше, чем молекула алкана с тем же числом углеродных атомов; это означает, что в состав молекулы входят два цикла, например, это мог быть дициклопентил $C_{10}H_{18}$:



Формула второго углеводорода, реагирующего с HCl и $KMnO_4$, — $C_{10}H_{16}$. Это может быть любой углеводород, содержащий три двойные связи, например:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$.

Этот углеводород присоединяет HCl по правилу Марковникова:

$$CH_2{=}CHCH_2CH{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH{=}CH_2 + 3HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3CHCl(CH_2)_2CCl(CH_3)(CH_2)_2CHClCH_3$$

и окисляется водным раствором перманганата калия:

$$CH_2{=}CHCH_2CH{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOCH_2CH(OH)CH_2CH(OH)C(CH_3)(OH)CH_2CH_2CH(OH)CH_2OH +$$
$$+ 2MnO_2 + 2KOH.$$

Оба углеводорода — и $C_{10}H_{18}$, и $C_{10}H_{16}$ — реагируют с бромом, правда при разных условиях: предельный углеводород вступает в реакцию замещения с бромом на свету:

$$C_{10}H_{18} + Br_2 \longrightarrow C_{10}H_{17}Br + HBr,$$

а непредельный реагирует с бромной водой, присоединяя атомы брома по двойным связям:

$$C_{10}H_{16} + 3Br_2 \longrightarrow C_{10}H_{16}Br_6.$$

8. $Zn(NO_3)_2 \longrightarrow NO_2 \longrightarrow HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3.$

Уравнения реакций:

1) $2Zn(NO_3)_2 = 2ZnO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$ (термическое разложение);

2) $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$;

3) $4Mg + 10HNO_{3(разб)} = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$

9. Схема процессов:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{брожение}} CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$$
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{брожение}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

$$Cl{-}(CH_2)_5{-}Cl + 2KOH \xrightarrow{C_2H_5OH}$$
$$\longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + 2KCl + 2H_2O$$
$$\downarrow H_2, Ni$$
$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xleftarrow[H_2SO_4]{H_2O} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

$$CH_3CH_2CH_2COOH + CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4}$$
$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOCH(CH_3)CH_2CH_2CH_3 + H_2O$$

10. Соляная кислота реагирует со щелочью и с комплексной солью:

$$HCl + KOH = KCl + H_2O,$$
$$4HCl + K_2[Zn(OH)_4] = ZnCl_2 + 2KCl + 4H_2O.$$

В первой реакции расходуется $\nu(HCl) = \nu(KOH) = 5 \cdot 0{,}001 = 0{,}005$ моль, а во второй — $\nu(HCl) = 4 \cdot \nu(K_2[Zn(OH)_4]) = 4 \cdot 0{,}6 \cdot 0{,}001 = 0{,}0024$ моль, всего — 0,0074 моль HCl.

В полученном растворе объемом 21 мл = 0,021 л содержится $0{,}05 \cdot 0{,}021 = 0{,}00105$ моль HCl. Таким образом, в исходном растворе содержалось 0,00105 + 0,0074 = 0,00845 моль HCl. Концентрация хлороводорода в этом растворе была равна: $C(HCl) = 0{,}00845/0{,}02 = 0{,}423$ моль/л.

Ответ. 0,423 моль/л HCl.

Решение варианта 5

1. $2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$.

2. Крахмал образован остатками α-глюкозы, а целлюлоза — остатками β-глюкозы.

3. $n = 5$: $HOCH_2—CH=CH—CH_2—CHO$,
$CH_2=CH—CH(OH)—CH_2—CHO$.

4. Основание — NaOH, простое вещество — Cl_2.

Способы получения веществ:

1) бромид натрия: $ZnBr_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + 2NaBr$;

2) оксид цинка: $Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O$ (термическое разложение);

3) хлорид цинка: $ZnBr_2 + Cl_2 = ZnCl_2 + Br_2$;

4) хлороводород: $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$ (на свету);

5) хлорид натрия: $2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$.

5. В исходном растворе находилось $150 \cdot 0{,}12 = 18$ г $CuSO_4$, а в конечном растворе — $100 \cdot 0{,}12 = 12$ г $CuSO_4$. В осадок выпало $18 - 12 = 6$ г $CuSO_4$, что составляет $6/160 = 0{,}0375$ моль. $\nu(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = \nu(CuSO_4) = 0{,}0375$ моль; $m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 0{,}0375 \cdot 250 = 9{,}38$ г. Масса испарившейся воды равна $50 - 9{,}38 = 40{,}6$ г.

Ответ. 40,6 г H_2O.

6. $CH_3COOC_2H_5 + 5O_2 = 4CO_2 + 4H_2O$,
$CH_3COOC_6H_{13} + 11O_2 = 8CO_2 + 8H_2O$.

Из этих двух уравнений видно, что независимо от мольного соотношения эфиров в смеси $\nu(CO_2) = \nu(H_2O) = 2{,}7/18 = 0{,}15$ моль. Объем углекислого газа равен: $V(CO_2) = \nu RT/p = 0{,}15 \cdot 8{,}31 \cdot 288/101{,}3 = 3{,}54$ л.

Ответ. 3,54 л CO_2.

7. Условию задачи удовлетворяет любой алкен и предельный альдегид с тем же числом атомов углерода, например C_2H_4 и CH_3CHO.

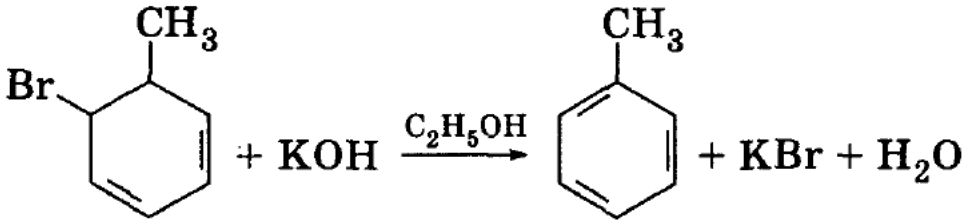
Уравнения реакций:
$C_2H_4 + HCl = C_2H_5Cl$,
$CH_3CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH = 2Ag\downarrow + CH_3COONH_4 + 3NH_3 + H_2O$.

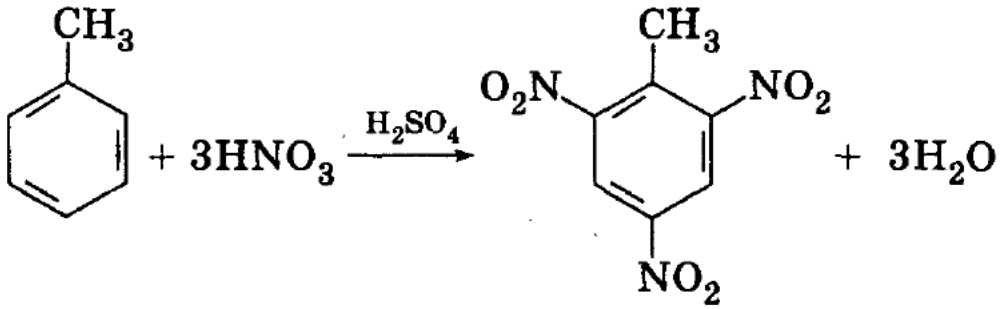
Ответ. C_2H_4 и CH_3CHO.

8. $CuI \longrightarrow CuBr_2 \longrightarrow Cu \longrightarrow CuSO_4$.

Уравнения реакций:
1) $2CuI + 2Br_2 = 2CuBr_2 + I_2$;
2) $CuBr_2 + Zn = ZnBr_2 + Cu$;
3) $Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$.

9. Тринитротолуол можно получить из толуола, а толуол — отщеплением бромоводорода от 5-бром-6-метилгексадиена-1,3:





10. Запишем уравнения реакций:
$Ca_3N_2 + 6H_2O = 2NH_3\uparrow + 3Ca(OH)_2$,
$Li_3N + 3H_2O = NH_3\uparrow + 3LiOH$,
$NH_3 + HBr = NH_4Br$.

В реакцию с аммиаком вступило $(2{,}8 - 1{,}2) \cdot 0{,}08 = 0{,}128$ моль HBr.

Пусть в исходной смеси $\nu(Ca_3N_2) = x$ моль, $\nu(Li_3N) = y$ моль, тогда $\nu(NH_3) = 2x + y = 0{,}128$ моль. Массовая доля азота в исходной смеси равна: $\omega(N) = m(N)/m(\text{смеси}) = 14 \cdot (2x + y)/(148x + 35y) = 0{,}3$.

Решая систему двух уравнений, находим: $x = 0{,}019$, $y = 0{,}09$. Масса смеси нитридов равна: $m(\text{смеси}) = m(Ca_3N_2) + m(Li_3N) = 148 \cdot 0{,}019 + 35 \cdot 0{,}09 = 5{,}96$ г.

Ответ. 5,96 г.

Решение варианта 9

1. В коллоидных растворах размер частиц на несколько порядков больше, чем в истинных растворах.

2. Глюкоза может проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя.

3. C_nH_{2n-2}; $2n - 2 = n + 2$, $n = 4$. Искомый алкадиен — бутадиен: $CH_2{=}CHCH{=}CH_2$. Межклассовый изомер бутадиена — $CH_3CH_2C{\equiv}CH$.

4. Основание — $Ca(OH)_2$, соль — K_2CO_3.

Способы получения веществ:

1) углекислый газ и силикат калия: $K_2CO_3 + SiO_2 = K_2SiO_3 + CO_2\uparrow$;

2) силикат кальция: $Ca(OH)_2 + SiO_2 = CaSiO_3 + H_2O\uparrow$;

3) гидроксид калия: $Ca(OH)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2KOH$;

4) гидрокарбонат калия: $KOH + CO_2 = KHCO_3$.

5. $Fe_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$.

$\nu(Fe^{3+}) = 0{,}150 / 56 = 0{,}00268$ моль, $\nu(SO_4^{2-}) = 3/2 \cdot \nu(Fe^{3+}) = 0{,}00402$ моль. В одном литре раствора содержится в 1000 раз больше сульфат-ионов, чем в одном миллилитре: $\nu(SO_4^{2-}) = 4{,}02$ моль. $m(SO_4^{2-}) = 4{,}02 \cdot 96 = 385{,}7$ г.

Ответ. 385,7 г SO_4^{2-}.

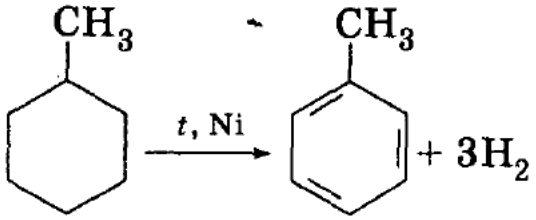
6. $2FeO + Cl_2 = 2FeOCl$.

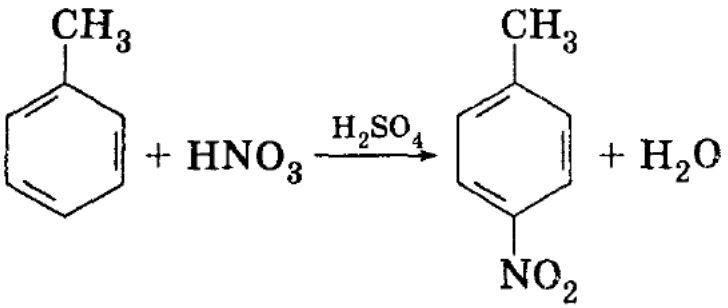
$m(FeOCl)/m(FeO) = 107{,}5/72 = 1{,}49$. Масса оксохлорида железа (III) больше массы оксида железа (II) на 49%.

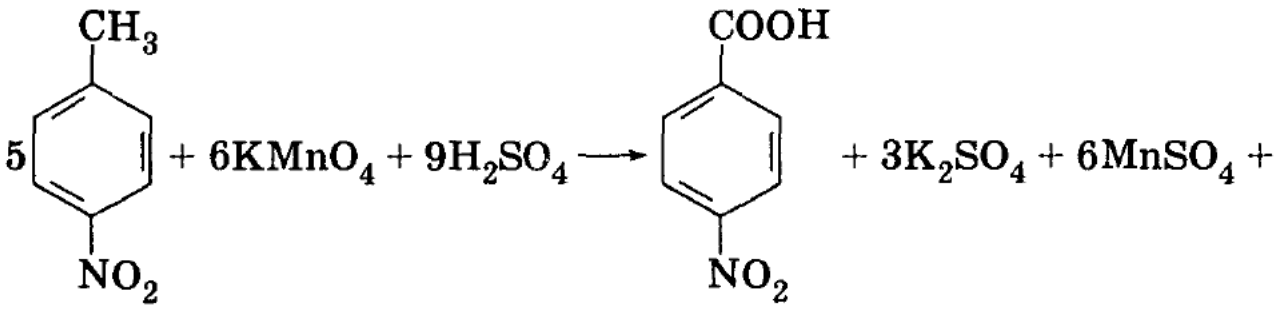
Ответ. На 49%.

7. C_7H_{14} (метилциклогексан) $\longrightarrow$ C_7H_8 (толуол) $\longrightarrow$ $C_7H_7O_2N$ (4-нитротолуол) $\longrightarrow$ $C_7H_5O_4N$ (4-нитробензойная кислота).

Уравнения реакций:







+ $14H_2O$

8. Простые вещества: Mg, N_2, O_2, H_2.

Уравнения реакций:

1) $N_2 + O_2 = 2NO$;

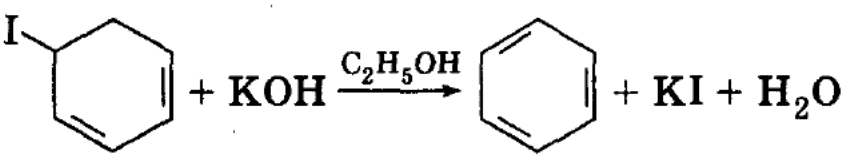
2) $2NO + O_2 = 2NO_2$;

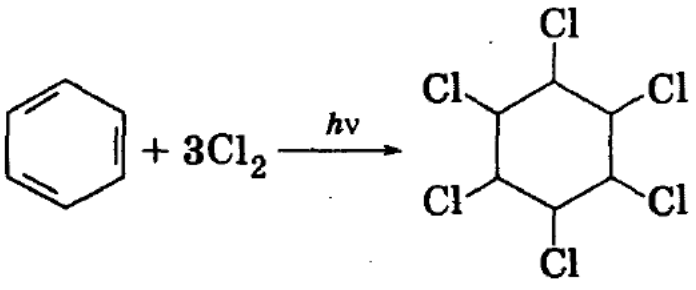
3) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$;

4) $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$;

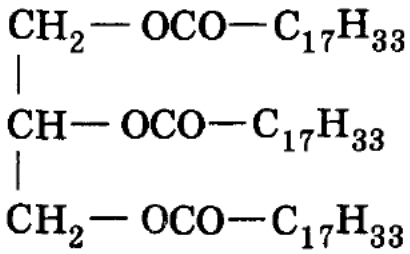
5) $4Mg + 10HNO_{3(разб)} = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.

9. Гексахлорциклогексан можно получить из бензола, а бензол — отщеплением иодоводорода от 5-иод-гексадиена-1,3:





10. Пусть количество триолеата глицерина



составляло 1 моль, тогда его масса была равна 884 г. Масса смеси сложных эфиров — продуктов частичного гидролиза — составила 884 × × 0,5819 = 514,4 г. Это смесь моноолеата глицерина (M = 356 г/моль) и диолеата глицерина (M = 620 г/моль) общим количеством 1 моль; средняя молярная масса этой смеси равна 514,4 г/моль.

Пусть в этой смеси ν(моноолеата) = x моль, ν(диолеата) = 1 − − x моль, тогда масса смеси равна: 514,4 = 356 · x + 620 · (1 − x), откуда x = 0,4. Таким образом, мольная доля моноолеата равна 0,4, а диолеата — 0,6.

В смеси массой 1 кг содержится 1000/514,4 = 1,944 моль сложных эфиров. ν(моноолеата) = 1,944 · 0,4 = 0,778 моль, ν(диолеата) = = 1,944 · 0,6 = 1,166 моль. Один моль моноолеата может присоединить один моль водорода, а один моль диолеата — два моля водорода. Таким образом, 1 кг смеси моноолеата и диолеата глицерина может присоединить ν(H_2) = 0,778 + 2 · 1,166 = 3,11 моль.

Ответ. 3,11 моль H_2.

ГЛАВА 35

Ответы и указания к решениям задач гл. 1—34

Глава 1

1-1. Li, He, Si, Cl, Cu, Pt, U, Xe.

1-2. Гелий, бром, бор, углерод, азот, цинк, сера, железо.

1-3. б) ; в) ; д) ; е).

1-4. а) По плотности и запаху; б) по вкусу; в) по запаху.

1-5. Порошок может быть разделен на составляющие его компоненты растворением в воде: сахар растворится, мел — нет.

1-6. Бензол, молочная кислота, железо, медь.

1-7. а) ; в) ; г).

1-8. Происходит химическая реакция образования пентагидрата сульфата меди (II) с выделением теплоты: $CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O + Q$.

1-9. Происходит экзотермическая химическая реакция образования гидрата серной кислоты: $H_2SO_4 + H_2O = H_2SO_4 \cdot H_2O + Q$.

1-10. Сублимация — *физический* процесс.

1-11. Химические превращения сопровождают получение кислорода при разложении пероксида водорода

$$H_2O_2 \xrightarrow{t^\circ} H_2O + 1/2O_2\uparrow$$

и разложении дихромата калия

$$4K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3/2O_2\uparrow.$$

1-12. б) $NH_4NO_2 \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + 2H_2O$;

в) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + Cr_2O_3 + 4H_2O$.

1-13. В случае а) происходит *электролиз* раствора (химическое явление):

$$CuSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} \underset{\text{(катод)}}{Cu\downarrow} + H_2SO_4 + \underset{\text{(анод)}}{1/2O_2\uparrow};$$

в случае б) — физическое явление.

1-14. Химическое превращение в случае а): $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$; в случае б) — физическое явление.

1-15. Образование другого вещества — явление химическое; перестройка ядра при неизменности электронной оболочки — явление физическое.

1-16. 78 г/моль; 100 г/моль; 158 г/моль; 250 г/моль.

1-17. а) $1{,}33 \cdot 10^{-22}$ г; $1{,}53 \cdot 10^{-22}$ г.

1-18. а) $1{,}59 \cdot 10^{-22}$ г; б) $4{,}75 \cdot 10^{-22}$ г; в) $6{,}11 \cdot 10^{-22}$ г.

1-19. В 3 л гелия.

1-20. В 80 г метана содержится в 2 раза больше атомов H, чем в 90 г воды.

1-21. а) $10{,}23 \cdot 10^{24}$; б) $6{,}02 \cdot 10^{23}$; в) $4{,}57 \cdot 10^{23}$.

1-22. а) Нет; б) да; в) да.

1-23. 1,295 кг.

1-24. 22,4 $м^3$.

1-25. $5{,}644 \cdot 10^{24}$ молекул O_2.

1-26. $5{,}02 \cdot 10^{25}$ атомов Mg; $5{,}8 \cdot 10^{24}$ атомов Pb.

1-27. Легче — влажный (сравните средние молярные массы).

1-28. SO_3.

1-29. $[Ag(NH_3)_2]NO_3$.

1-30. HCO_2.

1-31. Барий.

1-32. $MgCO_3$.

1-33. Алюминий.

1-34. H_2CrO_4.

1-35. C_{60} (фуллерен).

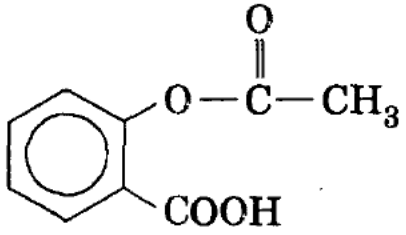
1-36. S_8.

1-37. P_4; P_4O_6.

1-38. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $1{,}2 \cdot 10^{24}$ атомов H.

1-39. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

1-40. $CoCl_2 \cdot 4H_2O$.

1-41. $C_9H_8O_4$; 

1-42. 1,71 г.

1-43. 80% CO.

1-44. Атомов Fe в 1,04 раза больше.

1-45. Атомов N в 4,5 раза больше.

1-46. Атомов Na в 1,7 раза больше.

1-47. Атомов O в 3 раза больше.

1-48. 36,65% SnO_2.

Глава 2

2-1. Электролиз растворов и расплавов; опыты с катодными лучами («электролиз газов»); открытие радиоактивности.

2-2. α-Частицы — положительно заряженные ядра гелия ^4_2He, движущиеся с большими скоростями; β-частицы — это электроны, также движущиеся с высокими скоростями.

2-3. 1. Модель Томсона (1904) — это положительно заряженная сферическая частица, внутри которой распределены электроны. 2. Модель Резерфорда (1911) — *планетарная* (ядерная) модель строения атома. 3. Модель Бора (1913) — планетарная модель, дополненная двумя очень важными *постулатами*. 4. Квантовая модель (20-е гг. XX столетия) — в основе модели лежит *двойственная природа электрона*.

2-4. Например, наблюдавшаяся уже в 1927 г. *дифракционная картина*, сопровождавшая прохождение электронов через кристаллическую решетку. Французский физик Луи де Бройль (впоследствии — нобелевский лауреат) первым высказал предположение о дуализме электрона.

2-5. $\lambda = 0{,}121 \cdot 10^{-9}$ м = 0,121 нм (*нано*метр).

2-6. $v(^4_2\text{He}) = 7{,}03 \cdot 10^4$ м/с.

2-7. 1) *Главное* квантовое число n определяет общую энергию электрона на данной орбитали; 2) *побочное* квантовое число l определяет форму электронного облака, а также момент импульса электрона при его вращении вокруг ядра (отсюда и второе название этого квантового числа — *орбитальное*); 3) *магнитное* квантовое число m_l определяет ориентацию орбитали в пространстве; 4) *спиновое* квантовое число s характеризует собственный момент импульса электрона.

2-8. $^{135}_{56}\text{Ba} : 56\,^1_1p + 79\,^1_0n$; $^{136}_{56}\text{Ba} : 56\,^1_1p + 80\,^1_0n$; $^{137}_{56}\text{Ba} : 56\,^1_1p + 81\,^1_0n$ и $^{138}_{56}\text{Ba} : 56\,^1_1p + 82\,^1_0n$.

2-9. Протий ^1_1H, дейтерий ^2_1D (^2_1H) и тритий ^3_1T (^3_1H).

2-10. $^{203}_{81}\text{Tl}$.

2-11. $A_r(\text{Si}) = 28{,}1$.

2-12. 30,79% ^{203}Tl; 69,21% ^{205}Tl.

2-13. $A_r(\text{Cu}) = 63{,}55$.

2-14. *Указание.* У калия два стабильных изотопа: $^{39}_{19}\text{K}$ и $^{41}_{19}\text{K}$ с распространенностью в природе 93,3% и 6,7% соответственно; аргон имеет три стабильных изотопа: $^{36}_{18}\text{Ar}$, $^{38}_{18}\text{Ar}$ и $^{40}_{18}\text{Ar}$, причем на долю последнего приходится 99,6%.

2-15. 1) $n = 4$; $l = 0$; $m_l = 0$, $s = +1/2$; 2) для второго электрона первые три квантовых числа те же, $s = -1/2$.

2-16. Для каждого из трех электронов $n = 3$ и $l = 1$. Поскольку спины каждого из них равны 1/2, то в соответствии с принципом Паули магнитное квантовое число первого электрона $m_l = -1$, второго — $m_l = 0$ и третьего — $m_l = 1$.

2-17. Электрон находится на третьем уровне на одной из p-орбиталей (p_x, p_y или p_z). Форма любой из этих орбиталей — объемная восьмерка («гантель»).

2-18. $_{6}C$ — $1s^2 2s^2 2p^2$; $_{13}Al$ — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$;

$_{26}Fe$ — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$;

$_{57}La$ — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$.

2-19. У лантаноидов и актиноидов заполняются соответственно $4f$- и $5f$-орбитали, которые могут содержать до 14 электронов.

2-20. $_{24}Cr$ — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$;

$_{29}Cu$ — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

Причины аномалии см., например, [Кузьменко, 1998, гл. II].

2-21. $_{14}Si$ — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; имеется шесть электронных пар, занимающих $1s$-, $2s$-, $2p$- и $3s$-орбитали; неспаренных электронов два на $3p$-орбитали.

2-22. $_{14}Si^*$ — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$; имеется пять электронных пар, занимающих $1s$-, $2s$- и $2p$-орбитали; неспаренных электронов четыре: один из них на $3s$-орбитали, три других — на $3p$-орбитали.

2-23. а) $37\,{}^1_1p + 38e^-$; б) $26\,{}^1_1p + 24e^-$; в) $10\,{}^1_1p + 10e^-$.

2-24. а) $62\,{}^1_0n + 58e^-$; б) $7\,{}^1_0n + 10e^-$; в) $32\,{}^1_0n + 32e^-$.

2-25. Электронная конфигурация иона P^{5+} — $1s^2 2s^2 2p^6$. Такую же электронную конфигурацию имеет атом неона и ионы O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}.

2-26. Электронная конфигурация гелия — $1s^2$. Такую же конфигурацию имеют ионы H^-, Li^+, Be^{2+}.

2-27. $2Na + F_2 = 2NaF$; $2Mg + O_2 = 2MgO$.

2-28. Электронная конфигурация иона Ca^{2+} — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

а) На $3s$-орбитали электроны уже находятся; б) в соответствии с ограничениями, накладываемыми на квантовое число l ($l = 0, 1, \ldots n - 1$), для $n = 2$, l может принимать только значения 0 и 1 — следовательно, $2d$-орбитали не существует в принципе (d-орбиталь — это $l = 2$!); на $4p$-орбитали (как и на любой существующей) электроны могут находиться *при возбуждении*.

2-29. а) Да; б) нет; в) да. См. ответ к предыдущей задаче.

2-30. ${}^{90}_{38}Sr \longrightarrow {}^{90}_{39}Y + {}^{0}_{-1}\beta$;

${}^{90}_{39}Y \longrightarrow {}^{90}_{40}Zr + {}^{0}_{-1}\beta$.

2-31. ${}^{210}_{83}Bi \longrightarrow {}^{210}_{84}Po + {}^{0}_{-1}\beta$;

${}^{210}_{84}Po \longrightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He$.

2-32. $^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}\beta$;

$^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$.

2-33. $^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}D \longrightarrow {}^{239}_{92}U + {}^{1}_{1}p$;

$^{239}_{92}U \longrightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}\beta$.

2-34. 65,5 лет.

2-35. $k = 4{,}36 \cdot 10^{-4}$ лет$^{-1}$; за один год распадается 0,0436% от исходного образца.

2-36. Например, установление механизма реакции *этерификации* методом «меченых атомов» с использованием стабильного изотопа $^{18}_{8}O$. Изотоп иода $^{131}_{53}I$ широко используется в медицинской практике.

2-37. $Rb + H_2O = RbOH + 1/2H_2\uparrow$. Химические превращения не затрагивают ядра атомов, поэтому период полураспада ^{83}Rb в RbOH *не изменится.*

2-38. 10 385 лет.

2-39. $\Delta m = 0{,}062$ а. е. м.; $E_{\text{связи}} = 6{,}5$ МэВ $\cdot$ нуклон$^{-1}$.

2-40. $\Delta m = 0{,}319$ а. е. м.

2-41. В реакции ядерного деления способны вступать изотопы элементов с $Z > 84$; ядерный синтез возможен для наиболее легких изотопов — дейтерия, трития.

2-42. Металлические свойства наиболее ярко выражены у элементов, занимающих положение в левом нижнем углу периодической системы, а неметаллические свойства ярче всего выражены у элементов, занимающих правый верхний угол таблицы. Ту часть таблицы, которая отделяет металлы от неметаллов, занимают элементы с промежуточными свойствами; такие элементы расположены вблизи прямой линии, проходящей от верхней средней точки таблицы к нижнему правому углу. Эти элементы, называемые *металлоидами*, включают бор, кремний, германий, мышьяк, сурьму, теллур и полоний.

Из перечисленных в задании: калий, алюминий — *металлы*; ксенон, бром, фосфор — *неметаллы*; мышьяк, кремний — *металлоиды*.

2-43. Армстронг, принимая значение атомной массы урана 180, обязан был поставить его в IV группу с Ti и Zr вместо неоткрытого тогда гафния. Следовательно, формула смолки по Армстронгу UO_2. Берцелиус, настаивая на значении атомной массы 120, ставил уран в V группу вместо сурьмы; формула смолки по Берцелиусу U_2O_5.

Глава 3

3-1. Ионную связь образуют элементы, один из которых достаточно легко теряет электроны с образованием катиона, а другой — приобретает, превращаясь в анион; KCl, $CaBr_2$.

3-2. RbCl, $Ca(OH)_2$, $BaSO_4$, KNO_3.

3-3. а) H_2O, NH_3; б) F_2, N_2.

3-4. CO_2, CCl_4, CH_4, BCl_3.

3-5. $NaNO_3$, $BaSO_4$, $KMnO_4$.

3-6. F.

3-7. (Be—I) 25% — полярная; (Mg—I) 40% полярная; (Ca—I) 50% — полярная; (Sr—I) 58% ионная; (Ba—I) 60% — ионная.

3-8. (Mg—O) 70% — ионная; (Al—O) 60% — ионная; (Si—O) 48% — полярная; (P—O) 35% — полярная.

3-9. NH_4NO_3, $K[Al(OH)_4]$, $[Ag(NH_3)_2]OH$.

3-10. а) O — донор, Cr — акцептор; б) N — донор, H — акцептор; в) N — донор, B — акцептор; г) N — донор, Cu — акцептор.

3-11. а) Al — 4; б) Fe — 6; в) Ag — 2; г) Cu — 4.

3-12. Наиболее электроотрицательные элементы: F, O, Cl, N, S.

3-13. $(HF)_n$; $(H_2O)_n$; образование *вторичной* структуры белков; образование *двойной спирали* в ДНК; $(CH_3COOH)_2$ и т. д.

3-14. Низкий *потенциал ионизации*, свободные валентные орбитали.

3-15. Да, поскольку при образовании металлической решетки возникают МО из атомных орбиталей.

3-16. В молекуле азота N_2 тройная связь образована одной σ- и двумя π-связями (кратность связей равна 3). Такая кратность максимальна для двухатомной молекулы и согласуется с большой энергией диссоциации. Ионизация молекулы азота состоит в уходе одного электрона со связывающей орбитали, поэтому энергия диссоциации в N_2^+ уменьшается, а кратность связей равна 2,5.

3-17. Кратность связей в молекуле F_2 и ионе F_2^+ равны соответственно $\frac{8-6}{2} = 1$ и $\frac{8-5}{2} = 1{,}5$. В соответствии с кратностями связей энергия диссоциации F_2^+ возросла за счет того, что удаление электрона произошло с разрыхляющей орбитали $\pi^{разр}2p_z$.

3-18. Кратности связей: для O_2 — 2; O_2^+ — 2,5; O_2^- — 1,5. Наибольшая энергия диссоциации у O_2^+ (627 кДж/моль), наименьшая — у O_2^- (395 кДж/моль).

3-19. На связывающих орбиталях O_2 находится восемь, а на разрыхляющих — всего четыре электрона внешнего электронного слоя. Спаривание электронов, т. е. попадание двух электронов на одну орбиталь, отнюдь *не является причиной образования связи* — оно лишь следствие того, что *электроны занимают максимальное число мест* на связывающих орбиталях.

3-20. $K(CO) = 3$; $K(CO^+) = 2{,}5$. Энергия разрыва связей больше у молекулы CO.

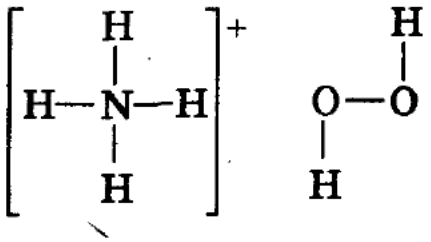
3-21. В молекулах Cl_2, Br_2, I_2 между атомами существует дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие между валентными электронами одного атома и вакантными *d*-орбиталями другого атома. В молекуле F_2 такого взаимодействия нет.

3-22. а) Число электронов на связывающих МО иона He_2^+ превышает число электронов на разрыхляющих орбиталях (кратность связи равна 0,5); для гипотетической молекулы He_2 число электронов на связывающих орбиталях равно числу электронов на разрыхляющих орбиталях (кратность связей равна нулю, фактической связи нет). б) Аналогичные причины.

3-23. а) $E_ж = hc/\lambda_ж = 3{,}37 \cdot 10^{-19}$ Дж. В пересчете на 1 моль эта энергия составляет $E \cdot N_A = 203$ кДж/моль. Разорвать связь в молекуле Cl_2 (энергия связи 239 кДж/моль) невозможно; б) $E_ф = hc/\lambda_ф =$ $= 299$ кДж/моль; фиолетовым светом можно разрушить связь в молекуле Cl_2.

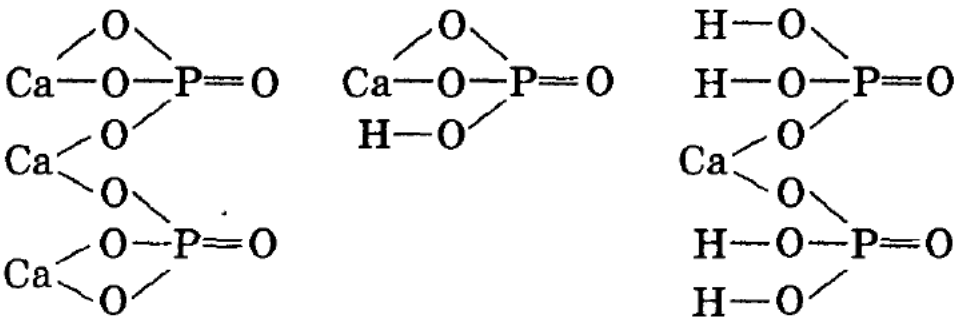
3-24. $E_з = hc/\lambda_з = 239$ кДж/моль. Энергия диссоциации I_2 равна 149 кДж/моль. Можно.

3-25.

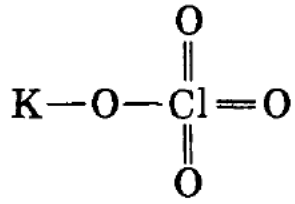


3-26. O=C=O, C≡O.

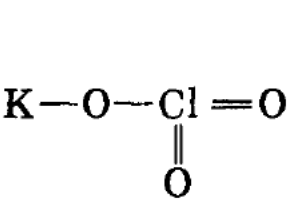
3-27.



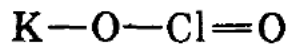
3-28.



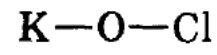
перхлорат калия



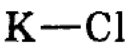
хлорат калия



хлорит калия



гипохлорит калия



хлорид калия

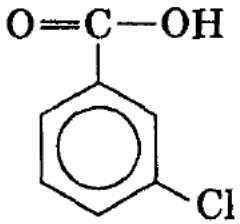
3-29. NH_4NO_3 (валентность азота в ионе аммония равна IV, степень окисления −3; в нитрат-ионе валентность азота также равна IV, степень окисления +5); O_2 (валентность — II, степень окисления — 0); H_2O_2 (валентность кислорода — II, степень окисления −1); CH_2Cl_2 (валентность углерода — IV, степень окисления — 0); F_2O_2 (валентность кислорода — II, степень окисления +1).

3-30. Азот, кислород и фтор не обладают энергетически выгодной атомной орбиталью, на которую могло бы происходить «распаривание» электронов внешнего электронного слоя.

3-31. а) K^{+1}, Cr^{+6}, O^{-2}; б) Ca^{+2}, O^{-2}, Cl^{+1}; в) Ca^{+2}, O^{-2}, Cl^{+1} и Cl^{-1}; г) Ba^{+2}, H^{+1}, P^{+5} и O^{-2}; д) N^{-3}, H^{+1}, N^{+5} и O^{-2}.

3-32. F — I; I — I, III, V, VII; Te — II, IV, VI; O — II; Kr — II, IV, VI, VIII.

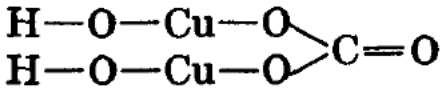
3-33.



3-хлорбензойная кислота

Валентности: C — IV; O — II, Cl — I.

Степени окисления: O −2; H +1, Cl −1, C_1 0, C_3 +1, $C_{2,4,5,6}$ −1, C +3 (в карбоксильной группе).

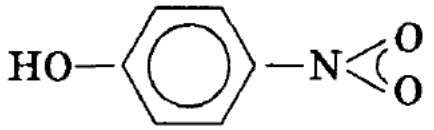


Гидроксокарбонат меди

Валентности: H — I, O — II, Cu — II, C — IV.

Степени окисления: H +1, O −2, Cu +2, C +4.

3-34. 4-Нитрофенол:



Валентности: C — IV; O (в группе —OH) — II; O (в группе $-NO_2$) —1,5; H — I; N — IV.

Степени окисления: O −2; H +1; N +3; $C_{1,4}$ +1; $C_{2,3,5,6}$ −1. Все связи ковалентные.

3-35. BF_3 — *плоская* молекула с углом 120° между связями; NH_3 — молекула с пирамидальной структурой; H_2S — угловая молекула с углом между связями ≈ 90°; $ZnBr_2$ — *линейная* молекула.

3-36. Наибольшее отталкивание атомов водорода происходит в молекуле H_2O (валентный угол 105°), наименьшее отталкивание — в молекуле H_2Se (валентный угол 91°); причина в увеличении атомного радиуса от кислорода к селену.

3-37. Валентный угол наибольший в молекуле NH_3 (107°), наименьший — в молекуле AsH_3 (94°).

3-38. См. решение задачи в § 3.1. См. ответы к задачам 3-35 и 3-39.

3-39. Молекула NF_3 представляет собой неправильную треугольную пирамиду с вершиной в атоме азота, грани пирамиды — равнобедренные треугольники. Пирамидальная форма ($\angle FNF = 102°$) свидетельствует о том, что азот находится в состоянии sp^3-гибридизации.

3-40. Молекула NCl_3 — треугольная пирамида с вершиной в атоме азота ($\angle ClNCl = 107°$), sp^3-гибридизация.

3-41. sp^3-Гибридизация; форма тетраэдра у каждой молекулы с валентными углами 109°28′.

3-42. $\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}(CH_3)=\overset{5}{C}H_2$

Типы гибридизации: *sp* — атомы углерода C_2 и C_3 главной цепи, sp^2 — C_4 и C_5, sp^3 — C_1 и атом углерода в боковой цепи.

3-43. $l(HBr) = 1{,}625 \cdot 10^{-2}$ нм.

3-44. $3{,}5 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (1,05 дебая).

3-45. Линейные.

3-46. Нет.

3-47. Рассчитайте дипольные моменты молекул. Молекула NH_3 более полярна.

3-48. ΔЭО (O—H) = 2,4 (75% ионности), ΔЭО (O—Cl) = 0,3 (<5% ионности).

Глава 4

4-1. Нет.

4-2. а) Br_2 ($T_{пл} = -7$ °C); б) KF ($T_{пл} = 850$ °C).

4-3. а) LiCl ($T_{пл} = 1300$ °C); б) C_4H_9OH ($T_{пл} = 117$ °C).

4-4. См. задачу 4-2 из § 4.1.

4-5. Существует общая закономерность: изомер с неразветвленной цепью имеет самую высокую температуру кипения, и *чем разветвленнее* цепь изомера, тем *ниже* его температура кипения; $T_{кип}$ (C_4H_{10}) = −11,7 °C (сравните с задачей 4-2 б)).

4-6. В случае с HF *сильные водородные связи* приводят к аномально высокой температуре кипения по сравнению с остальными галогеноводородами.

4-7. 1) $SO_{3(ж)} + H_2O = H_2SO_4$ (> 17 °C!); 2) $Cl_2O_{7(ж)} + H_2O = 2HClO_4$; 3) $Br_{2(ж)} + H_2O = HBr + HBrO$.

4-8. 1) $SO_{3(тв)} + H_2O = H_2SO_4$ (< 17 °C!); 2) $P_2O_{5(тв)} + 3H_2O = 2H_3PO_4$; 3) $B_2O_{3(тв)} + 3H_2O = 2H_3BO_3$.

4-9. 1) $SO_{2(г)} + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$; 2) $CO_{2(г)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$; 3) $3NO_{2(г)} + H_2O = 2HNO_3 + NO\uparrow$.

4-10. $NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$; $CH_3NH_2 + HBr \longrightarrow [CH_3NH_3]Br$.

4-11. Последовательно уменьшается от CdF_2 к CdI_2.

4-12. Аномальные значения температур кипения H_2O, HF и NH_3 объясняются проявлением водородных связей.

4-13. Газ, полностью подчиняющийся уравнению состояния идеального газа. Благородные газы.

4-14. См. теоретическое введение.

4-15. Наличие в газе наряду с нейтральными частицами положительных ионов и несвязанных электронов. Плазма существует в верхних слоях атмосферы Земли. Солнце и звезды состоят из высокотемпературной плазмы. В лаборатории плазму можно получить при пропускании мощного электрического разряда через газовую среду.

4-16. *Стекло* — это *аморфное* вещество, которое обладает свойствами твердых веществ, а структурой жидкостей. Стекла поэтому рассматривают часто как жидкости, *переохлажденные ниже температуры замерзания* (плавления), но *без кристаллизации*.

4-17. *Жидкие кристаллы* (ЖК) часто рассматривают как противоположность стекол. ЖК обладают некоторыми свойствами жидкостей, например текучестью; вместе с тем они характеризуются упорядоченной структурой кристаллического типа. ЖК используют

для изготовления циферблатов электронных часов, табло калькуляторов, экранов дисплеев и т. п.

4-18. $4 \cdot 10^6$ атомов.

4-19. $\Delta p = 2{,}26 \cdot 10^3$ кПа.

4-20. $\Delta p = 0{,}18$ МПа.

4-21. $M_r = 40$. Аргон.

4-22. CO.

4-23. C_3H_8.

4-24. При $T = 200$ °C и $p = 100$ кПа $\rho(CH_3COH) = 1{,}12$ г/л.

4-25. При $T = 200$ °C и $p = 100$ кПа $\rho(C_2H_5OH) = 1{,}17$ г/л.

4-26. При $T = 200$ °C и $p = 100$ кПа $\rho(CH_3OH) = 0{,}81$ г/л.

4-27. HF.

4-28. $V(Ca) = 3{,}17 \cdot 10^{-2}$ нм^3; $R(Ca) = 0{,}196$ нм.

4-29. $V(Mg) = 1{,}695 \cdot 10^{-2}$ нм^3; $R(Mg) = 0{,}159$ нм.

4-30. $V(Na) = 2{,}678 \cdot 10^{-2}$ нм^3; $R(Na) = 0{,}186$ нм.

4-31. Металлы Li, Na и K, у которых плотности < 1 г/см^3.

4-32. Hg, Cs, Ga (найдите в справочнике их температуры плавления).

4-33. Энергия образования кристаллических решеток из газообразных ионов типа Na^+ и Cl^- составляют значения порядка сотен кДж/моль, что значительно превышает значения энергии образования молекул типа NaCl в газовой фазе.

4-34. Во-первых, тройная точка находится при давлении, *намного превышающем 1 атм*, а именно 5,11 атм. Следовательно, при любых давлениях ниже этого значения CO_2 *не может существовать в жидком состоянии*. Если твердый CO_2 нагревать при давлении 1 атм, он *сублимирует* при температуре 195 К (−78 °C) — отсюда название *«сухой лед»*. Во-вторых, кривая ВТ имеет наклон *вправо*, а не влево. Следовательно, в отличие от воды твердый CO_2 имеет бóльшую плотность, чем жидкий. *Такая особенность типична для большинства веществ*.

4-35. *Роса* — это вода, образующаяся при охлаждении влажного воздуха, когда его температура понижается при атмосферном давлении, пересекая кривую ТС (рис. 4.3). Иней образуется в результате замерзания росы, когда температура понижается настолько, что пересекает кривую ВТ. Иней образуется из росы только в том случае, если давление пара воды превышает давление тройной точки Т, т. е. больше $6{,}03 \cdot 10^{-3}$ атм. Если же давление паров воды меньше этого значения, иней образуется непосредственно из влажного воздуха, *без*

предварительного образования росы. В таком случае он появляется, когда понижающаяся температура пересекает кривую АТ на рис. 4.3. В этих условиях образуется *сухой иней*.

4-36. Нужно воспользоваться уравнением Клапейрона-Менделеева; $m(Hg) = 1{,}3 \cdot 10^{-8}$ г.

4-37. *Изоморфными* называют *соединения*, имеющие кристаллическую решетку одного типа, например $NaNO_3$ и $CaCO_3$, которые кристаллизуются в ромбоэдрическую структуру.

4-38. *Полиморфизмом* называют способность одного и того же *соединения* существовать в разных кристаллических формах. Например, кремнезем — оксид кремния (IV) встречается в виде *кварца* (гексагональная структура), *тридимита* (ромбическая) и *кристобалита* (кубическая).

4-39. Способность *простых* веществ существовать в двух или нескольких твердых формах (кристаллических или аморфных) называют *аллотропией*. Аллотропы существуют приблизительно у половины всех элементов. Например, *углерод* существует в формах алмаза, графита, карбина и фуллерена. *Фосфор* и *сера* имеют по три аллотропа.

4-40. Всего существует 14 типов кристаллических решеток (куба, призмы, октаэдра и т. д.). Различают 4 класса решеток: металлические, ионные, молекулярные и макромолекулярные (атомные).

4-41. Mg, Zn, Ti (ГПУ); Ca, Al (ГКУ); Ba, Na, Fe (ОЦКУ).

4-42. $6{,}06 \cdot 10^{23}$.

4-43. NaCl, CsBr, CaF_2, BaO.

4-44. В отличие от металлов в ионных кристаллах даже небольшие сдвиги в кристаллической решетке приближают друг к другу *одноименно заряженные ионы*, отталкивание между которыми приводит к разрыву ионных связей и, как результат, к появлению трещин в кристалле или даже к его полному разрушению.

4-45. а) 3,34 нм; б) 0,31 нм; в) 0,26 нм.

4-46. Иод существует в виде молекулярных кристаллов вплоть до 30 °С; лед, состоящий из молекул воды, удерживаемых в кристаллической решетке водородными связями; твердый CO_2 («сухой лед»); большинство органических соединений, например фенол.

4-47. Алмаз, графит, карборунд (SiC), кварц, нитрид бора.

4-48. Температуры плавления кристаллов с атомной структурой намного выше, чем у кристаллов с молекулярной структурой.

4-49. Плотность алмаза выше, поскольку его структура более компактна, чем у графита.

4-50. Да.

4-51. $V(He) = 2{,}159 \cdot 10^{-2}$ нм^3; $R(He) = 0{,}173$ нм.

Глава 5

5-1. За счет разрыва и образования химических связей.

5-2. Часть материального мира, которая является предметом наблюдения или исследования.

5-3. *Изолированная* система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом; *закрытая* — обменивается только энергией; о*ткрытая* — обменивается и энергией, и веществом.

5-4. Теплота, излучение, работа.

5-5. Энергия может переходить из одного вида в другой, но не может исчезать или возникать.

5-6. См. уравнение (5.1).

5-7. В единицах энергии, например в джоулях.

5-8. См. введение. В джоулях.

5-9. В термохимическом уравнении указывается соответствующее реакции изменение энтальпии или теплоты.

5-10. См. введение.

5-11. Нулю.

5-12. См. введение.

5-13. Приобретает.

5-14. Отрицательное.

5-15. См. введение.

5-16. Член $p\Delta V$ в уравнении (5.3) мал либо практически равен нулю.

5-17. Да. См. задачу 5-1 в § 5.1.

5-18. 1 ккал = 4,184 кДж.

5-19. 241 ккал.

5-20. Нужно «потерять» 4600 кДж, для этого: а) 8,5 часов (!); б) 5 часов; в) более 2 часов.

5-21. См. ответ к задаче 5-31.

5-22. Показывают реальные *количества* веществ (в молях или кмолях).

5-23. Да.

5-24. −143,1 кДж/моль.

5-25. −2,3 кДж/моль.

5-26. −16,8 кДж/моль.

5-27. а) 593,6 кДж; б) 4,48 л.

5-28. −53 кДж/моль.

5-29. Q = 157,8 ккал.

5-30. Реакция в). Первые две не являются таковыми, так как ни N, ни O не являются простыми веществами.

5-31. а), в).

5-32. 143 кДж.

5-33. 1,9 кДж/моль.

5-34. 431,5 кДж/моль.

5-35. −297 кДж.

5-36. Ацетилено-кислородное пламя выделяет в 1,5 раза больше теплоты.

5-37. 182,4 г.

5-38. 1,5 г $C_6H_{12}O_6$; 24,2 кДж.

5-39. 204 кДж/моль.

5-40. 332,8 кДж при обжиге FeS_2 и 85 кДж при восстановлении Fe_2O_3.

5-41. 245,4 кДж при обжиге CuS и 236 кДж при восстановлении CuO.

5-42. 22,3% C_2H_5OH; 77,7% O_2.

5-43. 26,8% $CH_3COOC_2H_5$; 73,2% O_2.

5-44. 25,6% CH_3COH; 74,4% O_2.

5-45. $\Delta H^\circ_{\text{пл}, m}$ называют изменение энтальпии, которым сопровождается плавление одного моля вещества при его температуре плавления и давлении одна атмосфера; $\Delta H^\circ_{\text{исп}, m}$ — аналогичное изменение, происходящее при кипении вещества.

5-46. Правило Трутона: $\Delta H^\circ_{\text{исп}, m}/T_{\text{кип}} \approx 88$ Дж · K^{-1} · моль$^{-1}$; $T_{\text{кип}}(CCl_4) = 341$ K.

Глава 6

6-1. Химическая кинетика.

6-2. а) Единица скорости реакции {концентрация/время} — чаще всего в моль · $л^{-1}$ · $с^{-1}$; б) единицы констант скоростей зависят от *кинетического уравнения* реакции, т. е. они зависят от порядка реакции.

6-3. Уравнения типа (6.2).

6-4. а) $с^{-1}$; б) моль$^{-1}$ · л · $с^{-1}$.

6-5. Скорость реакции *не может* иметь отрицательное значение — это следует из самого определения понятия скорости. Знак «минус» в (6.1) означает, что скорость реакции может рассчитываться и по убыли количества исходного вещества.

6-6. Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (*имеющихся в данный момент времени*), возведенных в некоторые степени. Константа скорости k численно равна скорости, если концентрации реагирующих веществ равны единице либо произведение их

значений, возведенных в некоторые степени, равно единице; это следует из закона действующих масс (6.2).

6-7. Порядок реакции — *формальная* величина. Он может быть положительным и отрицательным, целым или дробным и даже нулевым. Порядок реакции определяется *только опытным* путем, и предсказать его значение заранее нельзя.

6-8. Например, данные об изменении концентрации реагирующих веществ с течением времени при постоянной температуре. Порядок реакции можно найти и по-другому — оценивая начальные скорости при различных концентрациях реагента.

6-9. Реакция имеет первый порядок по A и второй порядок по B ($n_A = 1$, $n_B = 2$). Кинетическое уравнение: $v = k[A][B]^2$; $k = 4{,}0$ л^2 · моль$^{-2}$ · с$^{-1}$.

6-10. $k = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль$^{-1}$ · л · с$^{-1}$.

6-11. а) Нет — это следует из самого определения: молекулярность определяется *числом молекул, одновременно* сталкивающихся и приводящих к химическим превращениям; б) нет.

6-12. $5 \cdot 10^{-3}$ моль · л$^{-1}$ · сут$^{-1}$.

6-13. Увеличится в 27 раз.

6-14. В стехиометрическом, 2 : 1.

6-15. В 10 раз.

6-16. $5 \cdot 10^{-2}$ моль · л$^{-1}$ · мин$^{-1}$.

6-17. Первая.

6-18. Первая.

6-19. Первая.

6-20. Вторая.

6-21. ≈ 17,3 мин.

6-22. Для *большинства* химических реакций (*за исключением* тримолекулярных и ферментативных!) скорость реакции возрастает с ростом температуры.

6-23. См. задачу 6-4 в § 6.1.

6-24. См. уравнение (6.3). Энергия активации — это некоторое избыточное количество энергии (по сравнению со средней), необходимое для вступления молекул в реакцию.

6-25. В $2{,}5^{4,5} = 61{,}8$ раза.

6-26. В $3{,}9^{3,5} = 117{,}1$ раза.

6-27. В $3^{3,5} = 46{,}8$ раза.

6-28. В $3{,}5^{5,5} = 982{,}6$ раза.

6-29. В $3{,}5^{3,25} = 58{,}6$ раза.

6-30. В $3^6 = 729$ раз.

6-31. 1,9 с.

6-32. 15,4 с.

6-33. 0,96 с.

6-34. 65,6 кДж/моль.

6-35. 54,3 кДж/моль.

6-36. В первом случае.

6-37. 20 кДж/моль.

6-38. В $a^{\frac{1}{3}}$ раз.

6-39. В $a^{1,5}$ раз.

6-40. В a^3 раз.

6-41. а) Катализатор и реагирующая система находятся в одинаковом фазовом состоянии; б) катализатор и реагирующая система находятся в различных фазовых состояниях.

6-42. 5 кДж/моль.

6-43. Нет, так как они не повышают энергию активации (см. рис. 6.2). Ингибиторы просто препятствуют обычному пути протекания химической реакции, вступая в реакцию с какими-либо промежуточными веществами и удаляя их из реакционной смеси, что и затрудняет протекание многостадийной реакции.

6-44. Относительная молекулярная масса ферментов имеет значения от 10^5 до 10^7. По своему размеру ферменты попадают в область *коллоидных* частиц, что не дает возможности отнести их ни к гомогенным, ни к гетерогенным катализаторам. Поэтому их и выделяют в самостоятельный класс катализаторов.

6-45. См. ответ к задаче 6-22. Ферменты обладают наибольшей эффективностью при температуре человеческого тела, т. е. ≈ при 37 °С. При повышении температуры выше 50—60 °С они разрушаются и поэтому становятся неактивными — скорость реакции резко падает.

6-46. Влияние биокатализаторов в организме — см. ответ к 6-42.

6-47. См. ответ к 6-45.

6-48. В 65 000 раз.

6-49. В 90 000 раз.

6-50. 81,5 кДж/моль.

Глава 7

7-1. Поскольку при химическом равновесии два противоположно направленных процесса протекают с равными скоростями.

7-2. 1) Скорости прямой и обратной реакции должны быть одинаковыми; 2) в системе не должно происходить никаких видимых изменений; 3) система должна быть изолированной.

7-3. Константа равновесия может оказаться размерной или безразмерной величиной *в зависимости от вида ее математического выражения.*

7-4. Процесс гетерогенный, поэтому в выражение $K_p = (p_{CO_2})_{равн}$ не входят никакие члены, относящиеся к двум твердым веществам, участвующим в реакции. Единица K_p {атм} или {Па}.

7-5. $K_p = \dfrac{(p_{HI})^2_{равн}}{(p_{H_2})_{равн}(p_{I_2})_{равн}}$; безразмерная величина.

7-6. $K_p = \dfrac{p_{CH_4} \cdot (p_{H_2S})^2}{p_{CS_2} \cdot (p_{H_2})^4}$, {атм$^{-2}$} или {Па$^{-2}$};

$K_p = \dfrac{(p_{NO})^4 \cdot (p_{H_2O})^6}{(p_{NH_3})^4 \cdot (p_{O_2})^5}$, {атм} или {Па};

$K_p = \dfrac{(p_{N_2})^2 \cdot (p_{H_2O})^6}{(p_{NH_3})^4 \cdot (p_{O_2})^3}$, {атм} или {Па}.

7-7. $K_p = 3{,}16$.

7-8. Катализатор *не* оказывает влияния на значение константы равновесия и на положение равновесия. Однако *он влияет на скорость установления равновесия* в системе.

7-9. 0,67 моль.

7-10. 57,2%.

7-11. $K = 2$.

7-12. $K = 2$; исходные концентрации: 0,21 моль/л N_2, 2,6 моль H_2.

7-13. $K_{дисс} = 1{,}67 \cdot 10^{-2}$.

7-14. $K = 9$.

7-15. $[CO] = 0{,}02$ моль/л, $[H_2O] = 0{,}32$ моль/л, $[CO_2] = 0{,}08$ моль/л.

7-16. $K_c = 2{,}08 \cdot 10^{-4}$.

7-17. $K_c = 6{,}25$; A = 31,4%, B = 14,8%, C = 53,8%.

7-18. $K_c = 4$; A = 17,4%, B = 34,0%, C = 48,6%.

7-19. $K_c = 16$; A = 10,8%, B = 57,1%, C = 32,1%.

7-20. $K_c = 3{,}06$; A = 22,0%, B = 46,1%, C = 31,9%.

7-21. 43,8% H_2, 23,8% Br_2, 32,4% HBr.

7-22. 0,8 моль $CH_3COOC_2H_5$.

7-23. Выход — 52,0%. Давление уменьшится на 17,7%.
7-24. $K = 1{,}3$.
7-25. $[CO] = 1{,}5$ моль/л; $[Cl_2] = 1{,}0$ моль/л.
7-26. а) Увеличится; б) увеличится; в) уменьшится.
7-27. 5,55% CH_3OH; 25% превращения CO.
7-28. 2,23 кмоль H_2O.
7-29. 20% C_2H_5OH; 41,7% превращения C_2H_4.
7-30. 83,3%.
7-31. Уменьшилось на 15%.
7-32. $D_{H_2} = 7{,}93$.
7-33. $K_p = 0{,}24$ атм.
7-34. pH = 6.
7-35. В обратном.
7-36. В обратном.
7-37. На равновесие системы не повлияет.
7-38. а) Смещает равновесие влево; б) смещает равновесие вправо.
7-39. а) Не смещает равновесия; б) смещает вправо; в) смещает влево.
7-40. а) Увеличение температуры, уменьшение давления;
б) увеличение температуры;
в) уменьшение температуры.
7-41. В реакциях б) и в).
7-42. См. задачу 20-7 § 20.1.
7-43. См. задачу 20-20 § 20.2.

Глава 8

8-1. HCl, NH_3; CH_4, H_2.
8-2. Вода и бензол; вода и этанол.
8-3. 0,78 моль/л KOH.
8-4. 79,7 г KCl.
8-5. 13,75% глюкозы.
8-6. 1,832 г/мл.
8-7. 5,71 моль/л HNO_3.
8-8. 26,5% NaCl.
8-9. 228 г $AgNO_3$.
8-10. 16,9% HCl.
8-11. 28% сахарозы.
8-12. 73,1% H_2SO_4.
8-13. 3 : 1.

8-14. 331,5 л H_2CO.

8-15. 3,66 М NaCl.

8-16. 90,4% C_2H_5OH, 9,6% H_2O.

8-17. 33,9 г K_2SO_4.

8-18. 114,2 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

8-19. 46,6 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

8-20. $(a - 1)/a$.

8-21. 77,1% и 17,7 моль/л HNO_3.

8-22. 610 объемов HBr.

8-23. 40,6% HCl.

8-24. 14% и 4,1 моль/л HCl.

8-25. 161,4 мл.

8-26. 0,163% HCl.

8-27. 16,6% NH_3.

8-28. 4,79 моль/л NH_3.

8-29. 16,4 г CO_2.

8-30. 3,37% $CuSO_4$.

8-31. 139 г купороса и 861 г воды.

8-32. $AgF + HCl = AgCl\downarrow + HF$.

8-33. 30,5 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

8-34. 36,3% $FeSO_4$.

8-35. $CaBr_2 \cdot 3H_2O$.

8-36. $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$.

8-37. 160,8 г $XY \cdot 5H_2O$ и 38,2 г H_2O.

8-38. 21,2 г KNO_3.

8-39. Осадок не выпадает.

8-40. 29,6 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

8-41. 1,6% Na_2CO_3, 9,1% NaCl.

8-42. 361,4 г H_2O.

8-43. 332,7 г H_2O.

8-44. 3,2% Na_2CO_3.

8-45. 0,422 моль Li.

8-46. 20% NaOH.

8-47. 31,0 г $AgNO_3$.

8-48. 14,1 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

8-49. 2,95% $FeCl_2$, 2,72% $ZnCl_2$, 11,46% HCl.

8-50. 154,6 мл H_2O.

8-51. 1,73% Na_2S, 0,78% NaOH.

8-52. 1,88% K_2HPO_4, 0,17% K_3PO_4.

8-53. 27,5 г $NaHCO_3$.

8-54. 19,8% $NaHSO_3$, 8,0% Na_2SO_3; 43,4 г $BaSO_3$.

8-55. 10,0 г $KHCO_3$, 34,5 г K_2CO_3.

8-56. 5,0 г.

8-57. 6,12% Na_2CO_3, 1,94% $NaHCO_3$, 3,28% Na_2SO_4.

8-58. $C(Na_2S) = 0{,}2$ М, $C(NaHS) = 0{,}4$ М; 4,8 г Br_2.

8-59. 2,81% $Cr_2(SO_4)_3$.

8-60. 123,1 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

8-61. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

8-62. 7,0 г $CaCO_3$; 2,42% $NaHCO_3$, 5,06% NaCl, 1,56% $Ca(HCO_3)_2$.

Глава 9

9-1. Все, кроме е).

9-2. а) Нет; б) нет; в) да; г) нет; д) да.

9-3. $FeSO_4$.

9-4. $(NH_4)_2CO_3$.

9-5. Продукты: а) $CaCO_3$; б) HF; в) $CO_3^{2-} + H_2O$.

9-6. 9 реакций.

9-7. а) + HCl; б) + $AgNO_3$.

9-8. Добавить HCl.

9-9. Продукты: фосфат, гидрофосфат и дигидрофосфат кальция.

9-10. $AgNO_3$.

9-11. а) $Ba(OH)_2 + FeSO_4$; б) $BaCO_3 + H_2SO_4$; в) электролиз соляной кислоты.

9-12. а) $BaCl_2$, $MgCl_2$; б) $AgNO_3$, $CuSO_4$; в) $AgNO_3$, Na_2SO_4; г) Na_3PO_4, Na_2SO_4.

9-13. а) KNO_3, $BaCl_2$; б) KCl, $Mg(NO_3)_2$; в) K_2SO_4, KOH; г) KCl, KOH.

9-14. а) Три реакции; б) две реакции; в) три реакции.

9-15. а) $(NH_4)_2S$; б) $(NH_4)_2CO_3$; в) $(NH_4)_2CO_3$.

9-16. $CH_3COOK + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + KOH$.

9-17. Na_3PO_4 — гидролиз; NaH_2PO_4 — кислотная диссоциация.

9-18. NaCN, K_3PO_4, NaH_2PO_4, $FeBr_3$, CH_3COONa, NH_4Cl, $(CH_3COO)_3Al$.

9-19. Лакмус.

9-20. Продукты: 1) $Al(OH)_3 + Na_2SO_4 + CO_2$; 2) $Cr(OH)_3 + (NH_4)_2SO_4 + H_2S$; 3) $Al(OH)_3 + NH_4Cl + H_2S$; 4) $Al(OH)(CH_3COO)_2 + NaCl + CH_3COOH$; 5) $[Cu(OH)]_2CO_3 + Na_2SO_4 + CO_2$; 6) $SiO_2 + NaCl + NH_3 + H_2O$; 7) $Al(OH)_3 + CH_4$; 8) $[Zn(OH)]_2CO_3 + K_2SO_4 + CO_2$.

9-21. По цвету растворов и попарным реакциям.

9-22. По растворимости в воде, по потере массы при прокаливании и по попарным реакциям.

9-23. $(CH_3COO)_2Pb$ — единственный раствор, дающий осадки с тремя другими растворами.

9-24. $AgNO_3$ дает осадки со всеми другими растворами.

9-25. 1) $Mg_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$; 2) $Ca(OH)_2 + KHSO_3$; 3) $NaF + H_2SO_4$; 4) $Na_2CO_3 + HBr$.

9-26. 1) $Na_2O + H_3PO_4$; 2) $NH_4H_2PO_4 + Ba(OH)_2$; 3) $Ca(HCO_3)_2 + NaOH$; 4) $CrBr_3 + KHSO_3$; 5) $[Cu(NH_3)_2]Br + (NH_4)_2S$; 6) $[Ag(NH_3)_2]OH + HI$.

9-27. 0,15 моль/л Ba^{2+}, 0,5 моль/л Cl^-, 0,2 моль/л K^+.

9-28. 0,1 моль/л Mg^{2+}, 0,5 моль/л Cl^-, 0,3 моль/л K^+.

9-29. 9,8% H_2SO_4, 18,9% HNO_3.

9-30. 8,0% $(NH_4)_2SO_4$, 0,45% NH_3.

9-31. 13,3 г Na_2CO_3, 46,2 г $NaHCO_3$.

9-32. 0,1 моль Na_2HPO_4, 0,2 моль Na_3PO_4.

9-33. 8,07% Na_2SO_4, 3,01% Na_2CO_3, 4,78% $NaHCO_3$.

9-34. 0,91 г $Cr(OH)_3$.

9-35. 1,03 г $Cr(OH)_3$.

9-36. Увеличивается с уменьшением концентрации.

9-37. а) Нет; б) нет; в) да.

9-38. а) Нет; б) да.

9-39. Да.

9-40. $[OH^-] = 10^{-10}$ моль/л.

9-41. $K_a(HF) = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$.

9-42. $\alpha = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$.

9-43. $K_1(Al(OH)_3) = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$.

9-44. $[H^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

9-45. $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$.

9-46. 0,017 моль/л.

9-47. 0,19 г $BaSO_3$.

9-48. 19,7 г $CsClO_4$.

9-49. Можно, если $ПР(AB_3) > 4{,}1 \cdot 10^{-7}$.

9-50. HCOOH.

9-51. $[H^+]_1 = 0{,}0025$ моль/л, $[H^+]_2 = 0{,}0229$ моль/л. $K_a(2)/K_a(1) = 106$.

9-52. В 16 раз.

Глава 10

10-1. F_2, O_2, Cl_2, N_2, S, P.

10-2. Na, K, Ca, Mg, Si, C.

10-3. SO_2, FeO, HNO_2, P_2O_3, $FeBr_3$, CH_3OH.

10-4. а) Cu^{2+}, MnO_4^-, NO_3^-, SO_4^{2-}; б) Fe, Cu, Cl^-, Mn, S^{2-}; в) Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cl_2, MnO_2, N_2, NO_2^-, SO_3^{2-}.

10-5. HClO.

10-6. H_2SO_3, $Fe(OH)_3$.

10-7. H_2S, $Fe(OH)_2$.

10-8. $PbO_2 + SO_2 \longrightarrow PbSO_4$; $AgNO_3 \longrightarrow Ag + NO_2 + O_2$.

10-9. $CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2$.

10-10. $KClO_3 \longrightarrow KCl + O_2$; $Cu(NO_3)_2 \longrightarrow CuO + NO_2 + O_2$.

10-11. $S + O_2 = SO_2$; $S + Hg = HgS$.

10-12. $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$; $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$.

10-13. 1) X — K_2SO_3, Y — $KMnO_4$; 2) X — $FeSO_4$, Y — H_2O_2.

10-14. 1, 2, 5, 7.

10-15. а, г.

10-16. $FeS + O_2$.

10-17. $AgNO_3 \longrightarrow$ ...

10-18. 1) 8, 3, 4, 9; 2) 4, 11, 2, 8; 3) 4, 10, 4, 1, 3; 4) 2, 2, 6, 2, 3.

10-19. 1) 1, 2, 2, 1; 2) 6, 5, 3, 5; 3) 6, 1, 3, 6; 4) 1, 5, 3, 3, 2, 5.

10-20. 1) 1, 2, 1, 1, 1, 1, 1; 2) 1, 3, 4, 2, 3, 2; 3) 1, 5, 1, 2, 1; 4) 3, 8, 3, 8, 4; 5) 6, 4, 3, 1, 3, 4; 6) 1, 1, 1, 1, 2; 7) 10, 2, 8, 5, 1, 2, 8.

10-21. Продукты: 1) Cl_2, KCl, $MnCl_2$, H_2O; 2) NO, H_2SO_4; 3) Cl_2, KCl, H_2O; 4) K_2SO_4, $Cr_2(SO_4)_3$, H_2O; 5) NO, $Fe_2(SO_4)_3$, H_2O; 6) H_3AsO_4, H_2SO_4, NO.

10-22. Продукты: 1) $Cu(NO_3)_2$, NO, H_2O; 2) $Cu(NO_3)_2$, NO_2, H_2O; 3) $Mg(NO_3)_2$, NH_4NO_3, H_2O; 4) $Mg(NO_3)_2$, NO, H_2O.

10-23. Продукты: 1) $CuSO_4$, SO_2, H_2O; 2) $Fe_2(SO_4)_3$, SO_2, H_2O; 3) $FeSO_4$, H_2; 4) $ZnSO_4$, SO_2, H_2O.

10-24. KI.

10-25. $H_2SO_{4(конц)}$.

10-26. KOH.

10-27. $Cl_2 + KOH$; $S + KOH$; $P + KOH$; $C_2H_4 + HCl$.

10-28. а) $Cl_2 + HBr$; б) $Cl_2 + K_2SO_3 + KOH$; в) $Cl_2 + H_2$.

10-29. $SO_2 + KMnO_4 + H_2O$; $K_2SO_3 + KMnO_4 + KOH$.

10-30. $CrCl_2 + O_2 + HCl$; $Cr(OH)_2 + H_2O_2$.

10-31. $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4$; $Ca_3P_2 + KMnO_4 + KOH$.

10-32. $2CrBr_3 + 3H_2O_2 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Br_2 + 6H_2O$; $2CrBr_3 + 3H_2O_2 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$.

10-33. $2FeS + 3O_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$; $2FeS + 3O_3 + 4KOH + H_2O = 2Fe(OH)_3 + 2K_2SO_4$.

10-34. $8Al + 6KNO_3 + 15H_2SO_4 = 4Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$; $8Al + 3KNO_3 + 5KOH + 18H_2O = 8K[Al(OH)_4] + 3NH_3$.

10-35. Продукты: $FeCl_3$, NaCl, NO, H_2O. Вещество — $AgNO_3$.

10-36. Продукты: $Fe_2(SO_4)_3$, SO_2, H_2O. Вещество — NaOH.

10-37. Продукты: $FeSO_4$, I_2, H_2SO_4. Вещество — NaOH.

10-38. X — K_2SO_4.

10-39. X — $FeCl_2$.

10-40. X — I_2.

10-41. X — $Fe(NO_3)_3$.

10-42. X — $MnSO_4$.

10-43. X — H_2O.

10-44. X — P_2O_5.

10-45. X — $CrCl_3$, Y — Cl_2.

10-46. X — $Fe_2(SO_4)_3$, Y — SO_2, Z — KOH.

10-47. 1) а) X — Fe; б) X — $FeBr_2$; в) X — $Fe_2(SO_4)_3$; 2) а) X — Cu; б) X — CuO; в) X — $CuBr_2$; 3) а) X — K_2CrO_4; б) X — $Cr_2(SO_4)_3$; в) X — K_2CrO_4.

10-48. а) $PH_3 \longrightarrow HCl \longrightarrow NH_4Cl \longrightarrow CuCl_2$; б) $Cu_2O \longrightarrow SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 \longrightarrow Fe(OH)_3$; в) $Fe(OH)_2 \longrightarrow MnO_2 \longrightarrow MnBr_2 \longrightarrow Mn(NO_3)_2$; г) $P_2O_3 \longrightarrow SO_2 \longrightarrow BaSO_3 \longrightarrow CO$.

10-49. Продукты: $CuCl_2 + Br_2$; $CuSO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$; $Cu(NO_3)_2 + Br_2 + NO + H_2O$; $CuSO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + Br_2 + H_2O$.

10-50. Продукты: $CaCl_2 + H_3PO_4 + HCl$; $Ca(NO_3)_2 + H_3PO_4 + NO + H_2O$; $CaSO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_3PO_4 + H_2O$; $Ca_3(PO_4)_2 + MnO_2 + KOH$.

10-51. Продукты: $P_2O_5 + KCl$; $P_2O_5 + Ag + NO_2$; $H_3PO_4 + NO + HCl$; $H_3PO_4 + HCl$.

10-52. Продукты: $O_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$; $O_2 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$; $I_2 + H_2O$; $Fe(OH)_3$.

10-53. Продукты: $K_2SO_4 + HNO_2$; $I_2 + K_2SO_4 + NO + H_2O$; $KNO_3 + KCl$; $KNO_3 + HCl$.

10-54. Продукты: $Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + H_2O$; $Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$; $Fe(NO_3)_3 + S + NO + H_2O$; $Fe_2O_3 + KCl + SO_2$.

10-55. Продукты: $SO_3 + NO$; $P_2O_5 + NO$; $H_2SO_4 + NO$; $Fe(NO_3)_3 + I_2 + NO$.

10-56. Продукты: $CuSO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$; $Fe(OH)_3 + MnO_2 + KOH$; $K_2SO_4 + K_2MnO_4 + H_2O$; $K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$.

10-57. Продукты: $H_3PO_4 + NO + H_2O$; $NH_4NO_3 + S + NO + H_2O$; $Fe(NO_3)_3 + NO + H_2O$; $Fe(NO_3)_3 + I_2 + NO + H_2O$.

10-58. Продукты: $H_3PO_3 + HBr$; $H_3PO_4 + Br_2 + HCl$; $H_3PO_4 + HCl + HBr$; $H_3PO_4 + Br_2 + HCl$.

10-59. Продукты: 1) $Fe(OH)_3 + NaBr$; 2) $K_2[Zn(OH)_4] + KCl$; 3) $K[Al(OH)_4] + NH_3$; 4) $K_2MnO_4 + H_2O$; 5) $H_2SO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4$; 6) $Fe_2O_3 + K_2CrO_4 + CO_2$; 7) $I_2 + H_2S + H_2O$; 8) $Fe_2(SO_4)_3 + HBr$; 9) $Na_2CrO_4 + NaCl + H_2O$; 10) $NaNO_3 + Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$; 11) $Na_2CrO_4 + NaCl + H_2O$; 12) $FeSO_4 + K_2SO_4 + I_2$; 13) $NaNO_3 + NaCl + H_2O$; 14) $Cu + N_2 + H_2O$; 15) $S + NO + H_2O$; 16) $H_3PO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$.

10-60. Продукты: 1) H_3PO_4; 2) $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$; 3) $(NH_4)_2SO_4 + HCl$; 4) $MgSO_4 + I_2 + H_2O$; 5) $FeCl_2 + S + HCl$; 6) $K_2CrO_4 + K_2SO_4 + KBr + H_2O$; 7) $K_2[Zn(OH)_4] + S + KBr$; 8) $I_2 + H_2S + Na_2SO_4 + H_2O$; 9) $Fe(OH)_3$; 10) $Fe(OH)_3 + FeCl_3$.

10-61. Продукты: 1) $ZnO + NO_2 + Fe_2O_3$; 2) $Ag + MgO + Mg_3N_2$; 3) $Na_3[Cr(OH)_6] + O_2$; 4) $FeCl_3 + NO + NaCl$; 5) $MgO + Mg_3N_2 + MgH_2$; 6) $CuO + ZnO + NO_2$; 7) $Ag + NO_2 + Fe_2O_3$; 8) $CuO + SO_3 + NO$.

10-62. Продукты: 1) $Au + HCl + O_2$; 2) $C_6H_5COOH + CO_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$; 3) $C_6H_5COOK + K_2CO_3 + MnO_2 + KOH + H_2O$.

10-63. а) $FeSO_4 + Cu$; $Cu + HNO_3$; $FeSO_4 + Br_2$; б) $HI + KClO_3$; $HI + Fe$; $KClO_3 + ZnS$; в) $Ca_3P_2 + H_2SO_4$; $HBr + H_2SO_4$; $HBr + Cl_2$; г) $CaCO_3 + C$; $C + Cu_2O$; $HNO_3 + Cu_2O$.

10-64. FeO, Fe_3O_4, $Fe_2O_3 + NH_3$.

10-65. а) $PbO_2 + H_2SO_3$, $PbO + H_2SO_4$; б) $BaSO_3 + KClO_3$, $BaCl_2 + K_2SO_4$; в) $KNO_2 + HClO_3$, $KCl + HNO_3$.

10-66. 1) $Cr + H_2SO_{4(конц)}$; 2) $KClO_3 + P_2O_3$; 3) $FeCl_3 + H_2S$; 4) $Cu_2S + HNO_{3(конц)}$.

10-67. 1) $HI + HNO_3$; 2) $K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4$; 3) $CuBr_2 + H_2SO_{4(конц)}$; 4) $CuBr_2 + KMnO_4 + H_2SO_4$.

10-68. 1) $CaH_2 + Br_2$; 2) $CaH_2 + H_2O_2$; 3) $Fe(OH)_2 + H_2O_2$; 4) $C_6H_5C_2H_5 + KMnO_4$.

10-69. 1) $2CrCl_3 + 3KClO + 10KOH$; 2) $10KI + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4$; 3) $5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4$; 4) $FeCl_2 + NaNO_2 + 2HCl$; 5) $2KI + PbO_2 + 4HNO_3$.

10-70. Правильные правые части: 1) $CuSO_4 + SO_2 + H_2O$; 2) $Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$; 3) $S + KHS + MnO_2$; 4) $I_2 + NO + KNO_2 + H_2O$.

10-71. 36,8 г $K_2Cr_2O_7$.

10-72. 75,3% KCl.

10-73. 1,008 л O_2.

10-74. 6,6 г KI.

10-75. 6,42 г $Fe(OH)_3$.

10-76. 27,5 г PCl_3.

10-77. 4,4% K_2SO_4, 7,7% $MnSO_4$.

10-78. 4,7% K_2SO_4, 10,7% $Cr_2(SO_4)_3$.

10-79. 8,29 л Cl_2; 108,5 мл соляной кислоты.

10-80. Изопропилбензол.

10-81. 30,5 г I_2.

10-82. $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Cl_2, HNO_3, PbO_2.

10-83. Zn, Fe, Sn, Pb, Cu.

10-84. Hg, Ag, Cu.

10-85. б, г, д.

10-86. 8,67 г $CuSO_4$.

10-87. 10 г.

10-88. а) $CuCl_2$; б) NaCl.

10-89. 1) $CuCl_2$: раствор и расплав $\longrightarrow$ Cu + Cl_2; 2) $AgNO_3$: раствор $\longrightarrow$ Ag + O_2 + HNO_3; 3) $MgSO_4$: раствор $\longrightarrow$ H_2 + O_2; 4) NaOH: раствор $\longrightarrow$ H_2 + O_2, расплав $\longrightarrow$ Na + O_2 + H_2O; 5) $CaCl_2$: раствор $\longrightarrow$ $Ca(OH)_2$ + H_2 + Cl_2; расплав $\longrightarrow$ Ca + Cl_2; 6) H_2SO_4: раствор $\longrightarrow$ H_2 + O_2.

10-90. а) HNO_3; б) $Cu(NO_3)_2$.

10-91. 198,8 г Cl_2.

10-92. 1 час.

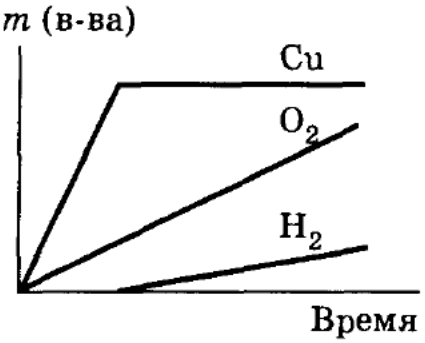
10-93. 16,1 г Al.

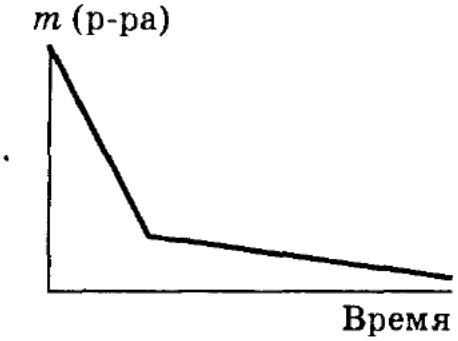
10-94. 2,4% NaOH.

10-95. $AlCl_3$.

10-96. $\omega(H_2SO_4) = 5{,}16\%$; катод — 12,8 г Cu и 0,5 г H_2, анод — 7,2 г O_2.

10-97.





10-98. C_6H_5COOK.

Глава 11

11-1. На чистые вещества и смеси.

11-2. Металлы и неметаллы.

11-3. Вариантов ответа множество. Например, O_2, Fe, S, N_2, Cu.

$2KClO_3 \overset{t^\circ}{=} 2KCl + 3O_2$; $2Fe_2O_3 + 3C = 3CO_2 + 4Fe$;

$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$; $2NH_3 + 3/2O_2 \overset{t^\circ}{=} N_2 + 3H_2O$;

$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2 + 3H_2O$.

11-4. Оксиды, основания, соли, кислоты.

11-5. а, и — основания; б, г, з — оксиды; в, е — кислоты; д, ж — соли.

11-6. Простые вещества: б (Zn); г (O_2); д (O_3); ж (C_{60}); и (C); л (C). Сложные вещества: а (H_2O); в ($CaCO_3$); е ($KClO_3$); з (CO_2); к (PH_3).

11-7. $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$; $C_{графит} \longrightarrow C_{алмаз}$; $P_{черный} \longrightarrow P_{белый}$ (см. задачу 5-4 § 5.1).

11-8. $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$.

11-9. а) CaO, SO_2, CO_2; б) CO, NO, H_2O_2.

11-10. а) CuO, ZnO, Fe_2O_3; б) CO, N_2O, SiO_2.

11-11. а) $CO + NaOH_{расплав} \overset{t^\circ, p}{=} HCOONa$; реакция а) — окислительно-восстановительная, тогда как «обычные» солеобразующие оксиды взаимодействуют со щелочами (или кислотами) без изменения степени окисления атомов элементов, участвующих в реакции.

11-12. а) MgO, FeO; б) SO_3, N_2O_5; в) H_2O, Al_2O_3.

11-13. $CuO + CO = Cu + CO_2$.

11-14. $MgO + CrO_3 = MgCrO_4$; $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$; $K_2O + Al_2O_3 = 2KAlO_2$.

11-15. Гидроксиды металлов, *растворимые* в воде.

11-16. Реакция нейтрализации, например: $Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$.

11-17. Гидроксид натрия дан в избытке (щелочная среда); цвет раствора малиновый (розовый).

11-18. а) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; б) $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$; в) $Sr + 2H_2O = Sr(OH)_2 + H_2$. t°

11-19. $KOH + Al(OH)_3 = KAlO_2 + 2H_2O\uparrow$ или $KOH + Al(OH)_3 = K[Al(OH)_4]$ (в водном растворе щелочи).

11-20. $Ba(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = BaCO_3 + CaCO_3 + 2H_2O$; $3NaOH + 3K_2HPO_4 = Na_3PO_4 + 2K_3PO_4 + 3H_2O$.

11-21. $6KOH + P_2O_5 = 2K_3PO_4 + 3H_2O$.

11-22. $NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4$; $NH_3 + HBr = NH_4Br$; $(MgNO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O = Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$.

11-23. $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$; $Ca(OH)_2 + 2CO_2 = Ca(HCO_3)_2$.

11-24. а) $2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O$ (на холоде);

б) $6KOH + 3S = K_2SO_3 + K_2S + 3H_2O$;

в) $3KOH + 4P + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3\uparrow$;

г) $2KOH + Si + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$;

д) $2NaOH + 2Al + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$;

е) $Ba(OH)_2 + Zn + 2H_2O = Ba[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$.

11-25. См. § 9.5 [Кузьменко, ФКК, 1998].

11-26. NH_3, PH_3, $Al(OH)_3$ — основания; остальные вещества — кислоты ($AlCl_3$ — кислота по Льюису).

11-27. а) Хлорная; б) азотная; в) серная. Для кислородсодержащих кислот усиление кислотных свойств происходит с возрастанием степени окисления центрального атома.

11-28. $2As + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2H_3AsO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4$;

$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO\uparrow$.

11-29. $P_2O_5 + 2HNO_3 = 2HPO_3 + N_2O_5$;

$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$ (см. ответ к 11-26).

11-30. а) SO_3; б) Cl_2O_7; в) Cl_2O_5; г) Cl_2O_3; д) Cl_2O; е) CrO_3; ж, з) P_2O_5.

11-31. $2H_2S + H_2SO_3 = 3S + 3H_2O$.

11-32. Кислотно-основное взаимодействие (см., например, [Кузьменко, ФКК, 1998, § 9.5]).

11-33. Лакмус в кислой среде — красный, в щелочной — синий; метилоранж в кислой среде — красный, в щелочной — желтый.

11-34. Щелочь в избытке, цвет раствора — синий.

11-35. Кислота в избытке, цвет раствора — красный.

11-36. $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$.

11-37. $P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$.

11-38. K_2SO_4 и $CaCO_3$; $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(H_2PO_4)_2$; $[Cu(OH)]_2CO_3$ и $Al(OH)_2Cl$.

11-39. Двойная соль — $KAl(SO_4)_2$; смешанная — $CaOCl_2$ ($Ca(OCl)Cl$); комплексная — $K[Al(OH)_4]$.

11-40. $K_3[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль).

11-41. 8,96 л.

11-42. $2AgNO_3 + 2KOH \longrightarrow 2KNO_3 + Ag_2O\downarrow + H_2O$.

11-43. а) $Zn + S = ZnS$; б) $CaO + CO_2 = CaCO_3$; в) $Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow$.

11-44. $CO_2 + NH_3 + H_2O = NH_4HCO_3$.

11-45. $KOH + Cr(OH)_3 = K[Cr(OH)_4]$.

11-46. а) $NH_3 + HBr = NH_4Br$; б) $MgO + SiO_2 = MgSiO_3$; в) $CaO + SO_2 = CaSO_3$.

11-47. Гексацианоферрат (II) железа (III).

11-48. Гексацианоферрат (II) калия.

11-49. $Fe_2(SO_4)_3$.

11-50. $Cr_2(SO_4)_3$.

11-51. $CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$; $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$; $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$; $CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.

11-52. $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$; $ZnCl_2 + 4KOH = K_2[Zn(OH)_4] + 2KCl$; $K_2[Zn(OH)_4] + 2CO_2 = Zn(OH)_2\downarrow + 2KHCO_3$; $Zn(OH)_2 + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$.

11-53. С помощью лакмуса.

11-54. $Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$; окраска лакмуса — синяя.

11-55. $2AgNO_3 + CaCl_2 = 2AgCl\downarrow + Ca(NO_3)_2$;

$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$;

$K_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3\downarrow + 2KCl$;

$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$.

11-56. 1) $Na_2O + H_3PO_4$; 2) $NH_4H_2PO_4 + KOH$;
3) $Ba(HCO_3)_2 + NaOH$; 4) $Al(OH)Br_2 + KHSO_3$;
5) $[Cu(NH_3)_2]Cl + (NH_4)_2S$; 6) $[Ag(NH_3)_2]OH + HI$.

11-57. 1) $Fe + H_2SO_4$(конц); 2) $KNO_3 + C$; 3) $KClO_3 + P$;
4) $FeCl_3 + HI$; 5) $Zn + MgSO_4$; 6) $FeSO_4 + HNO_3$; 7) $HI + HNO_3$.

11-58. В качестве такого вещества выберем CO_2. Тогда, например, см. ответ к 11-60 (реакции: разложения (1); соединения (2, 5); обмена (4)). Реакция замещения может быть

$$CO_2 + 2Mg \overset{t^\circ}{=} 2MgO + C.$$

11-59. $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$.

11-60. A (CaO); B ($Ca(OH)_2$); C ($CaCl_2$); D (CO_2); E ($KHCO_3$); F (K_2SO_4).

11-61. а) $BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2KCl$,

$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$;

б) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$,

$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$.

11-62. $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.

11-63. $NaCl$ — нейтральная среда; $NaCN$ — щелочная среда; $Ba(NO_3)_2$ — нейтральная; K_3PO_4 — щелочная; $KClO_4$ — нейтральная; NaH_2PO_4 — слабокислая среда; $FeCl_3$ — кислая; NH_4Cl — кислая.

11-64. $\alpha = 2{,}36 \cdot 10^{-4}$; pH = 7,6.

11-65. $K_г = 5{,}56 \cdot 10^{-10}$; $\alpha = 2{,}36 \cdot 10^{-4}$; pH = 5,6.

11-66. $K_г = 2 \cdot 10^{-7}$; $\alpha = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$; pH = 10,1.

Глава 12

12-1. Водород — уникальный элемент, *не имеющий полных аналогов.*

12-2. По многим своим физическим свойствам водород напоминает галогены.

12-3. См. решение задачи 12-1 в § 12.1.

12-4. Вода.

12-5. Водород — см. введение к главе. Источником энергии Солнца и некоторых других звезд являются реакции *ядерного синтеза* (см. задачу 2-13 в § 2.2) так называемого углеродного цикла (γ означает гамма-излучение, ${}^{0}_{+}\beta$ — позитрон (антиэлектрон)):

$${}^{12}_{6}C + \boxed{{}^{1}_{1}H} \longrightarrow {}^{13}_{7}N + \gamma$$

$${}^{13}_{7}N \longrightarrow {}^{13}_{6}C + {}^{0}_{+}\beta$$

$${}^{13}_{6}C + \boxed{{}^{1}_{1}H} \longrightarrow {}^{14}_{7}N + \gamma$$

$${}^{14}_{7}N + \boxed{{}^{1}_{1}H} \longrightarrow {}^{15}_{8}O + \gamma$$

$${}^{15}_{8}O \longrightarrow {}^{15}_{7}N + {}^{0}_{+}\beta$$

$${}^{15}_{7}N + \boxed{{}^{1}_{1}H} \longrightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He$$

Когда звезда исчерпает полностью свой запас водорода, она «сжимается», превращаясь в «белый карлик» либо «черную дыру» (общепринятые астрономические термины). Солнце состоит ≈ из 90% водорода, остальные 10% приходятся на долю гелия и более тяжелых элементов. Время жизни Солнца оценивается в 10^{10} лет, причем *половина этого срока приходится еще на будущее!*

12-6. D_2.

12-7. $1s^1$, $1s^0$, $1s^2$.

12-8. 3,8.

12-9. Вода, метан, нефть, глюкоза, клетчатка.

12-10. а) в 14,5 раза; б) в 8 раз.

12-11. С металлами (−1), с неметаллами (+1).

12-12. В качестве *восстановителя.*

12-13. С неметаллами.

12-14. Гидриды со степенью окисления водорода (−1).

12-15. $CuO + H_2 = Cu + H_2O$; $CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$;
$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$; $CH_3COH + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$;
$2NO_2 + 4H_2 = N_2 + 4H_2O$.

12-16. Теплоты сгорания атомарного и молекулярного водорода различны.

12-17. Алкены, алкины и альдегиды — см. ответ к 12-15, а также арены и карбоновые кислоты.

12-18. 300 кмоль.

12-19. См. задачу 1-7 § 1.1.

12-20. Реакция водяного пара с раскаленным углем; *конверсия* метана; крекинг и риформинг углеводородов; электролиз водных растворов электролитов и др.

12-21. «Водяной газ» — это смесь H_2, H_2O и CO, получаемая в результате реакции $H_2O + C \rightleftharpoons H_2 + CO$.

12-22. $CO + H_2O(пар) \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ (реакция сдвига).

12-23. Действие разбавленных кислот на металлы; электролиз воды; действие щелочей на цинк или алюминий; гидролиз гидридов; взаимодействие щелочных или щелочноземельных металлов с водой.

12-24. $2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$.

12-25. 448 л H_2.

12-26. 10 моль.

12-27. 525 г.

12-28. а) 0,1 моль; б) 0,2 моль; в) 1 моль.

12-29. 26 мин (необходимо использовать закон Фарадея).

12-30. Получение аммиака, соляной кислоты, метанола (см. задачу 12-35) и многих других органических продуктов.

12-31. CT_4.

12-32. H_2 и He.

12-33. а) , в).

12-34. 1) $Ca + H_2 = CaH_2$; 2) $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$; 3) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

12-35. 12,5% CH_3OH; 40% превращения CO.

12-36. Водородные связи создают ассоциаты из молекул воды, затрудняющие переход молекул в газообразное состояние.

12-37. Амфотерные свойства воды подтверждаются гидролизом растворенных в ней солей, а также взаимодействием ее как с основными, так и с кислотными оксидами.

12-38. NaH.

12-39. В избытке 0,1 моль N_2, в растворе — 18,3% NH_4HSO_4.

12-40. 34,8%.

12-41. До сжигания — 4,7 л H_2; 4,47 л O_2; 16,83 л N_2; после сжигания — 2,13 л O_2; 16,83 л N_2.

12-42. См. гл. 3; угол HOH в молекуле воды 104,5°. Строение H_2O_2 — см. § 10.4 [Кузьменко, ФКК, 1998].

12-43. Жесткость воды — совокупность свойств, обусловленная содержанием в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Временная жесткость — карбонатная жесткость, вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция $Ca(HCO_3)_2$ и магния $Mg(HCO_3)_2$. При кипячении гидрокарбонаты разрушаются и образовавшиеся малорастворимые карбонаты выпадают в осадок.

Постоянная жесткость — некарбонатная жесткость, обусловлена присутствием в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот, главным образом сульфатов и хлоридов.

Устранение жесткости воды заключается в удалении из нее ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Устранение временной жесткости проводится кипячением воды. При кипячении гидрокарбонаты разрушаются, образующиеся малорастворимые карбонаты выпадают в осадок. При введении в воду карбоната натрия, гидроксида кальция удаляется общая жесткость воды. Карбонатная жесткость при этом устраняется известью, а некарбонатная — содой.

12-44. $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$; $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$;

$Na_2CO_3 + H_2O = NaHCO_3 + NaOH$; $MgH_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H_2\uparrow$;

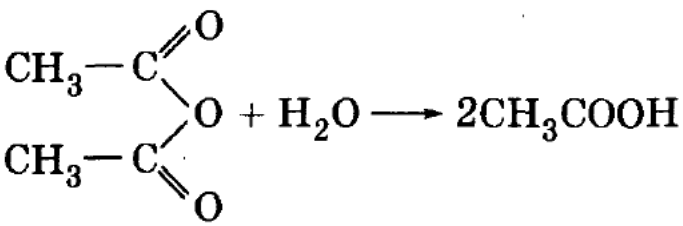
$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + CH{\equiv}CH$.

12-45. $CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$;

$CH{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3CH{=}O$

$CH_3COOCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3OH$;

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$;



12-46. $BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2$;

$Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + H_2O_2$;

$2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2\uparrow$.

12-47. $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$ (реакция диспропорционирования).

12-48. $H_2O_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O$;

$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O$.

12-49. 22,4 л.

12-50. Пероксид водорода имеет больше возможностей к образованию водородных связей (за счет большего числа атомов кислорода на один атом водорода).

12-51. 3 моль BaO_2.

12-52. $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} H_2O + O$ (выделяющийся в первый момент *атомарный* кислород обладает дезинфицирующими свойствами).

12-53. Свинцовые белила (белый пигмент $PbCO_3$) могут реагировать с сероводородом, содержащимся в загрязненной атмосфере, образуя сульфид свинца (II), соединение черного цвета:

$PbCO_3 + H_2S = PbS\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.

При обработке поверхности картины пероксидом

$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4\downarrow + 4H_2O$

образуется $PbSO_4$, соединение белого цвета.

Глава 13

13-1. См. введение и задачу 3-2 в § 3.1.

13-2. Сравните их *цвет, агрегатное состояние, растворимость* в воде.

13-3. Хлор — газ зеленоватого цвета, растворимый в воде. Оказывает сильное раздражающее действие, особенно на глаза и дыхательную систему за счет взаимодействия с водой, содержащейся в них.

13-4. В 2800 раз.

13-5. а) и г) по одному; б) и в) по два.

13-6. 75,8% ^{35}Cl; 24,2% ^{37}Cl.

13-7. Сублимация.

13-8. Необходимо создать внешнее давление, превышающее давление, соответствующее тройной точке (см. задачи 4-7 и 4-34).

13-9. В виде солей в земной коре или в виде ионов в морской воде.

13-10. Промилле — масса в граммах растворенных в 1 кг морской воды минеральных солей; 20 г солей.

13-11. В промышленности — электролизом раствора NaCl; в лабораториях — окислением галогенид-ионов более сильными окислителями.

13-12. $2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 8H_2O$;

$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$;

$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$;

$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 2KCl + 7H_2O$;

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} \underset{\text{(на аноде)}}{Cl_2\uparrow} + \underset{\text{(на катоде)}}{H_2\uparrow} + 2NaOH.$$

13-13. Общее — окисление галогенид-ионов до свободного галогена более сильными химическими окислителями. Поскольку фтор — наиболее сильный окислитель, его можно получить *только электролизом расплавленных фторидов.*

13-14. 61,2 м^3 Cl_2.

13-15. Самый активный восстановитель — иод, наименее активный — хлор (фтор вообще не бывает восстановителем).

13-16. Фтор — практически со всеми, включая благородные газы; хлор — с большинством, за исключением благородных газов, кислорода и некоторых других.

13-17. Фтор «взрывает» воду; иод не растворяется в воде.

13-18. $CH_2{=}CH_2 + Br_{2(водн)} \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$;

$C_6H_5OH + 3Br_{2(водн)} \longrightarrow C_6H_2Br_3OH\downarrow + 3HBr$;

$C_6H_5NH_2 + 3Br_{2(водн)} \longrightarrow C_6H_2Br_3NH_2\downarrow + 3HBr$.

13-19. Диспропорционирование. См. 11-24;

$$3Br_2 + 6KOH \overset{t^\circ}{=} 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O.$$

13-20. 96,13% KI, 3,87% KBr.

13-21. На 1 моль воды приходится 0,0267 моль HCOOH и 0,0336 моль HCl.

13-22. Бром — более сильный окислитель, чем ион Fe^{3+}, поэтому будет происходить реакция с образованием смешанной соли:

$$2FeSO_4 + Br_2 = 2FeSO_4Br.$$

13-23. Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атомов галогенов ns^2np^5, поэтому в образовании химических связей могут принимать участие 1, 3, 5 или 7 электронов. Из-за отсутствия *d*-орбитали, на которую могут переходить неспаренные электроны, у фтора в образовании связи участвует один электрон.

13-24. A — Cl_2, B — K, C — KCl.

13-25. Газы, хорошо растворимые в воде.

13-26. Соляная и плавиковая кислоты.

13-27. Сильная кислота, реагирующая с основаниями, основными оксидами, металлами, стоящими в ряду активности до водорода (см. 11-26).

13-28. $Ag^+ + Hal^- = AgHal\downarrow$.

13-29. См. 13-3 в § 13.1.

13-30. $SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$.

13-31. См. ответы к 13-28 и 13-30.

13-32. $LiBr + AgNO_3 \longrightarrow AgBr\downarrow + LiNO_3$; $KF + AgNO_3 \not\longrightarrow$

13-33. $KI + 3Cl_2 + 3H_2O = KCl + 5HCl + HIO_3$.

13-34. 37,6 г.

13-35. 18,3 мл; 4 г I_2.

13-36. Алкены; алкины; спирты; амины; азотсодержащие циклы.

13-37. $2KClO_3 \xrightarrow[кат]{t^\circ} 2KCl + 3O_2\uparrow$; $4KClO_3 \xrightarrow{t^\circ} KCl + 3KClO_4$;

$5KClO_3 + 6P \xrightarrow{t^\circ} 5KCl + 3P_2O_5$.

13-38. С образованием O_2 — 66,7%; б) с образованием $KClO_4$ — 33,3%.

13-39. A — Cl_2, B — HCl, C — HClO.

13-40. A — HBr, B — Br_2, C — S.

13-41. A — HI, B — I_2, C — HIO_3.

13-42. 74 г $Ca(OH)_2$.

13-43. 4,69% HCl.

13-44. А — Cl_2, Б — $Ca(OCl)_2$, В — I_2, Г — KI, Д — AgI.

13-45. а) Увеличиваются; б) уменьшаются.

13-46. 1) $Ba(OCl)_2 + KH$; 2) $CaH_2 + Br_2$; 3) $KClO_3 + P$; $KClO + P_2O_3$.

13-47. 61,3% KBr, 38,7% NaI; 448 мл HCl.

13-48. 54,8% NaI, 45,2% NaCl.

13-49. В 2,74 раза.

13-50. 2,33 г $BaSO_4$.

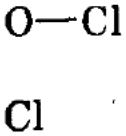
13-51. $LiClO_3$. На 53,0%.

13-52. См. рекомендованную литературу.

13-53. *Фреоны* — техническое название хлорфторуглеродов. Один из важнейших фреонов — дихлордифторметан CF_2Cl_2. *Тефлон* — политетрафторэтилен $(-CF_2-CF_2-)_n$. *Хлороформ* — $CHCl_3$.

13-54. $2AgHal \xrightarrow{h\nu} 2Ag\downarrow + Hal_2\uparrow$.

13-55.



13-56. $2NaAt + 2H_2SO_{4конц} \longrightarrow Na_2SO_4 + At_2\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.

Глава 14

14-1. ns^2np^4.

14-2. O — II; S — II, IV или VI.

14-3. (−2), (−1), (+2); наиболее характерна (−2).

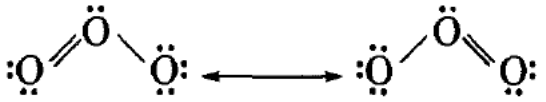
14-4. O_2 или O_3; $S_{ромб}$, $S_{монокл}$, $S_{аморфная}$. Наиболее устойчивы O_2 и $S_{ромб}$ (в обычных условиях).

14-5. В тех случаях, когда простое вещество может существовать в двух или нескольких аллотропных формах, каждая из которых устойчива в определенном диапазоне температур, оно обнаруживает энантиотропию. Так, при температурах, меньших 95,5 °С, наиболее устойчива сера ромбическая; при температурах от 95,5 до 120 °С наиболее устойчив моноклинный аллотроп.

14-6. Нужно сравнить электронные конфигурации элементов.

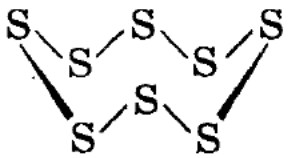
14-7. ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O.

14-8.



O_3

14-9.



S_8

14-10. В молекуле кислорода два неспаренных электрона, поэтому O_2 парамагнитен.

14-11. 21%.

14-12. При грозовых разрядах $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$ и за счет поглощения кислородом ультрафиолетового излучения Солнца $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$.

14-13. Озоновый слой защищает все живое на Земле от губительного излучения Солнца (см. предыдущий ответ).

14-14. Объясняется это тем, что большинство медных руд состоит из соединений, содержащих кислород либо серу, а многие из них содержат еще и небольшие количества селена или теллура. Например, *халькозин* Cu_2S, *ковелин* CuS, *халькопирит* $CuFeS_2$ и др.

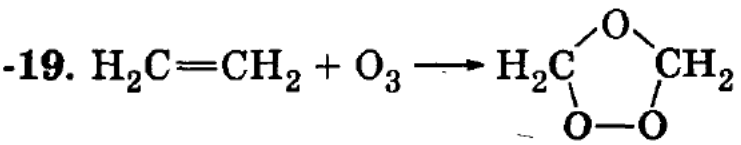
14-15. Благородные газы, благородные металлы (Au, Pt), галогены.

14-16. Реакции окисления (*чаще всего* с участием кислорода), идущие с выделением теплоты и света, называют процессом *горения*.

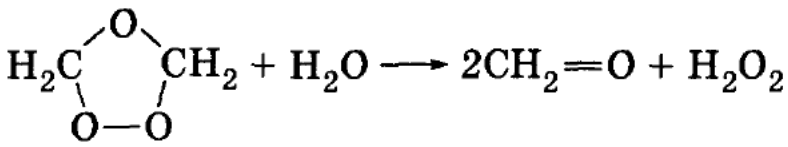
14-17. Озон окисляет иодид-ионы в растворе (см. 14-18), тогда как кислород не в состоянии окислить иодид-ионы.

14-18. $2KI + O_3 + H_2O \longrightarrow O_2 + I_2 + 2KOH$ (в раствор добавляют *крахмал*, который дает характерный синий комплекс с выделившимся иодом).

14-19.



озонид этилена



$HCHO + H_2O_2 \longrightarrow HCOOH + H_2O$.

14-20. 56 л O_3 — см. реакции в 14-19.

14-21. 9,9 л.

14-22. а) $O_3 + Mn(OH)_4 + 2NaOH = Na_2MnO_4 + O_2 + 3H_2O$;

б) $O_3 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + O_2 + H_2O$;

в) $2O_3 + PbS = PbSO_4 + O_2$.

14-23. O_2, F_2O.

14-24. A — O_3, B — O_2, C — Fe_3O_4.

14-25. $\varphi(O_2) = \varphi(O_3) = 0,5$.

14-26. Спирты; простые эфиры; альдегиды; карбоновые кислоты; сложные эфиры; углеводы.

14-27. Дезоксиаденозин (см. гл. 32).

14-28. Уридин (см. гл. 32).

14-29. 22 л.

14-30. H_2O_2.

14-31. $CsNO_3$.

14-32. Фракционная перегонка жидкого воздуха; электролиз воды.

14-33. Оксиды.

14-34. $KClO_3$.

14-35. Фотосинтез; геохимические процессы и т. д.

14-36. $\leqslant 14,3\%$.

14-37. 50 суток.

14-38. а) $Zn + S = ZnS$; б) $S + O_2 = SO_2$.

14-39. Сера реагирует только с кислотами-*окислителями*:

$S + 2H_2SO_{4(конц)} = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$;

$3S + 6KOH = K_2SO_3 + 2K_2S + 3H_2O$ (реакция самоокисления-самовосстановления).

14-40. $SO_2 + 2H_2S = 3S\downarrow + 2H_2O$;

$2H_2S + O_2 = 2S\downarrow + 2H_2O$;

$H_2S + Br_2 = S\downarrow + 2HBr$;

$H_2S \rightleftarrows S\downarrow + H_2\uparrow$;

$SO_2 + 2CO = S + 2CO_2$.

14-41. $Pb^{2+} + S^{2-} = PbS\downarrow$ **(черный осадок).**

14-42. а) $H_2S + 2KOH = K_2S + 2H_2O$; б) см. 14-40.

14-43. $PbCO_3 + H_2S = PbS\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
(белый) (черный)

14-44. $S + O_2 = SO_2$; $2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$;
$4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2\uparrow$;
$Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$.

14-45. а) $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$; $SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$; б) см. 14-40; в) $SO_2 + KOH = KHSO_3$, $SO_2 + 2KOH = K_2SO_3 + H_2O$.

14-46. $Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 8HCl + H_2SO_4$.

14-47. A — SO_2, B — SO_3, C — $CaSO_4$.

14-48. A — $Ca(HSO_3)_2$, B — $CaSO_3$, C — SO_2.

14-49. A — H_2S, B — S, C — SO_2.

14-50. A — H_2S, B — S, C — $Na_2S_2O_3$.

14-51. 46,7 л H_2S.

14-52. 7 г NaHS.

14-53. 19,8% $NaHSO_3$, 8% Na_2SO_3; 43,4 г $BaSO_3$.

14-54. 16 г Fe_2O_3.

14-55. 6,72 $м^3$ SO_2.

14-56. 0,1 М Na_2S, 0,2 М Na_2S_2; 2,4 г Br_2.

14-57. 0,05 л SO_2, 1,95 л O_2.

14-58. 6,0% $NaHSO_3$, 21,9% Na_2SO_3; 24 г $CaSO_3$.

14-59. Разбавленная H_2SO_4 взаимодействует только с металлами, стоящими до водорода в ряду активности, с выделением водорода. Концентрированная H_2SO_4 взаимодействует практически со всеми металлами (за исключением благородных) с выделением оксида серы (IV).

14-60. а) H_2SO_4; б) H_2SeO_4 (гораздо более сильный окислитель, окисляющий даже золото).

14-61. $H_2S + 3H_2SO_4 = 4SO_2\uparrow + 4H_2O$.

14-62. A — H_2S, B — SO_2, C — S.

14-63. A — H_2O, B — SO_3, C — H_2SO_4.

14-64. $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$;
$S + O_2 = SO_2$;
$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$;
$SO_3 + Mg = MgO + SO_2$;
$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$;
$Mg + S = MgS$.

14-65. $Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$;

$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 + H_2O$;

$CaSO_3 + H_2SO_{4(конц)} = CaSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$.

14-66. 1) $3(NH_4)_2S + Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \overset{t^\circ}{=} 3(NH_4)_2SO_4 + 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.

2) $FeS + H_2SO_{4(разб)} = FeSO_4 + H_2S\uparrow$;

$FeS + 10H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + 9SO_2\uparrow + 10H_2O$.

3) $C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O = C_6H_5OH + NaHSO_3$.

4) $Mg + Fe_2(SO_4)_3 = MgSO_4 + 2FeSO_4$ (в растворе);

$15Mg_{(тв)} + Fe_2(SO_4)_{3(тв)} \overset{t^\circ}{=} 12MgO + 2Fe + 3MgS$.

14-67. 1) $Al_2(SO_4)_3 + Ca(HSO_3)_2$;

2) $Ba(HSO_3)_2 + H_2O_2$;

3) $K_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$.

14-68. 20,6 л SO_2.

14-69. 71% SO_2, 29% HCl.

14-70. 20 г SO_3.

14-71. 30,5 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

14-72. 22% H_2SO_4.

14-73. 167 г H_2O.

14-74. 101,3 г S.

14-75. 15,4% Na_2SO_4, 6,5% H_2SO_4.

14-76. 4,2 мл 96%-ного раствора H_2SO_4.

14-77. 7,47 г смеси Na_2SO_4 и $Cr_2(SO_4)_3$.

Глава 15

15-1. $N_2 + O_2 \overset{\text{эл. разр.}}{=} 2NO$; $2NO + O_2 = 2NO_2$; $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$.

15-2. Аллотропы серы — *энантиотропные* (см. гл. 14); когда простое вещество существует в нескольких кристаллических формах, *лишь одна из которых устойчива*, говорят о его *монотропии* (аллотропы фосфора).

15-3. Фосфор белый, красный и черный. Последний из них — *наименее* реакционноспособный.

15-4. См. задачу 15-1 в § 15.1 (связи в молекуле P_4 оказываются *напряженными* и поэтому легко разрываются).

15-5. Нитриды и фосфиды соответственно; $Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$; $Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow$.

15-6. Свойства окислителя — в реакциях с типичными восстановителями:

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, $P_4 + 6Mg = 2Mg_3P_2$; свойства восстановителя — с сильными окислителями: $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, $P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$.

15-7. 34,8 моль N_2.

15-8. 0,16 кмоль P_4.

15-9. 34,4 кг.

15-10. $(NH_4)_3PO_4 = 3NH_3\uparrow + H_3PO_4$ (кислота — нелетучая);

$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$ (щелочь связывает хлороводород).

15-11. $P_4 + 6H_2 \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} 4PH_3$; $P_4O_6 + 6H_2O = PH_3\uparrow + 3H_3PO_4$;

$P_4 + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3\uparrow$.

15-12. Смесь пропустить через раствор кислоты: $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$ (аммиак поглотится, чистый кислород выделится). Аммиак можно выделить из образовавшегося раствора действием избытка щелочи при нагревании:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KOH = 2NH_3\uparrow + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

15-13. $NH_4HCO_3 + NH_3 = (NH_4)_2CO_3$; $NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$; $NH_3 + HBr = NH_4Br$.

15-14. $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$,

$4NH_3 + 5O_2 \overset{кат}{=} 4NO + 6H_2O$.

15-15. A — NH_3, B — N_2, C — Li_3N.

15-16. A — NH_3, B — HNO_3, C — NH_4NO_3.

15-17. X — NH_3.

15-18. A — $(NH_4)_2S$.

15-19. 8,96 л.

15-20. 1,6% NaOH, 10% $NaNO_3$.

15-21. Sr_3N_2.

15-22. Ba_3P_2.

15-23. 22,2% N_2, 66,7% H_2, 11,1% NH_3.

15-24. Исходная смесь: $0{,}0649 < \varphi(N_2) < 0{,}0769$; конечная смесь: $0{,}0282 < \varphi(N_2) < 0{,}0339$.

15-25. Na.

15-26. Ba.

15-27. 0,5 моль PCl_5.

15-28. PCl_3.

15-29. $CH_3—CO—CH_2—CH_3 + PCl_5 \longrightarrow$

$\longrightarrow CH_3—CCl_2—CH_2—CH_3 + POCl_3$.

2,2-дихлорбутан

15-30. $2NO_{2(г)} \overset{\text{охлажд.}}{\rightleftharpoons} N_2O_{4(ж)}$.

15-31. N_2O (степень окисления +1, валентность II, IV), NO (+2, II), N_2O_3 (+3, III), NO_2 (+4, IV), N_2O_5 (+5, IV).

15-32. а) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$;

б) $4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$.

15-33. A — NO_2, B — C, C — N_2.

15-34. P_4O_6.

15-35. 7,1 г P_2O_5.

15-36. Валентность — V, степень окисления (+5).

15-37. $P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3$,

$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$,

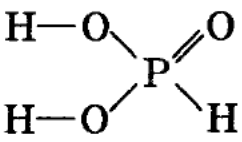
$P_4O_{10} + 4H_2O = 2H_4P_2O_7$.

15-38. 14,2 г P_4O_{10}.

15-39. $P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$,

$P_4O_6 + 6HCl = 2H_3PO_3 + 2PCl_3$.

H_3PO_3 — двухосновная *фосфористая* кислота



15-40. а) 56,36%; б) 43,66%; в) 37,8%.

15-41. $4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2$.

15-42. Ярко выраженные окислительные свойства.

15-43. $3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.

15-44. $Zn + 4HNO_{3(конц)} = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$,

$3Zn + 8HNO_{3(разб)} = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$,

$5Zn + 12HNO_{3(оч.\ разб)} = 5Zn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$.

15-45. При нагревании *твердых нитратов все они разлагаются с выделением кислорода* (исключением является нитрат аммония), при этом их можно разделить на четыре группы.

Первую группу составляют нитраты *щелочных металлов*[1], которые при нагревании разлагаются на *нитриты* и *кислород*:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2. \qquad (*)$$

Вторую группу составляет *большинство* нитратов (от щелочноземельных металлов до меди включительно), разлагающихся на *оксид металла*, NO_2 и *кислород*:

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2.$$

Третью группу составляют нитраты *наиболее тяжелых металлов* ($AgNO_3$ и $Hg(NO_3)_2$), разлагающиеся до *свободного металла*, NO_2 и *кислорода*:

$$Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2.$$

Четвертую группу составляет *нитрат аммония*:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

15-46. $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3.

15-47. 14,4 М.

15-48. A — NO, B — NO_2, C — HNO_3.

15-49. 31,2% $NaNO_3$, 68,8% $Cu(NO_3)_2$; 10% HNO_3.

15-50. 12,5% NaOH, 6,48% $NaNO_3$, 5,26% $NaNO_2$.

15-51. В 2,1 раза.

15-52. $Al(NO_3)_3$.

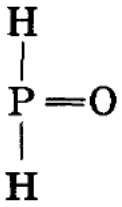
15-53. 0,4 М $Mg(NO_3)_2$, 1,6 М HCl; 0,187 л NO.

15-54. 220 л.

15-55. $4P + 3KOH + 3H_2O \longrightarrow PH_3\uparrow + 3KH_2PO_2$;

$KH_2PO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + H_3PO_2$.

Фосфорноватистая кислота *одно*основная



15-56. A — P, B — P_2O_3, C — P_2O_5, D — H_3PO_4, E — $CaHPO_4$.

---

[1]Исключением является нитрат лития, который разлагается по уравнению:

$$4LiNO_3 = 2Li_2O + 4NO_2 + O_2.$$

Кроме того, необходимо отметить, что при нагревании нитрата калия до 400—500 °С его разложение протекает так:

$$6KNO_3 = 2K_3NO_4 + 4NO_2\uparrow + O_2.$$

И только при нагревании выше 500 °С образующийся ортонитрат калия K_3NO_4 разлагается с образованием нитрита, суммарно давая продукты реакции.

15-57. A — H_3PO_4, B — CaO, C — $Ca_3(PO_4)_2$.

15-58. 49 г H_3PO_4.

15-59. 0,25 моль H_3PO_4.

15-60. 16% HPO_3.

15-61. 124 мл.

15-62. 0,1 моль KH_2PO_4, 0,1 моль K_2HPO_4.

15-63. 1) $Mg + HNO_3$(разб); 2) $P_2O_5 + HNO_3$; 3) $NH_4H_2PO_4 + KOH$; 4) $Mg_3N_2 + H_2SO_4$; 5) $K_2S + HNO_3$(разб); 6) $P + NO_2$.

15-64. 25,3 мл 60%-ного раствора HNO_3; 7,47 л NO.

15-65. 4,95% SO_3.

15-66. 5,55% KNO_3, 4,08% KNO_2; 49,2% P, 50,8% S.

15-67. $Na_2CO_3 + 2HNO_2 = 2NaNO_2 + CO_2\uparrow + H_2O$,

$2NaI + 4HNO_2 = 2NaNO_2 + I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$,

$HNO_2 + Cl_2 + H_2O = HNO_3 + 2HCl$.

15-68. а) $Ca_3(PO_4)_2$; б) $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot CaSO_4$; в) $Ca(H_2PO_4)_2$; г) $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; д) смесь $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$. Наиболее богат фосфором аммофос.

Глава 16

16-1. Метод *геохронологии* (см. задачу 2-12 в § 2.1) основан на двух уравнениях радиоактивного распада:

1) $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p$;

2) $^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}\beta$.

16-2. Валентности — III и IV, степени окисления — от −4 до +4.

16-3. Алмаз, графит, карбин и фуллерен. Различия в физических и химических свойствах аллотропов обусловлены различным строением кристаллических решеток.

16-4. *Фуллерены* в отличие от других аллотропов углерода *растворимы в бензоле*, давая при этом окрашенные растворы (*красно-фиолетовой* окраски при растворении C_{60} или *оранжево-желтой* для C_{70}).

16-5. *Алмаз* — самое твердое из известных веществ; отсюда главное применение алмазов — изготовление режущих инструментов: коронки на буровых колонках, шлифовальные круги и т. п. Основная область технического использования *графита* связана с его электрической проводимостью: это электроды для электролиза расплавов веществ (например, в производстве алюминия); электрические контакты с подвижными деталями, например щетки в электро-

моторах. На свойстве графита расщепляться по плоскостям основано его использование в качестве смазок. Главное химическое применение графита — восстановление металлов, в первую очередь железа, из руд. *Фуллерены* оказались способными вступать в реакции присоединения (*«внедрения»*) с щелочными и некоторыми другими металлами. Образующиеся при этом комплексные соединения обладают свойствами *высокотемпературных сверхпроводников*.

16-6. Провода становятся черными, так как скользящие по ним электрические контакты выполнены из графита (см. ответ к 16-5).

16-7. *Кристаллический* и *аморфный*; последний более активен.

16-8. 2,3 г/см^3.

16-9. Кристаллический кремний — полупроводник, его электропроводность значительно возрастает при освещении или нагревании. Кремний как полупроводник широко используется в микроэлектронике, для изготовления солнечных батарей и т. д.

16-10. В 2,8 раза.

16-11. а) $C + O_2 = CO_2$, $C + FeO = Fe + CO$,

$Si + O_2 = SiO_2$, $Si + 2Cl_2 = SiCl_4$;

б) $2C + Ca = CaC_2$, $3C + 4Al = Al_4C_3$,

$Si + 2Mg = Mg_2Si$, $3Si + 4Al = Al_4Si_3$.

16-12. 2,4 г C.

16-13. Кремний *начинает* взаимодействовать с концентрированной HNO_3, однако образующийся оксид кремния (IV) покрывает поверхность кремния и препятствует его дальнейшему растворению:

$$3Si + 4HNO_3 = 3SiO_2 + 4NO\uparrow + 2H_2O.$$

Оксид кремния взаимодействует с плавиковой кислотой, поэтому смесь плавиковой и азотной кислот растворяет кремний:

$$3Si + 4HNO_3 + 12HF = 3SiF_4\uparrow + 4NO\uparrow + 8H_2O.$$

16-14. $2C + SiO_2 \overset{t^\circ}{=} 2CO + Si$; $4C + CaCO_3 \overset{t^\circ}{=} CaC_2 + 3CO\uparrow$;

$C + Na_2SO_4 \overset{t^\circ}{=} Na_2O + CO\uparrow + SO_2\uparrow$.

16-15. $SiO_2 + 2C \overset{t^\circ}{=} Si + 2CO$; $Si + 2Cl_2 = SiCl_4$;

$SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$.

16-16. 1,5 кмоль Si.

16-17. 0,55% C.

16-18. 94,6% C.

16-19. $C + H_2O \overset{\sim 1000\ ^\circ C}{\rightleftharpoons} H_2 + CO$ (в результате обратимой реакции получается так называемый *водяной газ* — смесь H_2, H_2O и CO).

Водяной газ используется далее для промышленного получения водорода при помощи *реакции сдвига*:

$CO + H_2O_{(пар)} \xrightarrow{кат} CO_2 + H_2$ (углекислый газ удаляется затем из смеси растворением его в воде под высоким давлением).

16-20. Выход продуктов 41,4%; равновесный состав: $\%\,CO_2 = \%\,H_2 = 20{,}7\%$, $\%\,CO = \%\,H_2O = 29{,}3\%$.

16-21. Оксид CO принято считать *несолеобразующим*, однако при пропускании его *в расплав щелочи при высоком давлении* непосредственно образуется соль в результате протекания окислительно-восстановительной реакции:

$$CO + KOH = HCOOK.$$

Отсюда *формально* можно считать CO *ангидридом муравьиной кислоты*, что подтверждается обезвоживанием муравьиной кислоты:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4(конц)} CO\uparrow + H_2O.$$

Следует, однако, обратить внимание, что в рассмотренных выше реакциях *меняется степень окисления* углерода +4 в муравьиной кислоте и в ее соли и +2 — в оксиде углерода (II) и *эти реакции являются* фактически *окислительно-восстановительными*. В то время как в реакциях соединения, характерных для «классических» солеобразующих оксидов, степень окисления элементов никогда не меняется, например:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3.$$

16-22. 1) См. 16-19; 2) $CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$; 3) $FeO + CO = Fe + CO_2$.

16-23. При нагревании карбонилы металлов разлагаются на металл и оксид углерода (II), что используется для получения металлов особой чистоты:

$$Ni(CO)_4 \overset{t^\circ}{=} Ni + 4CO\uparrow.$$

16-24. Оксид углерода (IV); углекислый газ; ангидрид угольной кислоты.

16-25. $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$; $CaO + CO_2 = CaCO_3$; $CO + CaO \not\rightarrow$

16-26. а) $CuO + CO = Cu + CO_2$; б) $Cl_2 + CO = COCl_2$; в) — см. 16-22; г) $Ni + 4CO \overset{t^\circ}{=} Ni(CO)_4$.

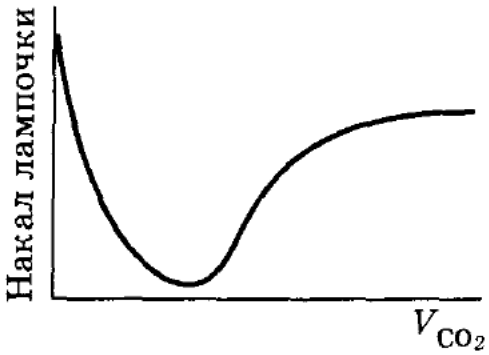
16-27. При обычных давлениях твердый диоксид углерода переходит в газообразное состояние (*сублимируется*), минуя жидкое состояние, и только под давлением 60 атм переходит в жидкость.

16-28. В воздухе всегда содержится угольная кислота в виде водного раствора углекислого газа.

16-29. $2NaHCO_3 \overset{t^\circ}{=} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$;
$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3\downarrow + 2NaCl$;
$NaOH + BaCl_2 \not\longrightarrow$

16-30. $2NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$.

16-31.



16-32. $(NH_4)_2CO_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$;
$(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2 \overset{t^\circ}{=} CaCO_3\downarrow + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$.

16-33. 1) $Ca(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2$; 2) $Cl_2 + HCOOH$; 3) $CaO + C$.

16-34. A — $CaCO_3$, B — CO_2, C — $Ca(HCO_3)_2$.

16-35. A — $Ca(HCO_3)_2$, B — $CaCO_3$, C — CO_2.

16-36. $NaAlO_2 + CO_2 + 2H_2O \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3$.

16-37. $NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$,
$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$.

Поташ аналогичным способом получить не удается, так как $KHCO_3$ *не* выпадает в осадок даже в насыщенных растворах.

16-38. 0,03% CO_2.

16-39. 54,9% CO_2, 45,1% CO.

16-40. $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ моль/л $BaBr_2$; $6{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaBr;
$0{,}9 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na_2SO_3.

16-41. 9% $NaHCO_3$.

16-42. 71,6% $MgCO_3$, 28,4% $CaCO_3$; 2,55 л CO_2.

16-43. 6,475 г $Ba(HCO_3)_2$.

16-44. 48 г CaC_2.

16-45. 37,8% $(NH_4)_2CO_3$, 62,2% NH_4HCO_3.

16-46. См. введение.

16-47. Это связано с разной гибридизацией атомных орбиталей углерода и кремния. Углерод в CO_2 находится в состоянии *sp*-гибридизации. Остающиеся «негибридными» две 2*p*-орбитали углерода образуют π-связи с кислородом, в результате чего все связи C и O замы-

каются в частице, состоящей из трех атомов, т. е. в молекуле CO_2. В оксиде SiO_2 атомные орбитали кремния находятся в состоянии sp^3-гибридизации и образуют только σ-связи с четырьмя атомами кислорода. Каждый из атомов кислорода, будучи двухвалентным, образовывает вторые связи с другими атомами кремния. В результате образуется сплошная «сетка» полярных ковалентных связей, прочно закрепляющая каждый атом в определенном месте кристаллической решетки. Вещество поэтому оказывается твердым и тугоплавким.

16-48. Многочисленные сорта стекла представляют собой сплавы различных силикатов и оксида кремния (IV). Состав обычного оконного стекла соответствует формуле $CaSiO_3 \cdot Na_2SiO_3 \cdot 4SiO_2$ (или $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$). В основе получения стекла лежит реакция сплавления избытка SiO_2 с содой и известняком:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow.$$

16-49. 566 кг.

16-50. $119{,}4SiO_2 \cdot Al_2(SiO_3)_3 \cdot 3{,}65CaSiO_3 \cdot 24{,}7PbSiO_3 \times$ $\times 19{,}8Na_2SiO_3 \cdot 21{,}7K_2SiO_3$.

16-51. В 9,5 раз.

16-52. 5,6 л H_2.

16-53. *Жидкие стекла* — сильно гидролизующиеся концентрированные растворы Na_2SiO_3 или K_2SiO_3: $K_2SiO_3 + H_2O = 2KOH + H_2SiO_3\downarrow$.

16-54. Процесс схватывания *обычного* цемента:

$$CaO \cdot SiO_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + H_2SiO_3\downarrow.$$

При схватывании *портландского* цемента происходит гидролиз силикатов с последующим образованием нерастворимых кристаллогидратов:

$$Ca_3SiO_5 + H_2O = Ca_2SiO_4 + Ca(OH)_2;$$
$$Ca_2SiO_4 + 4H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O\downarrow.$$

16-55. SiH_4.

16-56. Кроме моносилана известны также *дисилан* Si_2H_6, *трисилан* Si_3H_8, *тетрасилан* Si_4H_{10} и т. д. В индивидуальном состоянии выделены соединения лишь до Si_6H_{14} включительно. Все эти соединения относятся к гомологическому ряду силанов, которым отвечает общая формула Si_nH_{2n+2}. Подобно алканам, первые члены гомологического ряда при обычных условиях газообразны, следующие — жидкости. Химическая активность силанов и углеводородов различна: в противоположность достаточно инертным алканам силаны весьма реакционноспособны (см. реакцию ниже). Это объясняется

меньшим по сравнению с углеродом сродством кремния к водороду и очень большим сродством кремния к кислороду. К тому же связи Si—Si менее прочны, чем связи C—C. Так, в отличие от алканов силаны легко гидролизуются: $SiH_4 + 2H_2O = SiO_2\downarrow + 4H_2\uparrow$.

16-57. $Si + C = SiC$.

16-58. A — F_2, B — HF, C — SiF_4.

16-59. 12,9% CaC_2; 87,1% Al_4C_3.

Глава 17

17-1. Сравните электронные конфигурации и атомные радиусы, а также типы кристаллических решеток (см. задачу 17-3).

17-2. Литий.

17-3. Все щелочные металлы имеют ОЦКУ. Бериллий и магний — ГПУ, кальций и стронций — ГКУ, барий — ОЦКУ.

17-4. Несистематичность обусловлена неодинаковой кристаллической структурой у металлов этой группы.

17-5. Ряд напряжений (*ряд активности*) металлов характеризует поведение металлов *только в водных растворах*, поскольку электродные потенциалы учитывают особенности взаимодействия иона с молекулами воды. Именно поэтому *ряд активности начинается литием*, тогда как более активные в расплавленном состоянии рубидий и калий находятся правее лития. Это объясняется исключительно высокой энергией процесса гидратации ионов лития по сравнению с ионами других щелочных металлов.

17-6. A — Li, B — LiOH, C — H_2SO_4.

17-7. Кальций.

17-8. CsH.

17-9. Sr_3N_2.

17-10. 45 суток.

17-11. KO_3.

17-12. $BaO + SO_3 = BaSO_4$ или $3CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2$.

17-13. $Mg + CO_2 \overset{t^\circ}{=} MgO + CO$.

17-14. $2LiCl \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2Li + Cl_2\uparrow$; $6Li + N_2 = 2Li_3N$;

$Li_3N + 3H_2O \overset{t^\circ}{=} 3LiOH + NH_3\uparrow$; $LiOH + SO_2 = LiHSO_3$.

17-15. 17,6 мл H_2O.

17-16. Бериллий.

17-17. Калий.

17-18. $LiNO_3$.

17-19. Na_2SO_3.

17-20. MgO.

17-21. Возможны следующие реакции:

1) $Mg(NO_3)_{2(тв)} + 18Cs \xrightarrow[\text{избыток}]{t^\circ} Mg + 2Cs_3N + 6Cs_2O$,

$10Mg(NO_3)_{2(тв)} + Cs \xrightarrow[\text{избыток}]{t^\circ} 10MgO + CsO_2 + 20NO_2\uparrow + 4O_2\uparrow$;

2) $2KClO_{3(тв)} + 3P_2O_3 \xrightarrow{t^\circ} 2KCl + 3P_2O_5$;

3) $Mg + H_2SO_{4(разб)} = MgSO_4 + H_2\uparrow$;

$Mg + 2H_2SO_{4(конц)} = MgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$;

4) $2CH_3COOK_{(тв)} + 2NaOH_{(тв)} \xrightarrow{t^\circ} 2CH_4\uparrow + Na_2CO_3 + K_2CO_3$;

5) $KHCO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + KOH + H_2O$ (в растворе),

$2KHCO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + K_2CO_3 + 2H_2O$ (в растворе).

17-22. 0,05 моль $Ca(OH)_2$.

17-23. 21 моль H_2O.

17-24. 4,24% Na_2CO_3, 1,73% $NaOH$.

17-25. 65% Na_2O, 35% K_2O.

17-26. 5,3% CaO, 94,6% $CaCO_3$.

17-27. 63,3% $CaCO_3$, 36,7% $Ca(OH)_2$; 8,89% $NaOH$.

17-28. 27,2 г $CaSO_4$, 32,8 г $Ca(NO_3)_2$, 20 г $CaCO_3$.

17-29. 6% $MgSO_4$, 94% H_2O.

17-30. а) $CaSO_4$ *не* выпадает в осадок; б) осадок выпадает.

17-31. При внесении соединений калия или натрия в пламя эти элементы легко ионизуются, окрашивая пламя в *фиолетовый* (калий) или *желтый* (натрий) цвета.

17-32. 131,7 л.

17-33. 337,9 л H_2 и 177,4 л O_2.

17-34. 11,6% $Ca(H_2PO_4)_2$.

17-35. 2,98 г KCl, 1,17 г $NaCl$; 8,76% HCl.

17-36. 20,7% $NaCl$, 7,54% $NaClO_3$.

17-37. 62,2% KNO_3, 37,8% $KClO_3$; 1,12 л O_2.

17-38. 40,6% $NaCl$, 59,4% $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; 0,896 л HCl.

17-39. 58,8% Mg.

17-40. 0,25 моль LiH, 0,25 моль NaH.

17-41. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

17-42. 45,8% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, 54,2% $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

17-43. 8,38% NaOH, 3,56% C_2H_5ONa.

17-44. 100 г C_2H_5MgBr.

17-45. 69 г Na.

17-46. Ионы калия, натрия, кальция и магния участвуют в биохимических процессах, протекающих в живых организмах.

Глава 18

18-1. Кислотность гидроксидов уменьшается: H_3BO_3 — типичная кислота; $Al(OH)_3$ и $Ga(OH)_3$ — амфотерные основания; $In(OH)_3$ и $Tl(OH)_3$ — типичные основания; TlOH — сильное основание.

18-2. Hg, Cs, Ga.

18-3. 0,115.

18-4. Твердые вещества, имеющие кристаллические и аморфные аллотропы, обладающие полупроводниковыми свойствами.

18-5. Бор.

18-6. Алюминий; третье место среди всех элементов (8% земной коры).

18-7. $\varphi(^{10}B) = 0,19$, $\varphi(^{11}B) = 0,81$.

18-8. Единственный стабильный изотоп ^{27}Al.

18-9. С выделением водорода алюминий реагирует с любыми кислотами-«не окислителями» типа HCl или $H_2SO_{4(разб)}$: $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$.

При взаимодействии Al с кислотами-окислителями реакция идет без выделения водорода: $Al + 4HNO_{3(разб)} = Al(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.

18-10. *Холодные* концентрированные растворы HNO_3 и H_2SO_4 *не взаимодействуют* с алюминием (*«пассивируют»*); *горячие* растворы концентрированных кислот легко растворяют алюминий:

$2Al + 6H_2SO_{4(конц)} = Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$; $Al + 6HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.

18-11. Кислоты, не являющиеся окислителями, с бором не реагируют, и только такие кислоты, как $HNO_{3(конц)}$ или $H_2SO_{4(конц)}$, окисляют его до борной кислоты: $B + HNO_{3(конц)} + H_2O = H_3BO_3 + NO\uparrow$.

18-12. $2Al + Na_2CO_3 + 7H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + CO_2\uparrow + 3H_2\uparrow$;

$2Al + 6NH_4Cl + 6H_2O = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow + 6NH_4OH$.

18-13. Высокая $t_{пл} \approx 3000$ °C; устойчив к воздействию O_2 вплоть до ≈ 700 °C.

18-14. Нитрид бора BN имеет столько же валентных электронов (12), сколько их имеется у двух атомов углерода (в таком случае говорят об изоэлектронности веществ).

18-15. 3,36 л H_2.

18-16. 45,3 г Al_2O_3.

18-17. 0,4 кмоль.

18-18. A — Al, B— S, C — H_2S.

18-19. A — B, B— S, C — B_2S_3, D — H_3BO_3, E — H_2S.

Уравнения реакций: $2B + 3S = B_2S_3$, $B_2S_3 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S$.

18-20. A — B, B — N_2, C — BN, D — KBO_2.

Уравнения реакций: $2B + N_2 = 2BN$, $BN + KOH + H_2O = KBO_2 + NH_3\uparrow$.

18-21. Температура плавления Al_2O_3 составляет 2045 °С. Температура плавления 5%-ного раствора Al_2O_3 в криолите Na_3AlF_6 составляет 970 °С.

18-22. 24 часа.

18-23. 1) Отношение *прочности к массе* у алюминия (и особенно у многих его сплавов) выше, чем у стали; 2) обладает более высокой ковкостью и тягучестью; 3) устойчивость к коррозии; 4) высокоэффективный проводник электрического тока; 5) сильный восстановитель (см. реакцию алюмотермии).

18-24. Дюралюмин (около 90% Al, ≈ 10% Cu, Mg).

18-25. 0,128 нм.

18-26. $H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O\uparrow$; $2HBO_2 = B_2O_3 + H_2O\uparrow$.

18-27. $H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$, $H_2BO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HBO_3^{2-}$, $HBO_3^{2-} \rightleftharpoons H^+ + BO_3^{3-}$.

18-28. 11,7% Al_2O_3, 88,3% $NaAlO_2$.

18-29. 1) Прибавление по каплям сульфата алюминия к раствору гидроксида калия приводит к образованию растворимого тетрагидроксоалюмината калия: $Al_2(SO_4)_3 + 8KOH = 2K[Al(OH)_4] + 3K_2SO_4$.

2) Прибавление KOH к раствору $Al_2(SO_4)_3$ приводит к образованию осадка: $6KOH + Al_2(SO_4)_3 = 2Al(OH)_3\downarrow + 3K_2SO_4$, и только при дальнейшем, избыточном прибавлении KOH осадок начнет «на глазах» растворяться: $KOH + Al(OH)_3 = K[Al(OH)_4]$.

18-30. 2,3% NaBr, 0,8% NaOH, 0,9% $Na[Al(OH)_4]$.

18-31. Раствор NH_3.

18-32. 11,2 г.

18-33. 0,07 г сплава.

18-34. Молекула $AlCl_3$ — плоская, с химическими связями под углом 120°. Центральный атом Al находится в состоянии sp^2-гибридизации.

18-35. 14,1% NaCl, 9,5% $Na[Al(OH)_4]$.

18-36. 30,8% Mg, 69,2% Al, 0,94% $MgCl_2$, 2,65% $AlCl_3$, 2,07% HCl.

18-37. 57,1% Mg, 42,9% Al; 1,344 л H_2.

18-38. 75,7% Fe, 24,3% Al; 11,0 мл HCl.

18-39. 21,4% $Na[Al(OH)_4]$.

18-40. 33 г $NaBO_2$.

18-41. A — CO_2, B — SO_2; $CO_2 + H_2S \not\rightarrow$;

$SO_2 + 2H_2S = 3S\downarrow + 2H_2O$.

18-42. A — кислота Льюиса BF_3, B — NH_3;

$BF_{3(г)} + NH_{3(г)} = BF_3 \cdot NH_{3(тв)}$.

18-43. 15 г $Ba(OH)_2$.

18-44. 58,34 г.

18-45. 42,6% Ca, 57,4% Al.

18-46. 2,8 г Si, 5,4 г Al, 5,6 г Fe.

18-47. 51,4% Al; 150 мл раствора NaOH.

18-48. 4,89 г Al_2O_3.

18-49. 649 г H_3BO_3; 0,965 л раствора Na_2CO_3.

18-50. 200 мл.

18-51. B_2S_3.

18-52. BP, B_2S_3.

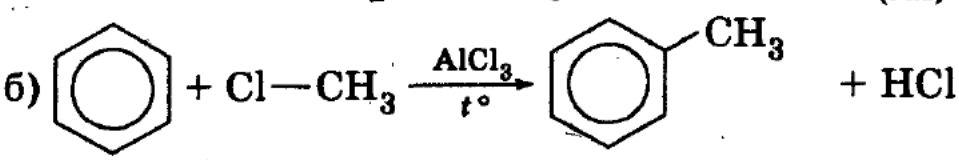
18-53. $AlCl_3$.

18-54. Совместная кристаллизация из раствора, содержащего *эквимолярные* количества $Al_2(SO_4)_3$ и K_2SO_4.

18-55. Квасцы обладают коагулирующим (свертывающим) действием за счет взаимодействия ионов Al^{3+} с протеинами с образованием комплексов, выпадающих в виде гелей.

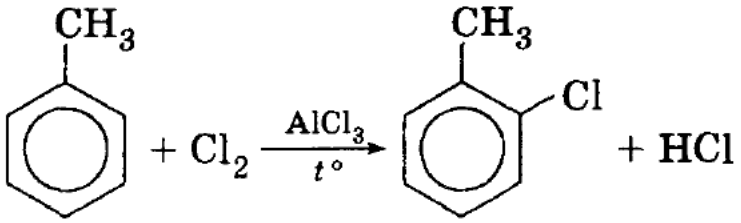
18-56. 472 г $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; 33,5 л.

18-57. а) $2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$ или $2Al + 6HCl_{(газ)} = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$;

б) 

(реакция Фриделя—Крафтса)

или



Глава 19

19-1. См. введение к главе.

19-2. См. электронные конфигурации в табл. 19.1.

19-3. Ag и Au имеют всего лишь по одному ns^1 электрону, сильно удаленному от ядра, поэтому обладают идеальной электрической проводимостью.

19-4. Высокими энергиями связей в их кристаллических решетках (см. табл. 19.2.).

19-5. Cu, Ag, Au.

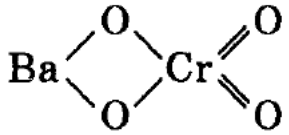
19-6. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.

19-7. При меньшем заряде Cr^{2+} и большем ионном радиусе $Cr(OH)_2$ диссоциирует легче, чем $Cr(OH)_3$, который проявляет амфотерные свойства.

19-8. $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \underset{\text{щелочная среда}}{\overset{\text{кислая среда}}{\rightleftharpoons}} Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

желтая окраска — оранжевая окраска

19-9. $CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$; $BaCrO_4$:



19-10. X_1 — $CrCl_2$, X_2 — $Cr(OH)_3$, X_3 — Cr_2O_3.

19-11. X_1 — $CrCl_3$, X_2 — $Cr(OH)_3$, X_3 — $K[Cr(OH)_4]$, X_4 — K_2CrO_4.

19-12. 1) $2KCrO_2 + 3Cl_2 + 8KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 4H_2O$;

2) $2Cr(OH)_3 + 3Cl_2 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$;

3) $2Cr(OH)_3 \overset{t^\circ}{=} Cr_2O_3 + 3H_2O$;

4) $Cr_2O_3 + 2KOH = 2KCrO_2 + H_2O$;

5) $K_2Cr_2O_7 + 10KOH + 3SO_2 + H_2O = 2K_3[Cr(OH)_6] + 3K_2SO_4$;

6) $K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$;

7) $Cr_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 2CrCl_3 + 3BaSO_4\downarrow$;

8) $K_3[Cr(OH)_6] + 6HCl = 3KCl + CrCl_3 + 6H_2O$;

9) $KCrO_2 + 2KOH + 2H_2O = K_3[Cr(OH)_6]$;

10) $K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$;

11) $Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$;

12) $Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$.

19-13. 9,3 мл.

19-14. 4,38% $NaNO_3$, 85,62% H_2O.

19-15. 5,91% K_2SO_4, 6,69% $Cr_2(SO_4)_3$.

19-16. $\varphi(HCl) = 80\%$, $\varphi(SO_2) = 20\%$.

19-17. 1) $P_2O_{3(тв)} + 4K_2Cr_2O_{7(тв)} \overset{t^\circ}{=} P_2O_5 + 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 2O_2\uparrow$

или в кислой среде:

$3P_2O_3 + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 + H_2O = 6H_3PO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4$.

2) $2P_2S_{3(тв)} + 16K_2Cr_2O_{7(тв)} \overset{t^\circ}{=} 2P_2O_5 + 6SO_2\uparrow + 16K_2CrO_4 + 8Cr_2O_3 + O_2\uparrow$

или в кислой среде:

$3P_2S_3 + 14K_2Cr_2O_7 + 47H_2SO_4 = 6H_3PO_4 + 14K_2SO_4 + 14Cr_2(SO_4)_3 + 38H_2O$.

3) $Ca_3P_{2(тв)} + 8K_2Cr_2O_{7(тв)} \overset{t^\circ}{=} Ca_3(PO_4)_2 + 8K_2CrO_4 + 4Cr_2O_3 + 2O_2\uparrow$

или в кислой среде:

$3Ca_3P_2 + 8K_2Cr_2O_7 + 41H_2SO_4 = 9CaSO_4 + 8K_2SO_4 + 8Cr_2(SO_4)_3 + 6H_3PO_4 + 32H_2O$.

19-18. 2,5 г KOH.

19-19. A — $K_2Cr_2O_7$ (0,1 моль — 29,4 г); B — NH_4Cl (0,2 моль — 10,7 г).

19-20. 29,4 г $K_2Cr_2O_7$.

19-21. В пиролюзите 63,2% Mn.

19-22. X_1 — $MnCl_2$, X_2 — MnS, X_3 — $Mn(NO_3)_2$, X_4 — Br_2 в щелочной среде.

19-23. 1) $Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2\downarrow (X_1) + H_2\uparrow$ (реакция протекает при кипячении воды с мелкораздробленным металлическим марганцем);

2) $Mn(OH)_2 + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O$;

3) $Mn(NO_3)_2 + H_2O_2 + 2NaOH = MnO_2\downarrow (X_2) + 2NaNO_3 + 2H_2O$;

4) $MnO_2 + Br_2 + 4KOH = K_2MnO_4 + 2KBr + 2H_2O$;

5) $3K_2MnO_4 + 2H_2O_2 = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow (X_3) + 4KOH$;

6) $3MnO_2 + 4Al = 3Mn + 2Al_2O_3$.

19-24. $Mn(NO_3)_2$, MnO, MnF_2. Масса смеси 34,3 г.

19-25. Концентрированный раствор HCl может реагировать с $KMnO_4$ и/или $K_2Cr_2O_7$:

$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$;

$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2$;

$K_2Cr_2O_7 + 6HCl = 2KCl + 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$.

19-26. 3,62 л Cl_2; 40,7 мл раствора HCl.

19-27. 37,2 г K_2MnO_4.

19-28. 6,32% $KMnO_4$; 3,21% $MnSO_4$; 1,85% K_2SO_4; 2,08% H_2SO_4.

19-29. Пропин C_3H_4.

19-30. 23,9 г PbO_2.

19-31. 31,6 г $KMnO_4$, 17,0 г H_2O_2.

19-32. 3,7% KCl, 6,3% $MnCl_2$.

19-33. 80% CO, 20% H_2S.

19-34. 9,6 г $HMnO_4$.

19-35. 1) $K_2MnO_4 + 4HNO_2 = 2KNO_2 + Mn(NO_3)_2 + 2H_2O$;

2) $4KMnO_4 + Mn(OH)_2 + 6KOH = 5K_2MnO_4 + 4H_2O$;

3) $MnCl_2 + 2KOH = Mn(OH)_2\downarrow + 2KCl$;

4) $MnCl_2 + 2AgNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2AgCl\downarrow$;

5) $2KMnO_4 + 3CH_2 = CH_2 + 4H_2O = 3C_2H_6O_2 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$;

6) $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O$;

7) $Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2\uparrow$;

8) $3MnO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Mn$;

9) $2MnO_2 + 4HNO_2 = Mn(NO_3)_2 + Mn(NO_2)_2 + 2H_2O$;

10) $2KMnO_4 + H_2O_2 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$;

11) $MnSO_4 + 2KOH = Mn(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$;

12) $MnCl_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} Mn + Cl_2\uparrow$.

19-36. Содержится более чем в 30 минералах, часть из которых образует крупные месторождения: Fe_3O_4 (*магнетит*), Fe_2O_3 (*гематит*, красный железняк), FeS_2 (*пирит*) и т. д.

19-37. С кислородом, галогенами, серой и др.

19-38. Соединения железа (II) могут проявлять как восстановительные

$$2FeO + 4H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 4H_2O,$$

так и окислительные свойства

$$FeO + C \overset{t^\circ}{=} Fe + CO\uparrow.$$

Соединения железа (III) проявляют только окислительные свойства

$$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2.$$

19-39. *Желтая кровяная соль* $K_4[Fe(CN)_6]$ — реактив на обнаружение ионов железа Fe^{3+}:

$$4K_4[Fe(CN)_6] + 4Fe^{3+} = 4KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\downarrow + 12K^+,$$

при этом образуется *темно-синий* осадок *берлинской лазури.*

Красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$ — реактив на обнаружение ионов железа Fe^{2+}:

$$3K_3[Fe(CN)_6] + 3Fe^{2+} = 3KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]\downarrow + 6K^+,$$

при этом образуется также *темно-синий* осадок *турнбуллевой сини.*

Катионы Fe^{3+} могут быть обнаружены также с помощью бесцветного раствора роданида аммония NH_4SCN:

$$3SCN^- + Fe^{3+} = Fe(SCN)_3,$$

при этом образуется роданид железа (III) *красного* цвета.

19-40. 1) $4Fe + 3O_2 \overset{t^\circ}{=} 2Fe_2O_3$; 2) $4FeO + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2Fe_2O_3$;

3) $2Fe(OH)_3 \overset{t^\circ}{=} Fe_2O_3 + 3H_2O$;

4) $4Fe(NO_3)_3 \overset{t^\circ}{=} 2Fe_2O_3 + 12NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$.

19-41. 1) См. 19-38;

2) $2FeSO_4 + 2H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2H_2O$;

3) $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$.

19-42. 1) $2Fe + 3Br_2 \overset{t^\circ}{=} 2FeBr_3$; 2) $Fe_2O_3 + 6HBr = 2FeBr_3 + 3H_2O$;

3) $Fe(OH)_3 + 3HBr = FeBr_3 + 3H_2O$; 4) $2FeBr_2 + Br_2 = 2FeBr_3$.

19-43. $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$.

19-44. A — $Fe(OH)_3$, B — Fe_2O_3, C — Fe.

19-45. A — FeS, B — Fe_2O_3, C — Al.

19-46. X_1 — $Fe_2(SO_4)_3$ или $Fe(NO_3)_3$; X_2 — $FeCl_3$ или Fe.

19-47. а) $FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$;

б) $Fe(OH)_3 + 4KOH = K[Fe(OH)_4]$.

19-48. X_4 — FeI_2.

19-49. X_1 — $FeCl_2$, X_2 — $Fe_2(SO_4)_3$, X_3 — $FeCl_3$, X_4 — Na_2S.

19-50. X_1 — $FeCl_3$, X_2 — $Fe(NO_3)_3$.

19-51. 1) $Fe(NO_3)_2 + Al$; 2) $FeS + HNO_{3(разб)}$;

3) $Fe(OH)_2 + H_2O_2$; 4) $Fe(NO_3)_3 + Ca(HSO_3)_2$.

19-52. Возможны следующие реакции:

1) $Fe_2O_3 + K_2CO_{3(тв)} \overset{t^\circ}{=} 2KFeO_2 + CO_2\uparrow$ (сплавление);

2) $Fe(NO_3)_3 + 3(CH_3)_2NH + 3H_2O \overset{t^\circ}{=} Fe(OH)_3\downarrow + 3[(CH_3)_2NH_2]NO_3$ (это не взаимный гидролиз, а осаждение),

$14Fe(NO_3)_{3(тв)} + 2(CH_3)_2NH \overset{t^\circ}{=} 7Fe_2O_3 + 42NO_2\uparrow + 4CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 7H_2O + 3O_2\uparrow$ (разложение избытка твердого $Fe(NO_3)_3$ и сгорание $(CH_3)_2NH$ в образовавшемся O_2);

3) $Fe(NO_3)_{3(тв)} + 9Al \overset{t^\circ}{=} 3Al_2O_3 + Fe + 3AlN$ (твердофазная реакция при избытке Al),

$Fe(NO_3)_{3(тв)} + 2Al \overset{t^\circ}{=} Al_2O_3 + 3Fe_2O_3 + 18NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$ (твердофазная реакция при избытке $Fe(NO_3)_3$),

$11Fe(NO_3)_3 + 8Al + 21H_2O \overset{t^\circ}{=} 11Fe(OH)_2NO_3 + 8Al(OH)(NO_3)_2 + 3NH_4NO_3$ (гидролиз $Fe(NO_3)_3$ и растворение Al в образовавшейся HNO_3 с последующим гидролизом $Al(NO_3)_3$);

4) $2Al(NO_3)_{3(тв)} + 10Fe \overset{t^\circ}{=} Al_2O_3 + 3N_2\uparrow + 5Fe_2O_3$ (твердофазная реакция при избытке Fe),

$6Al(NO_3)_{3(тв)} + 2Fe \overset{t^\circ}{=} 3Al_2O_3 + Fe_2O_3 + 18NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$ (твердофазная реакция при избытке $Al(NO_3)_3$).

19-53. а) X — Fe.

$Fe(NO_3)_2 + Zn = Zn(NO_3)_2 + Fe$, $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$;

б) X — $Fe_2(SO_4)_3$.

$2Fe(NO_3)_2 + 4H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 4HNO_3 + 2H_2O$;

$Fe_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 2FeCl_3 + 3BaSO_4\downarrow$;

в) X — FeS.

$Fe(NO_3)_2 + Na_2S = FeS\downarrow + 2NaNO_3$,

$2FeS + 7Cl_2 = 2FeCl_3 + 2SCl_4$.

19-54. а) X — Fe.

$2FeBr_3 + 3Zn = 3ZnBr_2 + 2Fe$,

$Fe + H_2SO_{4(разб)} = FeSO_4 + H_2\uparrow$;

б) X — $Fe(OH)_2$.

$2FeBr_3 + K_2S + 4KOH = 2Fe(OH)_2\downarrow + S\downarrow + 6KBr$,

$Fe(OH)_2 + H_2SO_{4(разб)} = FeSO_4 + 2H_2O$;

в) X — $Fe_2(SO_4)_3$.

$2FeBr_3 + 3Ag_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6AgBr\downarrow$,

$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3FeSO_4$.

19-55. 40,8 кг Fe_2O_3.

19-56. Na_2SO_3; 19,7 г $K_2Cr_2O_7$; 3,85% примесей.

19-57. Недостаточно.

19-58. 2,38 г Fe_2O_3.

19-59. 29,8% $FeCl_2$.

19-60. FeO; 66,7% H_2, 33,3% CO.

19-61. Fe_3O_4.

19-62. 0,1 М $FeSO_4$, 0,05 М $Fe_2(SO_4)_3$.

19-63. 43,9% $FeCl_2$, 56,1% $FeCl_3$.

19-64. Не может, так как стоит в ряду активности металлов *после* водорода.

19-65. $2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$.

19-66. а) +2, IV; б) +1, II; в) +2, VI.

19-67. $2Cu + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2CuO$; $CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$;

$CuCl_2 + 2KOH = Cu(OH)_2\downarrow + 2KCl$; $Cu(OH)_2 \overset{t^\circ}{=} CuO + H_2O$;

$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2\uparrow + 3H_2O$.

19-68. X_1 — $CuSO_4$, X_2 — $CuCl_2$, X_3 — $Cu(OH)_2$, X_4 — любой альдегид RCOH.

19-69. X_1 — Cu, X_2 — $CuBr_2$, X_3 — $Cu(OH)_2$.

19-70. X_1 — $Cu(NO_3)_2$, X_2 — $CuSO_4$.

19-71. $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$.

19-72. 1) $2CuCl + Cl_2 = 2CuCl_2$;

2) $CuCl + 3HNO_{3(конц)} = Cu(NO_3)_2 + NO_2\uparrow + HCl + H_2O$;

3) $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$;

4) $Cu + Cl_2 = CuCl_2$;

5) $4[Cu(NH_3)_2]Cl + 7O_2 = 4CuO + 4N_2 + 4HCl + 10H_2O$;

6) $[Cu(NH_3)_2]Cl + CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{t^\circ} CH_3{-}C{\equiv}C{-}Cu\downarrow + NH_4Cl + + NH_3\uparrow$;

7) $2C_3H_3Cu + H_2SO_{4(разб)} = 2C_3H_4\uparrow + CuSO_4 + Cu\downarrow$;

8) $CuSO_4 \overset{t^\circ}{=} CuO + SO_3\uparrow$;

9) $CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$;

10) $CuCl + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]Cl$;

11) $C_3H_3Cu + 3HNO_{3(конц)} = Cu(NO_3)_2 + CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3 + NO_2$;

12) $Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$.

19-73. а) X — Cu.

$Cu_2O + CO = 2Cu + CO_2$, $Cu + Cl_2 = CuCl_2$.

б) X — CuO.

$2Cu_2O + O_2 = 4CuO$, $CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$.

в) X — CuCl.

$Cu_2O + 2HCl = 2CuCl + H_2O$, $2CuCl + Cl_2 = 2CuCl_2$.

19-74. 1) $[Cu(NH_3)_2]OH + H_2S$; 2) $CuCl + H_2SO_{4(конц)}$;

3) $Cu_2O + Cu(NO_3)_2$; 4) $CuCl_2 + (NH_4)_2S$.

19-75. 62,5 мл.

19-76. Куприт.

19-77. 12,5 кг $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 27,5 кг H_2O.

19-78. 9,2% HNO_3, 9,2% $Cu(NO_3)_2$.

19-79. На 0,8%.

19-80. 2 : 3.

19-81. 10 г.

19-82. 5,28 г.

19-83. 15,3% $FeSO_4$, 4,0% $CuSO_4$.

19-84. 7,3% HCl, 25,2% HNO_3.

19-85. 3,1% H_2SO_4, 1,12% $CuSO_4$; 8 г Cu, 2г O_2.

19-86. а) 77 200 с или 21 ч 26 мин 40 с;

б) 23,3% H_2SO_4.

19-87. Для него характерно *только одно* состояние окисления (+2); не дает окрашенных соединений.

19-88. Цинк.

19-89. 87,5% выделения Cd; 0,07 моль $ZnCl_2$, 0,01 моль $CdCl_2$.

19-90. 24,1% $K_2[Zn(OH)_4]$.

19-91. 19,5 г Zn, 75 мл 25%-ного р-ра NaOH.

19-92. 4,4 мл раствора H_2SO_4.

19-93. 5,91% K_2SO_4, 6,69% $Cr_2(SO_4)_3$.

19-94. $Zn + Cl_2 = ZnCl_2$; $ZnCl_2 + 2NH_4OH = Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$;

$Zn(OH)_2 + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$.

19-95. 79,2 мг.

19-96. $2AgCl \xrightarrow{h\nu} 2Ag\downarrow + Cl_2$.

19-97. $2AgNO_3 + 2KOH = 2KNO_3 + Ag_2O\downarrow + H_2O$.

19-98. $AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$; см. 19-97.

19-99. Серебро растворяется в азотной кислоте:

$$3Ag + 4HNO_{3(разб)} = 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O.$$

Растворимые соли серебра реагируют со щелочами, при этом образуется неустойчивый гидроксид серебра (I), который распадается на оксид серебра (I) и воду:

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O\downarrow + 2KNO_3 + H_2O.$$

Оксид серебра (I) растворяется в уксусной кислоте:

$$Ag_2O + 2CH_3COOH = 2CH_3COOAg + H_2O.$$

Серебро вытесняется из своих растворимых солей металлами, стоящими левее него в ряду напряжений, например медью:

$$2CH_3COOAg + Cu = 2Ag + (CH_3COO)_2Cu.$$

19-100. 64% Cu, 36% Ag.

19-101. 112 мл Cl_2.

19-102. 64% Cu, 36% Ag.

19-103. 7,55% $AgNO_3$; 5,5% $Cu(NO_3)_2$.

19-104. Ag.

19-105. 28,1% HNO_3, 1,3% $NaNO_3$, 0,1% NaCl.

19-106. 1,3% $Cu(NO_3)_2$.

19-107. 0,99 г NaCl, 3,2 г KCl.

19-108. $[AgNO_3] = [Cu(NO_3)_2] = 0{,}125$ моль/л.

19-109. X — C_9H_4; Y — C_9Ag_4.

Глава 20

20-1. *Минералы* — это природные кристаллические материалы, образующие большинство горных пород земной коры. *Рудами* называются минералы, из которых экономически выгодно извлекать металлы. Термин *руда* применяется также и к неметаллическим горным породам, представляющим интерес для экономики.

20-2. Сильвинит KCl; известняк $CaCO_3$; боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$; пирит (колчедан) FeS_2; халькопирит $CuFeS_2$.

20-3. Магний (см. [Фримантл, т. 2, с. 106]); бром, иод (см. [Фримантл, т. 2, с. 67]).

20-4. 1,7 кг $MgCl_2$.

20-5. Нашатырный спирт используется в быту, аммиачная вода — как жидкое удобрение.

20-6. См. 12-20 и введение к данной главе.

20-7. Электролиз протекает по следующей схеме:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

(–) Катод	Анод (+)
$2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$	$2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$

$$2NaCl + 2H_2O = H_2\uparrow + 2NaOH + Cl_2\uparrow.$$

В этом процессе требуется предотвратить соприкосновение выделяющегося на аноде хлора с накапливающимся у катода раствором гидроксида натрия (получающийся в этом случае NaOH имеет давнее техническое название *«каустическая сода»*), так как эти вещества могут реагировать между собой:

$$3Cl_2 + 6NaOH = 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O.$$

Именно по этой причине анодное пространство обязательно отделяется от катодного полупроницаемой *диафрагмой* из асбеста (рис. 20.3). Диафрагма препятствует проникновению газа (молекул Cl_2) в катодное пространство, но не препятствует прохождению электрического тока и ионов.

20-8. 5760 кг NaOH.

20-9. Под землю по трубам нагнетают горячий сжатый воздух и перегретый пар. Расплавленная сера ($t_{пл}$ = 113 °С) вместе с водой под давлением выносится на поверхность, где она остывает и затвердевает. Полученная таким способом сера имеет чистоту 99,5% и пригодна для непосредственного использования.

20-10. На первой стадии получают SO_2, сжигая или серу, или сульфидные руды:

$$S + O_2 = SO_2,$$
$$2ZnS + 3O_2 = 2SO_2\uparrow + 2ZnO,$$
$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow.$$

На второй стадии получают ангидрид серной кислоты

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3;\ \Delta H^\circ = -192\ кДж/моль.$$

Эта реакция — *обратимая* и *экзотермическая*. Высокому выходу SO_3 способствуют низкие температуры и высокие давления; однако, так же как в случае синтеза аммиака (см. 20.1), при низких температурах сильно уменьшается скорость протекания реакции. Поэтому на практике процесс проводят при температуре 400—500 °С *и только в присутствии катализатора* (в *контакте* с V_2O_5 — отсюда название метода).

На третьей стадии осуществляется процесс

$$SO_{3(г)} + H_2O_{(ж)} = H_2SO_{4(водн)}.$$

20-11. Непосредственное поглощение SO_3 водой малоэффективно, поскольку пары воды над ее поверхностью образуют устойчивый туман из капелек серной кислоты. При растворении SO_3 в 98% концентрированной серной кислоте сначала образуется 100%-ная кислота, а затем *олеум* — раствор SO_3 в 100%-ной кислоте.

20-12. 75%.

20-13. $Ca_3(PO_4)_2 + 5C \overset{t^\circ}{=} 2P + 5CO + 3CaO$.

Кремнезем SiO_2 вводят для того, чтобы «связать» тугоплавкий оксид кальция в *легкоплавкий шлак*:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 2P + 5CO + CaSiO_3.$$

Такой процесс экономически гораздо более выгоден, так как требует существенно меньших энергетических затрат.

20-14. 1) $4NH_3 + 5O_2 \overset{t^\circ}{=} 4NO + 6H_2O$ — эта реакция идет только в присутствии платино-родиевого катализатора;

2) $2NO + O_2 = 2NO_2$ (реакция идет при комнатной температуре);

3) $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$ (реакция проводится в поглотительной башне).

20-15. $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$.

20-16. $Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$.

20-17. $Ca(OH)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

20-18. 1) $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$;

2) $H_2CO_3 + NH_3 = NH_4HCO_3$ ($NH_4^+ + HCO_3^-$);

3) $NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$;

4) $2NaHCO_3 \overset{t^\circ}{=} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$.

20-19. Поташ K_2CO_3 нельзя получить по методу Сольве, так как этот метод основан на малой растворимости кислой соли $NaHCO_3$ в насыщенном растворе, тогда как $KHCO_3$ (в отличие от $NaHCO_3$) хорошо растворим в таком растворе.

20-20. Плотность алмаза (3,5 г/см^3) больше плотности графита (2,2 г/см^3), поэтому, чтобы заметно сместить равновесие реакции (*) вправо, недостаточно только повышения температуры, но необходимо повысить давление в системе. В полном соответствии с принципом Ле Шателье увеличение давления способствует образованию алмаза, в связи с тем что он занимает меньший объем, чем графит. Для

практического осуществления реакции (*) потребовались колоссальные давления порядка десятков тысяч атмосфер.

20-21. Из доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$.

20-22. Al_2O_3 в криолите.

20-23. $3NaOH + Al(OH)_3 + 6HF = Na_3AlF_6 + 6H_2O$.

20-24. 9,8 кмоль (265 кг).

20-25. 65% Cr.

20-26. 173 кг Cu.

20-27. Медный.

20-28. 2610 кг.

20-29. 1) $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$; 2) $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$; 3) $FeO + CO = Fe + CO_2$; 4) $FeO + C = Fe + CO$.

20-30. $SiO_2 + 2CO = Si + 2CO_2$; $MnO + CO = Mn + CO_2$.

20-31. а) O_2, FeO; б) C, P, Mn, Si.

20-32. 1095 кг SiO_2, 270 кг $CaCO_3$, 435 кг Na_2CO_3.

20-33. а) CoO; б) MnO; в) Cr_2O_3.

20-34. $83\,SiO_2 \cdot CaO \cdot 8Na_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 19B_2O_3$.

20-35. 17,5 кг $Fe(CO)_5$.

20-36. 21,75 т раствора KI; 85,5 кг MnO_2.

Глава 21

21-1. CH.

21-2. C_3H_8.

21-3. C_5H_{10}.

21-4. CH_3CHO, C_3H_7COOH.

21-5. C_2H_5OH, CH_3OCH_3.

21-6. а) C_2H_6; б) HCOOH.

21-7. а) 13; б) 14; в) 14.

21-8. $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$.

21-9. $HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$.

21-10. Углерод имеет четную валентность.

21-11. C_6H_5Cl.

21-12. CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_2, C_2H_4; CH_3OH, H_2CO; CH_3NH_2.

21-13. Нет.

21-14. Пять гомологов.

21-15. а) Изомерия углеродного скелета; б) межклассовая изомерия; в) изомерия положения функциональной группы.

21-16. Бутен-2.
21-17. Два изомера, один гомолог.
21-18. Три изомера, два гомолога.
21-19. Три пары изомеров, две пары гомологов.
21-20. Три первичных, два вторичных, один третичный.
21-21. Этанол, 2-метилпропанол-1.
21-22. 2,3-Диметилоктан.
21-23. 2,3,4,5-Тетраметилгексан.
21-24. 2,3,4-Триметилгептен-1.
21-25. 2,3,4-Триметилпентен-1.
21-26. Метилпропилбензол, метилизопропилбензол.
21-27. *Трет*-бутилбензол.
21-28. Четыре спирта.
21-29. Три простых эфира.
21-30. $C_nH_{2n}O_3$ ($n \geqslant 2$).
21-31. C_nH_{2n-10}; $3n - 5$ связей.
21-32. Атом хлора.
21-33. OH.
21-34. Четыре спирта $C_4H_9CH_2OH$.
21-35. $CH_3CH{=}CHCH_2OH$.
21-36. 2-Хлорпропанол-1.
21-37. 3-Метилгексан.
21-38. Бутанол-2.
21-39. Пропандиол-1,2.
21-40. $O{=}CH{-}CH(CH_3){-}COOH$.
21-41. Шесть изомеров.
21-42. $CH_3CH(CH_3)CHO$, $CH_2{=}C(CH_3)CH_2OH$.
21-43. $C_6H_5CH(CH_3)CH_2OH$, $(CH_3)_2C(OH)C_6H_5$.
21-44. Шесть изомеров.
21-45. Шесть изомеров.
21-46. 10 изомеров.
21-47. Семь изомеров.
21-48. $HOCH_2CH(CH_3)CH_2OH$.
21-49. А — $CH_2{=}CHCH_2OH$, Б — CH_3CH_2CHO.
21-50. $CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH_2OH$.
21-51. $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO$.
21-52. $CH_3Cl \longrightarrow C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CCl_3 \longrightarrow C_6H_5COOH$.
21-53. $CH_3OH \longrightarrow HCHO \longrightarrow HCOOH \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$.

21-54. а) Окисление бутана, крекинг октана; б) присоединение воды и HCl к этилену.

21-55. C_2H_6.

21-56. X — $CH_3CH{=}CH_2$, Y — $CH_3CH(OH)CH_2OH$, Z — $CH_3CH(ONa)CH_2ONa$.

21-57. X — $CH_3CH_2CH_2OH$, Y — CH_3CH_2COOH, Z — CH_3CH_2COONa.

21-58. X — пропанол-1, Y — пропен, Z — полипропилен.

21-59. X — CH_3CH_2COOH, Y — $CH_3CH(Cl)COOH$, Z — $CH_3CH(NH_2)COOH$.

21-60. X — C_2H_4, Y — CH_2ClCH_2Cl, Z — C_2H_2.

21-61. X — C_2H_4, Y — C_2H_5Cl, Z — C_2H_5OH.

21-62. X — C_6H_6, Y — $C_6H_5CH_3$, Z — C_6H_5COOH.

21-63. X — циклогексан, Y — C_6H_6, Z — $C_6H_5CH_3$.

21-64. X — ацетон, Y — пропанол-2, Z — 2-хлорпропан.

21-65. X — гексан, Y — пропан, Z — 2-нитропропан.

21-66. $C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3CHO$.

21-67. $C_2H_4 \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH_3$.

21-68. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2COOH \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_3$.

21-69. $CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH_3$.

21-70. Циклогексан $\longrightarrow C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5COOH$.

Глава 22

22-1. Три изомера.

22-2. 2,2-Диметилпропан.

22-3. 3-Метилпентан; 2,5-диметил-3-этилгексан.

22-4. Пять изомеров.

22-5. 1 и 6, 2 и 4, 3 и 5.

22-6. $(2n + 2)$ связей C—H и $(n - 1)$ связей C—C.

22-7. 18; 14.

22-8. C_nH_{2n-2}.

22-9. C_3H_7 — 2 изомера, C_4H_9 — 4 изомера.

22-10. 8 структурных изомеров.

22-11. Два изомера.

22-12. Метилциклобутан; циклобутан.

22-13. C_5H_{12}; 83,3% C, 16,7% H.

22-14. Пропан.

22-15. C_7H_{16}.

22-16. 44 г/моль, пропан.

22-17. C_3H_8; 2 л.

22-18. C_6H_{14}.

22-19. Пять изомеров C_6H_{14}.

22-20. 2-Метилпропан.

22-21. 2,2-Диметилбутан.

22-22. а) Массовая доля углерода увеличивается; б) не изменяются.

22-23. $C_3H_6Cl_2$, четыре изомера.

22-24. 2,2-Диметилпропан.

22-25. CH_3Cl.

22-26. CH_4.

22-27. Число изомеров $C_nH_{2n+2} \leqslant n!$.

22-28. а) Из C_2H_4; б) из CH_3Cl; в) из C_2H_5COONa.

22-29. Из 2-метилбутадиена и 2-метилбутенов.

22-30. X — C_2H_5Br.

22-31. X — CH_3COOH, Y — CH_3COONa.

22-32. X — пропен, Y — 2-бромпропан.

22-33. $CH_3CH{=}CHCH_3 \longrightarrow CH_3CHBrCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CHBrCH_2CH_2Br \longrightarrow$ метилциклопропан.

22-34. Три реакции Вюрца, три реакции галогенирования и одна реакция изомеризации.

22-35. 10,4 г $Al(OH)_3$.

22-36. 2,83 л CH_4.

22-37. C_3H_8.

22-38. 40% CH_3COOK, 60% KOH.

22-39. а) Крекинг метана; б) крекинг октана; в) гидрирование циклопропана.

22-40. X — C_2H_2.

22-41. Исходное соединение — бутан, конечное — 2,2,3,3-тетраметилбутан.

22-42. а) $C_3H_8 + Br_2$; б) $C_2H_6 + HNO_3$; в) $C_2H_5COOK + KOH$; г) 1,3-дибромбутан + Mg.

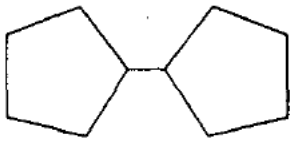
22-43. A — C_4H_{10}, B — CH_3COOH, C — $(CH_3COO)_2Mg$.

22-44. 2-Метилпропан.

22-45. Продукты: C_3H_8; C_3H_7Cl.

22-46. $C_nH_{2n} + (3n/2)O_2 = nCO_2 + nH_2O$.

22-47. Дициклопентил:



22-48. X — циклопропан.

22-49. 35 л O_2.

22-50. C_4H_6.

22-51. 56,2 л Cl_2.

22-52. 2,16 л.

22-53. 300 м^3 H_2.

22-54. $D_{возд} = 1{,}97$.

22-55. $C_8H_{18} \longrightarrow C_4H_8 + C_4H_{10}$.

22-56. 2,24 л C_2H_6, 4,48 л C_3H_8.

22-57. 5,4 г H_2O.

22-58. Четыре атома H.

22-59. 90% CH_4, 10% C_2H_6.

22-60. 242 л.

22-61. 3,20 л.

22-62. 30,5 г $Ba(OH)_2$.

22-63. Метилциклопропан.

22-64. C_3H_7COONa.

22-65. −17 и −15 кДж/моль; выход 46,7%.

Глава 23

23-1. C_nH_{2n}; циклоалканы.

23-2. 2-Этилбутен-1.

23-3. Пропен.

23-4. Шесть изомеров (включая *цис-транс*).

23-5. 3,3-Диметилбутен-1.

23-6. а) Все, кроме 3-го и 5-го; б) третье.

23-7. Бутен-2.

23-8. 10 структурных изомеров.

23-9. 1-Хлорпропен.

23-10. Четыре.

23-11. 11.

23-12. Пентадиен-1,3.

23-13. Гексатриен-1,3,5.

23-14. Два изомера.

23-15. Пять веществ (включая кумулированный диен и циклоалкены).

23-16. А — гексен-1, Б — этилен, В — любой алкен состава C_4H_8.

23-17. А — циклогексан, Б — пропен, В — циклопропан.

23-18. C_3H_6; 18 л CO_2.

23-19. C_5H_{10}.

23-20. C_6H_{12}, гексен-1.

23-21. Бутен-2.

23-22. Бутадиен-1,3.

23-23. $C_4H_5F_3$.

23-24. Из бромэтана, дибромэтана, этанола.

23-25. Бутанол-1 $\longrightarrow$ бутен-1.

23-26. Два изомера.

23-27. 2-Метилбутанол-2, 4-метилпентанол-1.

23-28. Бутен-1 $\longrightarrow$ 2-бромбутан $\longrightarrow$ бутен-2.

23-29. X — 2-бромбутан.

23-30. 1) X — этанол; 2) X — бутан.

23-31. А — C_2H_5OH, В — C_2H_4, С — C_2H_5Br.

23-32. Три.

23-33. 1. а) 2-Метилбутен-2; б) 2-метилбутен-2; в) 2,3-диметилбутен-2. 2. а) 1,1-диметилциклопропан; б) 3,3-диметилбутен-1.

23-34. 2-Бромпентан и 3-бромпентан.

23-35. 1) Бутен-1 + H_2O; 2) 1-хлорбутан + KOH; 3) 2-хлор-2-метилпропан + KOH.

23-36. 1,2-Дибромпропан.

23-37. 0,5 моль C_4H_9OH.

23-38. Реакции с бромной водой и раствором $KMnO_4$.

23-39. В обоих случаях образуется 2-хлорбутан.

23-40. Образуется $(CH_3)_2CCl—CHI—CH_3$.

23-41. Присоединение к α,β-непредельным карбоновым кислотам и к некоторым фторалкенам.

23-42. Образуется $CF_3—CH_2—CH_2Br$.

23-43. Полимер — $(—CH_2—C(CH_3)_2—)_n$.

23-44. А — C_2H_4, В — C_2H_6, С — C_2H_5Cl.

23-45. С — полиэтилен.

23-46. 2-Метилбутанол-2 и 3-метилбутанол-2.

23-47. а) Мягкое окисление; б) бромирование и гидролиз.

23-48. $n = 2$.

23-49. X — C_2H_5OH, Y — C_2H_2.

23-50. Этилен ⟶ этанол ⟶ бутадиен-1,3 ⟶ ⟶ $CH_3CHBrCHBrCH_3$.

23-51. а) $3CH_3CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow$
$\longrightarrow 3CH_3CH(OH)CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH$;

б) $CH_3CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow CH_3COOH + CO_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 4H_2O$.

23-52. Образуются $CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$ и
$CH_2Br{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_2Br$.

23-53. Образуется $CH_3{-}CHBr{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_3$.

23-54. A — 2-хлорпропан, B — пропанол-2, D — пропан.

23-55. A — $BrCH_2CH{=}CHCH_2Br$, B — $HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$, C — $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$, D — $HOOCCH_2CH_2COOH$.

23-56. 40 г Br_2.

23-57. 45 л воздуха.

23-58. 60 л O_2.

23-59. 90%.

23-60. 20 л C_2H_4.

23-61. 40% C_2H_4.

23-62. C_5H_8 с одной двойной связью, например циклопентен.

23-63. 25% C_2H_4, 75% C_3H_6.

23-64. C_2H_5OH.

23-65. 7,1% C_6H_{12}, 10,7% C_6H_{10}, 82,2% H_2.

23-66. 0,68 г пентадиена.

23-67. 50%.

23-68. 2,24 л C_3H_6.

23-69. 33,3% C_3H_6, 66,7% H_2.

23-70. C_5H_{10} (шесть изомеров).

23-71. $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_3$.

23-72. 4 изомера C_3H_5Cl; 1485 мл раствора $AgNO_3$.

23-73. C_2H_4, C_4H_8.

23-74. Этилен.

23-75. C_6H_{10} — любой циклоалкен.

Глава 24

24-1. C_nH_{2n-2}; диены и циклоалкены.

24-2. Три изомера.

24-3. 3-Метилпентин-1.

24-4. Пять изомеров.

24-5. Второе и четвертое.

24-6. а) Второе и третье; б) четвертое.

24-7. C_2H_2.

24-8. Пентин-1.

24-9. 88,88% C, 11,12% H; два изомера.

24-10. 3-Метилбутин-1.

24-11. C_nH_{2n-14}, $3n - 7$ связей.

24-12. X — $C_nH_{2n}Br_2$.

24-13. Бутин-1.

24-14. X — $HC{\equiv}CNa$.

24-15. X — $NaC{\equiv}CNa$.

24-16. X — $CH_3CH_2CCl_2CH_3$.

24-17. Четыре изомера.

24-18. а) $CH_3CH_2C{\equiv}CCu + HBr$; б) $CH_3CH_2CBr_2CH_3 + KOH$; в) $KC{\equiv}CNa + CH_3I$.

24-19. 16 г CaC_2.

24-20. C_6H_{10}.

24-21. Пентен-2.

24-22. 1,2-Дихлорпропан; пропин.

24-23. A — CH_4, B — C_2H_2, C — C_6H_6.

24-24. A — CaC_2, B — C_2H_2, C — $C_2H_2Cl_4$.

24-25. $C_2H_2 \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow CH_3COONa \longrightarrow CH_4$

24-26. а) $+ H_2$; $+ Cl_2$; б) $+ 2HCl$.

24-27. Три стадии.

24-28. Продукты: ацетальдегид и метилэтилкетон.

24-29. 1,3,5- и 1,2,4-триметилбензолы.

24-30. Реакция с Ag_2O.

24-31. Реакция с Ag_2O.

24-32. Гидратация + реакция «серебряного зеркала».

24-33. Реакции с Ag_2O и бромной водой.

24-34. Реакции с Ag_2O и бромной водой.

24-35. 1) $+H_2O$; $+H_2$; 2) $+H_2$; $+H_2O$.

24-36. X — $HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$.

24-37. $CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow CH_3CCl_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2$.

24-38. $C_4H_{10}O$ — бутанол-2.

24-39. X — CH_4, Y — C_2H_2.

24-40. B — C_2Cu_2.

24-41. A — пропанол-2, B — пропен, D — CH_3CHO.

24-42. A — $CH_3CCl_2CH_3$, B — $CH_3C{\equiv}CNa$, E — бутанол-2.

24-43. Исходное вещество — $CH_3CH_2C{\equiv}CNa$, конечное — $CH_3CH_2COONH_3CH_3$ (метиламмониевая соль пропионовой кислоты).

24-44. CH_3CHCl_2.

24-45. 25 г CaC_2.

24-46. 112 л воздуха.

24-47. C_4H_6.

24-48. 86 г C_2H_2.

24-49. 20,3 г HCl.

24-50. 50,4% 2-хлорпропена, 49,6% 2,2-дихлорпропана.

24-51. 400 мл Br_2.

24-52. 16% C_2H_2, 84% C_2H_6.

24-53. 75% C_3H_6, 25% C_2H_2.

24-54. В 2 раза.

24-55. 25% C_2H_6, 50% C_3H_6, 25% C_2H_2.

24-56. 20% C_2H_6, 20% C_2H_4, 60% C_2H_2.

24-57. 0,19 моль Br_2; 33,3% C_2H_6, 33,3% C_2H_4, 33,3% C_2H_2.

24-58. 4,82 л $< V(O_2) <$ 5,49 л.

24-59. C_9H_8, $C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}CH_3$.

24-60. $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$.

24-61. Метилбутен и метилбутин.

24-62. X — C_9H_4, Y — C_9Na_4.

24-63. 40% CH_3CH_3, 20% $CH_3CH{=}CH_2$, 40% $CH_3CH_2C{\equiv}CH$.

Глава 25

25-1. C_nH_{2n-6}; $C_6H_5{-}C_4H_9$.

25-2. Гексадиин-1,4; 3-метилпентадиин-1,4.

25-3. 1,2- и 1,3-Диметилбензолы.

25-4. а) Три; б) три; в) один.

25-5. Второе вещество.

25-6. Восемь изомеров.

25-7. Три изомера.

25-8. Шесть изомеров.

25-9. $(CH_3)_3C—C_6H_4—CH_2CH(CH_3)_2$.

25-10. Циклогексан и гексан.

25-11. Из бензола, гептана и метилциклогексана.

25-12. Реакции с этиленом и хлорэтаном.

25-13. X — гексан.

25-14. X — ацетилен.

25-15. Октан.

25-16. а) Толуол; б) толуол; в) этилбензол или 1,2-диметилбензол.

25-17. 1,2,4- и 1,3,5-Триметилбензолы.

25-18. Бензол, толуол, три диметилбензола и два триметилбензола.

25-19. а) Октан; б) $C_6H_6 + CH_3Br$; в) пропин.

25-20. Гексан.

25-21. Метилциклогексан; 72,4%.

25-22. В молекуле бензола нет двойных связей.

25-23. а) Реакция нитрования; б) реакция присоединения хлора.

25-24. Дегидроциклизация и гидрирование.

25-25. Тримеризация и присоединение хлора.

25-26. Реакциями замещения в боковой цепи и реакциями окисления боковой цепи.

25-27. A — C_6H_6, B — $C_6H_6Cl_6$, C — C_6H_5Cl, D — HCl.

25-28. A — гептан, B — толуол, C — 2,4,6-тринитротолуол.

25-29. Этилбензол, бензойная кислота.

25-30. а) $C_6H_5CH_2Cl$; б) 2-хлортолуол.

25-31. X — толуол.

25-32. X — толуол, Y — $C_6H_5CH_2Cl$.

25-33. $C_6H_5C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_4(NO_2)COOH$.

25-34. $C_6H_4(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(COOH)_2 \longrightarrow C_6H_4(CO)_2O$ (ангидрид фталевой кислоты).

25-35. 1,3,5-триметилбензол.

25-36. Толуол.

25-37. Стирол (винилбензол).

25-38. $C_6H_5CHO < C_6H_5C_2H_5 < C_6H_5OH$.

25-39. $C_6H_5CH_3 > C_6H_5Cl > C_6H_5NO_2$.

25-40. а) $C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 = C_6H_5COOK + 2MnO_2\downarrow + KOH + H_2O$;

б) $5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 = 5C_6H_5COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O$.

25-41. Два моно- и одно динитропроизводное.

25-42. Нитрование и окисление.

25-43. а) Изопропилбензол;

б) $C_6H_5—C(CH_3)_3$; в) $C_6H_5—CH(CH_3)C_2H_5$.

25-44. Реакции с бромной водой и перманганатом калия.

25-45. Реакции с бромной водой и бромом на свету.

25-46. а) Алкилирование этиленом; б) дегидрирование этилбензола; в) хлорирование и нитрование; г) нитрование и хлорирование.

25-47. $C_6H_4(C_2H_5)C{\equiv}CH$.

25-48. 1) Толуол + Cl_2; 2) толуол + Br_2; 3) толуол + HNO_3; 4) толуол + $KMnO_4$; 5) $C_6H_4(CH_3)_2 + KMnO_4 + H_2SO_4$.

25-49. X — NO_2, Y — NH_2.

25-50. X — CHO, Y — COOH.

25-51. X — Br, Y — OH.

25-52. A — $C_6H_5CH_3$, B — $C_6H_5CH_2Cl$, C — $C_6H_5CH_2OH$, D — C_6H_5COOH.

25-53. A — $C_6H_5C_2H_5$, B — $C_6H_5CHClCH_3$, C — $C_6H_5CH{=}CH_2$, D — $C_6H_5CH(OH)CH_2OH$.

25-54. A — $C_6H_5C_2H_5$, Б — $C_6H_5CHBrCH_3$, B — $C_6H_5CH(OH)CH_3$, Г — $C_6H_5CH{=}CH_2$, Д — C_6H_5COOH, E — BrC_6H_4COOH.

25-55. A — $C_6H_5CH(CH_3)_2$, Б — $C_6H_5CBr(CH_3)_2$, B — $C_6H_5C(CH_3){=}CH_2$, Г — $BrC_6H_4CH(CH_3)_2$, Д — BrC_6H_4COOH.

25-56. X_1 — 4-нитротолуол, X_2 — 2-бром-4-нитротолуол.

25-57. X_1 — бензойная кислота, X_2 — 3-нитробензойная кислота.

25-58. $C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5COOK \longrightarrow C_6H_4(NO_2)COOH \longrightarrow C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2$.

25-59. 50%.

25-60. 26,8 г MnO_2.

25-61. 1,95 г C_6H_6; 3,93 г C_6H_5Br.

25-62. C_9H_{12}.

25-63. 1-Метил-2-этилбензол.

25-64. 50,6% C_6H_{12}, 49,4% C_6H_{10}.

25-65. 8,34% C_6H_{12}, 66,7% превращения C_6H_6.

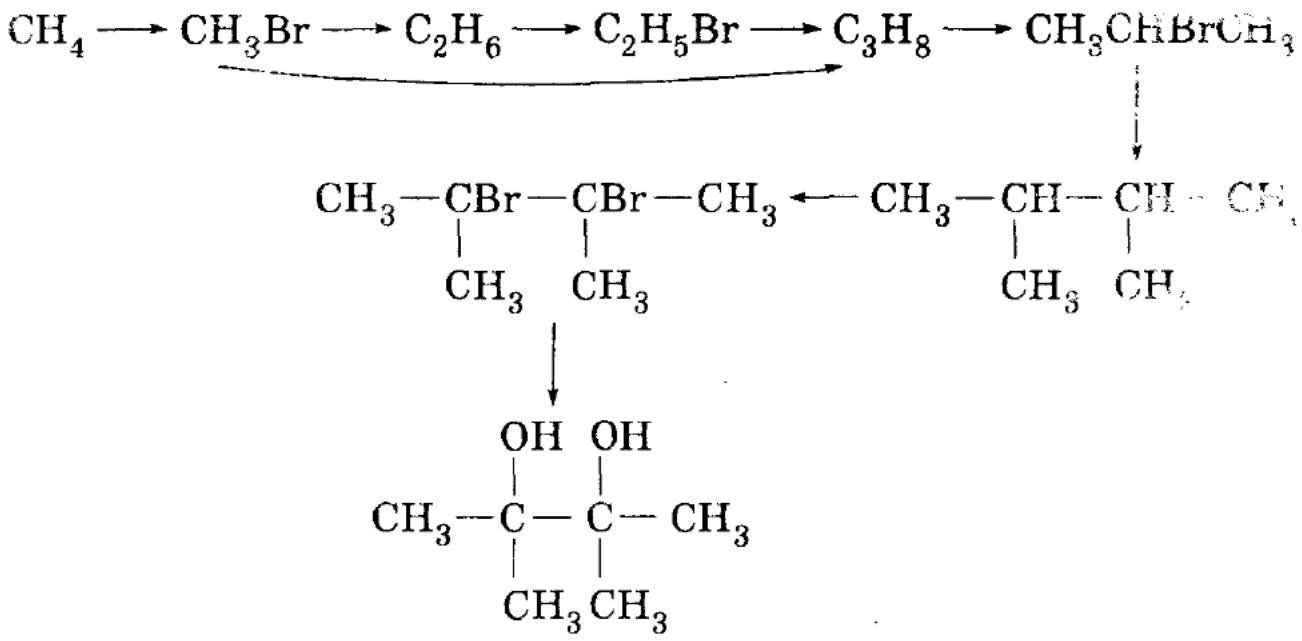
25-66. 32,0% циклогексана, 34,4% циклогексена, 33,6% бензола.

25-67. 60% бензола, 20% циклогексана, 20% циклогексена.
25-68. 60,8% циклогексана, 39,2% циклогексена.
25-69. C_9H_{10}.
25-70. 12,0 г 4-этилтолуола, 24,0 г изопропилбензола.

Глава 26

26-1. $C_nH_{2n+2}O$ и $C_nH_{2n+2}O_2$.
26-2. Два.
26-3. Пять.
26-4. Бутанол-1 и 2-метилпропанол-1.
26-5. Три изомера.
26-6. Шесть изомеров.
26-7. $(CH_3)_2CH—C(CH_3)_2—OH$.
26-8. 2-Метилбутанол-2.
26-9. *Орто-*, *мета-* и *пара*-крезолы.
26-10. Пять изомеров.
26-11. а) Три; б) три; в) три; г) один.
26-12. Шесть изомеров.
26-13. Два у этиленгликоля и четыре у глицерина.
26-14. 2-Метилпропандиол-1,2.
26-15. $C_8H_{10}O$.
26-16. $C_4H_7(OH)_3$.
26-17. 1) Через этилен; 2) через хлорэтан.
26-18. Бутанол-2 и 2-метилпропанол-2.
26-19. а) Этанол; б) метанол.
26-20. Дегидратация + гидратация.
26-21. $3C_nH_{2n} + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3C_nH_{2n}(OH)_2 + 2MnO_2 + 2KOH$.
26-22. Исходные вещества: этилен; ацетальдегид; хлорэтан; этилацетат; этилат натрия.
26-23. Исходные вещества: бутен-1, бутанон, 2-хлорбутан.
26-24. Исходные вещества: хлорбензол, изопропилбензол, фенолят натрия.
26-25. 1) $CH_2O + CH_3MgBr \longrightarrow CH_3CH_2OH$; 2) $CH_3CHO + CH_3MgBr \longrightarrow (CH_3)_2CHOH$; 3) $(CH_3)_2CO + CH_3MgBr \longrightarrow (CH_3)_3COH$.
26-26. 1) $CH_3CH_2CHO + H_2$; 2) $CH_3CH_2CH_2Cl + NaOH$; 3) $CH_3CH_2CH_2ONa + H_2O$; 4) глицерат натрия + CH_3COOH; 5) изопропилбензол + O_2.

26-27.



26-28. $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_5OH$.

26-29. RCH_2OH.

26-30. Реакция с $Cu(OH)_2$.

26-31. Реакции с NaOH, HCl, бромной водой.

26-32. $C_nH_{2n+1}OH \longrightarrow$ а) $C_nH_{2n+1}Br$; б) $C_nH_{2n+1}ONa$; в) C_nH_{2n}, г) $C_nH_{2n}O$; д) $C_nH_{2n}O_2$ или $C_nH_{2n}O$.

26-33. Реакция с NaOH.

26-34. Реакция с бромной водой.

26-35. $CH_3OH < C_6H_5OH < H_2SO_3$.

26-36. X — 4-метилфенол.

26-37. Реакции с $NaHCO_3$ и бромной водой.

26-38. Агрегатное состояние и растворимость в воде.

26-39. Реакции с Na и водным раствором NaOH.

26-40. Два алкена и три простых эфира.

26-41. Бутанол-2.

26-42. $CH_3CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)_2O$.

26-43. A — $(CH_3)_2CHBr$, B — $(CH_3)_2CHOH$, C — $(CH_3)_2CO$, D — CH_3COOH.

26-44. X — $(CH_3)_2CHBr$.

26-45. X — $CH_3CH{=}CH_2$, Y — $C_6H_5CH(CH_3)_2$.

26-46. а) $CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CHBrCH_3$;

б) $CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow (CH_3)_2CO$;

в) $CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CHClCH_2Cl \longrightarrow CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_3(CH_3)_3$.

26-47. а) $C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O$; б) $CH_3ONa + C_2H_5I$; в) $C_6H_5OCOCH_3 + NaOH$.

26-48. $C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$.

26-49. A — C_6H_5OK, B — CO_2, C — C_6H_5OH.

26-50. A — C_6H_5OK, B — C_6H_5OH, C — 2,4,6-трибромфенол.

26-51. Продукты: а) $CH_3C_6H_4ONa$; б) $CH_3C_6H_4ONa$; в) 2,6-дибром-4-метилфенол; г) 2-нитро-4-метилфенол; е) $CH_3C_6H_4OCOCH_3$.

26-52. Исходное вещество — бутандиол-1,2, конечное — бутанол-2.

26-53. Исходное вещество — пентанол-1, конечное — диацетат пентандиола-1,2.

26-54. Исходное вещество — 4-метилфенол, конечное — простой эфир метанола и 2,6-дибром-4-метилфенола.

26-55. 14,4 г $CH_3{-}O{-}CH_3$.

26-56. 40,5%.

26-57. 304 г C_6H_5OH.

26-58. C_3H_7OH.

26-59. 0,225 моль C_4H_9OH.

26-60. C_2H_5OH.

26-61. 6,0 г $CH_3CH_2CH_2OH$.

26-62. C_4H_9OH. Два изомера способны окисляться до кислот.

26-63. C_4H_9OH.

26-64. $CH_3CH_2CH_2OH$.

26-65. 12 г $CH_3CH_2CH_2OH$.

26-66. $(CH_3)_3COH$.

26-67. 4,7 г C_6H_5OH, 3,0 г CH_3COOH.

26-68. C_8H_{10} — четыре изомера.

26-69. Бутен-2.

26-70. 27,7% C_2H_5OH, 72,3% C_3H_7OH.

26-71. 7,79 г CH_3COCl.

26-72. 5,9 л H_2.

26-73. C_4H_9OH.

26-74. CH_3OH, C_2H_5OH.

26-75. а) 0,1 моль (3,2 г) CH_3OH, 0,2 моль (12,0 г) $CH_3CH_2CH_2OH$; б) 0,2 моль (6,4 г) CH_3OH, 0,1 моль (8,8 г) любого из трех вторичных спиртов формулы $C_5H_{11}OH$.

26-76. 0,92 л паров этанола.

26-77. 61,7% $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$, 38,3% $CH_3{-}C_6H_4{-}OH$ (*мета*-изомер).

26-78. Выход 2,4,6-тринитрофенола — 40%

Глава 27

27-1. C_2H_5CHO.

27-2. $C_nH_{2n}O$. Циклические спирты.

27-3. а) В альдегидах двойная связь смещена к кислороду. б) В спиртах связь углерод-кислород — одинарная.

27-4. Первое и четвертое — шестое соединения.

27-5. Три соединения.

27-6. 2-Метилпропаналь.

27-7. а) Ацетальдегид; б) любой другой альдегид.

27-8. Диизопропилкетон.

27-9. 1) $C_2H_4 + O_2 \longrightarrow CH_3CHO$; 2) $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3CHO$; 3) $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO$.

27-10. 1) $CH_3C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3$; 2) $CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow \longrightarrow CH_3CCl_2CH_3 \longrightarrow CH_3COCH_3$.

27-11. Пропаналь, ацетон, пропандиолы-1,2 и -1,3.

27-12. X — бутанол-2.

27-13. 1) X — пропанол-2; 2) X — пропин.

27-14. 1,1-Дихлорбутан.

27-15. X — $CH_3CH_2CHCl_2$, Y — $CH_3C{\equiv}CH$.

27-16. а) $C_2H_2 + H_2O$; б) $C_2H_5OH + CuO$; в) $CH_3CHCl_2 + KOH$.

27-17. A — $CH_3CH{=}CH_2$, B — $CH_3C{\equiv}CH$, D — $CH_3CH(OH)CH_3$.

27-18. $CH_3OH \longrightarrow H_2CO \longrightarrow HCOOH \longrightarrow CO$.

27-19. 11,36 кг CaC_2.

27-20. 90 г метилэтилкетона.

27-21. 61,5 г 1-бромпропана.

27-22. Реакции восстановления и «серебряного зеркала».

27-23. Реакции с H_2, HCN, $NaHSO_3$, ROH.

27-24. Реакция «серебряного зеркала».

27-25. Метилэтилкетон.

27-26. $H_2CO + NaHSO_3 \longrightarrow HOCH_2—SO_3Na$.

27-27. $CCl_3CHO + H_2O \longrightarrow CCl_3CH(OH)_2$.

27-28. $CCl_3—CHO > CH_3—CHO > CH_3—CO—CH_3$.

27-29. Во всех трех реакциях группа —CO— превращается в группу $—CCl_2—$.

27-30. а) $CH_3CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH = CH_3COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$ или $CH_3CHO + Ag_2O = CH_3COOH + 2Ag\downarrow$;

б) $H_2CO + 4[Ag(NH_3)_2]OH = (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$ или $H_2CO + 2Ag_2O = CO_2 + 4Ag\downarrow + H_2O$.

27-31. A — C_2H_4, B — CH_3CHO, C — C_2H_5OH, D — CH_3COOH.

27-32. A — CH_3CHO, B — CH_3COOH, C — CH_3COOCH_3.

27-33. Диэтилкетон.

27-34. $CH_2=CH—CH=O$.

27-35. Реакции с Ag_2O и с бромной водой.

27-36. С Ag_2O ацетальдегид дает черный осадок Ag, а пропин — белый осадок $CH_3C\equiv CAg$.

27-37. $KMnO_4$.

27-38. Алкен ⟶ спирт ⟶ альдегид ⟶ кислота. Такая схема возможна только при $n = 2$.

27-39. $CH_2O + (CH_3)_2CH—MgBr$.

27-40. Д — $CH_3COOC_2H_5$.

27-41. C — $C_2H_5CH_2OH$, F — CH_3CH_2COOH, H — $CH_3CH(NH_2)COONH_4$.

27-42. а) $CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow CH_3COONa \longrightarrow CH_4$;

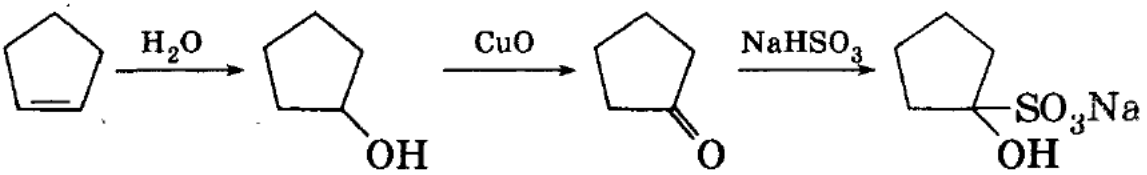
б) $CH_3CHO \longrightarrow C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5$;

в) $CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2Br \longrightarrow C_4H_{10}$;

г) $CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHCl_2 \longrightarrow C_2H_2$.

27-43. $(CH_3)_2CO \longrightarrow CH_3CCl_2CH_3 \longrightarrow CH_3C\equiv CH \longrightarrow$ мезитилен.

27-44.



27-45. 88%.

27-46. 60,3% CH_3CHO, 39,7% C_2H_5CHO.

27-47. 50,6% HCHO, 49,4% CH_3CHO.

27-48. $CH_3—CH=O$.

27-49. 51,2% CH_3OH.

27-50. 60%.

27-51. Формальдегид.

27-52. Бензойный альдегид.

27-53. 5,1 г $C_5H_{11}CH_2OH$, 10 г $C_5H_{11}CHO$, 17,4 г $C_5H_{11}COOH$

27-54. 25% H_2CO, 50% $HCOOH$, 25% CH_3COOH.

Глава 28

28-1 $C_nH_{2n}O_2$.

28-2. Два изомера.

28-3. Уксусная.

28-4. CCl_3COOH.

28-5. $C_6H_5CH_2CH_2COOH$.

28-6. Этилацетат, 3-гидроксибутаналь, 2-метилпропановая кислота.

28-7. 2-Метилбутановая кислота.

28-8. Четыре изомера.

28-9. Четыре изомера.

28-10. $HOOC—CH=CH—COOH$; $C_nH_{2n-4}O_4$.

28-11. C_4H_9COOH.

28-12. Окисление бутана, этанола, ацетальдегида.

28-13. X — CH_3CHO.

28-14. X — C_2H_5OH или C_4H_{10}.

28-15. а) 2-Метилпропанол-1; б) 2,3-диметилбутанол-1.

28-16. Уксусную и пропионовую.

28-17. а) $5C_2H_5CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = \ldots$; б) $C_2H_5CHO + 2Cu(OH)_2 = \ldots$; в) $C_2H_5CCl_3 + 2H_2O = \ldots$; г) $C_2H_5COOCH_3 + H_2O = \ldots$; д) $(C_2H_5CO)_2O + H_2O = \ldots$

28-18. $CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow CH_3CCl_2CH_3 \longrightarrow CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3COOH$.

28-19. а) $C_4H_{10} + O_2$; б) $C_2H_5COCl + H_2O$; в) $(C_2H_5CO)_2O + H_2O$; г) $C_2H_5COONH_4 + HCl$.

28-20. $C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_5CN \longrightarrow C_2H_5COOH$.

28-21. X — $HOCH_2CH_2COOH$.

28-22. X_1 — CH_3CHO, X_2 — $CH_3CH(OH)CN$.

28-23. X_1 — $CCl_3CH_2CH_2Cl$, X_2 — $KOOCCH_2CH_2OH$.

28-24. X_1 — $CH_3CHClCOOH$, X_2 — $CH_2=CHCOOH$.

28-25. 160 мл CH_3COOH.

28-26. 5,6 $м^3$ бутана.

28-27. 5,8% K_2SO_4, 13,1% $Cr_2(SO_4)_3$.

28-28. 10,6 г этилбензола.

28-29. 56,2 кг.

28-30. CH_3COOH.

28-31. $C_6H_5OH < H_2CO_3 < CH_3COOH < CH_2ClCOOH$.

28-32. а) $CH_3COOH < HCOOH$; б) $ClCH_2COOH < Cl_2CHCOOH < CCl_3COOH$; в) $CH_3COOH < BrCH_2COOH < ClCH_2COOH$.

28-33. + Ag_2O.

28-34. а) + $NaHCO_3$; б) + $AgNO_3$.

28-35. Четыре реакции.

28-36. $CH_2{=}CH{-}COOH$.

28-37. A — C_4H_{10}, B — CH_3COOH, C — CH_3COONa, D — CO_2.

28-38. A — $C_{17}H_{35}COONa$ (мыло), B — $C_{17}H_{35}COOH$, C — $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$.

28-39. Реакции с $NaHCO_3$ и $AgNO_3$.

28-40. A — $CH_2{=}CH{-}COOH$.

28-41. A — любая из трех гидроксибензойных кислот.

28-42. A — $HOOCCH{=}CHCOOH$.

28-43. Г — C_6H_5COOK.

28-44. C — $CH_3CHBrCH_3$, E — $CH_3CH(CH_3)COOH$, G — $CH_3CCl(CH_3)COOH$.

28-45. C — $(CH_3)_2CHCH_2OH$, E — $(CH_3)_2CHCOCl$, H — $(CH_3)_2CHCOOCH_3$.

28-46. A — C_2H_2, B — $CH_3CH(OH)CN$, E — CH_2BrCH_2COOH.

28-47. Первое вещество — $CH_3CH_2CH_2OH$, последнее — $CH_3CH_2COOC_3H_7$.

28-48. Первое вещество — CH_3CH_2COOH, последнее — $HOCH_2CH_2COOH$.

28-49. Первое вещество — $C_6H_5CH{=}CHCH_2CH_3$, последнее — $CH_3CH_2COOCH_2C_6H_5$.

28-50. Первое вещество — $C_4H_7CH{=}CHCH_2CH_3$, последнее — $CH_3CH(NH_2)COONH_4$.

28-51. Первое вещество — циклопентанол, последнее — $H_5C_2OOC(CH_2)_3COOC_2H_5$.

28-52. 9% CH_3COOH.

28-53. 19,7 мл раствора KOH.

28-54. 5,68 г $C_{17}H_{35}COOH$.

28-55. Не будет.

28-56. $\nu(HCOOH) : \nu(CH_3COOH) = 7 : 9$.

28-57. 0,46% HCOOH.

28-58. 55 г C_3H_7COONa; C_3H_8.

28-59. $C_{17}H_{33}COOH$.

28-60. C_2H_5COOH, $CH_3CH_2CH_2OH$.

28-61. 12% CH_3COOH, 8,05% HCOOH.

28-62. 83,3% C_2H_5OH, 16,7% HCOOH.

28-63. 18,8% C_6H_5OH, 4,50% CH_3COOH.

28-64. 45,1% CH_3COOH, 37,6% CH_3CHO, 17,3% C_2H_5OH.

28-65. 19,8% C_2H_5COOH, 80,2% C_3H_7OH.

28-66. 53,5% C_2H_5OH, 46,5% CH_3COOH; выход 80%.

28-67. $[H^+]_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[H^+]_2 = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $K(\text{мол})/K(\text{укс}) = 11$.

28-68. $2C_4H_9COONa + 2H_2O = C_8H_{18} + 2CO_2\uparrow + 2NaOH + H_2\uparrow$.

28-69. Два изомера.

28-70. $RCOOH + R'OH = RCOOR' + H_2O$.

28-71. Спирт с кислотой или с хлорангидридом кислоты.

28-72. $CH_2ClCOOC_2H_5 + H_2O = CH_2ClCOOH + C_2H_5OH$.

28-73. $HCOOCH_3$.

28-74. $C_2H_5COOCH_3$.

28-75. 1) + NaOH; 2) + CuO.

28-76. A — C_2H_5COOH, B — C_2H_5COCl, A — C_2H_5COONa.

28-77. $CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2COOH \longrightarrow$
$\longrightarrow CH_3CH_2COOCH(CH_3)_2$.
$CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH(CH_3)OH$.

28-78. $CH_3COOCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH \longrightarrow$
$\longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_3 \longrightarrow CH_3COOCH(CH_3)_2$.

28-79. A — $CH_3COOC_2H_5$, B — CH_3COOH, C — $CH_2ClCOOH$.

28-80. A — CH_3COONa, B — CH_3COOH, C — $CH_3COOC_2H_5$.

28-81. Сложный эфир бензойной кислоты и пропандиола-1,2.

28-82. 31 мл раствора KOH.

28-83. 0,4 моль $HCOOCH_3$.

28-84. $C_2H_5COOC_2H_5$.

28-85. $C_2H_5COOCH(CH_3)_2$.

28-86. $C_{17}H_{35}COOC_{28}H_{57}$.

28-87. 15% $HCOOCH_3$, 85% CH_3COOCH_3.

28-88. 29,6% $HCOOC_2H_5$, 70,4% $CH_3COOC_2H_5$; 1,12 л NH_3.

28-89. 61,86% $HCOOCH_3$, 38,14% CH_3COOCH_3; 1,12 л CO_2.

28-90. 40% HCOOH, 40% CH_3COOCH_3, 20% H_2CO.

28-91. Жидкие жиры содержат остатки непредельных кислот.

28-92. $C_{55}H_{102}O_6$.

28-93. $C_3H_5(OCOC_{17}H_{35})_3 + 3KOH \longrightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3C_{17}H_{35}COOK$.

28-94. A — олеиновая кислота, B — глицерин, C — триолеат глицерина.

28-95. A — тристеарат глицерина, B — стеарат калия, C — стеариновая кислота.

28-96. Два остатка олеиновой кислоты и один остаток стеариновой кислоты.

28-97. Два остатка линолевой кислоты ($C_{17}H_{31}COOH$) и один остаток олеиновой кислоты.

28-98. 34,5 г глицерина.

28-99. Триолеат глицерина.

28-100. Тристеарат глицерина.

28-101. Два остатка пальмитиновой кислоты, один остаток масляной кислоты.

28-102. Три остатка линолевой кислоты ($C_{17}H_{31}COOH$).

28-103. Два остатка линолевой кислоты, один остаток $C_{15}H_{29}COOH$.

28-104. По одному остатку стеариновой, пальмитиновой и масляной кислот.

Глава 29

29-1. Два изомера.

29-2. Четыре изомера.

29-3. C_2H_7N — два изомера.

29-4. $C_nH_{2n+3}N$.

29-5. Три изомера.

29-6. Четыре изомера.

29-7. Второе и третье соединения.

29-8. Второе, третье и пятое соединения.

29-9. $C_2H_5NO_2$.

29-10. $C_6H_5NH_2$.

29-11. а) 2-Аминобутан; б) 4-аминотолуол; в) *трет*-бутиламин.

29-12. а) 2-Нитропропан; б) 4-нитротолуол; в) нитроэтан.

29-13. Реакция с аммиаком.

29-14. $CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH(Cl)CH_3 \longrightarrow CH_3CH(NH_2)CH_3$.

29-15. 1) $CH_3NO_2 + H_2$; 2) $CH_3NH_3Cl + KOH$.

29-16. A — $C_6H_5NO_2$, B — $C_6H_5NH_2$, C — $C_6H_5NH_3Cl$.

29-17. A — $C_6H_5NH_3Cl$, B — $C_6H_5NH_2$, C — $C_6H_2Br_3NH_2$.

29-18. A — CH_3NH_3Cl, B — CH_3NH_2, C — CO_2.

29-19. 66%.

29-20. 56%.

29-21. 76,6%.

29-22. Анилин < аммиак < метиламин < диметиламин.

29-23. Конечное соединение — $[C_2H_5NH_3]NO_3$.

29-24. По реакции сгорания.

29-25. В первом случае образуется NO_2, во втором — N_2.

29-26. По агрегатному состоянию и растворимости в воде.

29-27. Реакции с $NaHCO_3$ и бромной водой.

29-28. Красный (кислая среда), синий (щелочная), фиолетовый (нейтральная).

29-29. Метиламин поглотить кислотой, CO_2 — известковой водой.

29-30. Метиламин — лакмус, ацетальдегид — Ag_2O, анилин — бромная вода.

29-31. Продукты реакций: а) $[CH_3NH_3]HSO_4$; б) $CH_3OH + N_2 + H_2O$; в) $Fe(OH)_2 + CH_3NH_3Cl$; г) $CO_2 + N_2 + H_2O$; д) $(CH_3)_2NH + HBr$.

29-32. Г — анилин.

29-33. Г — натриевая соль 3-аминобензойной кислоты.

29-34. а) $CH_3NH_3Cl + AgNO_3$; б) $CH_3NH_2 + HNO_2$; в) $CH_3NH_2 + H_2O + FeSO_4$.

29-35. Реагенты: HNO_3, H_2, HCl, $AgNO_3$, NaOH.

29-36. $C_7H_{10}N_2O_3$ — $CH_3{-}C_6H_4{-}NH_3NO_3$ (*пара*-изомер).

29-37. $C_7H_8N_2O_4$ — $O_2N{-}C_6H_4{-}COONH_4$ (*мета*-изомер).

29-38. 4-Этилнитробензол.

29-39. 6,75 г $(CH_3)_2NH$.

29-40. 11,2 л N_2.

29-41. 9,6 г $C_6H_2Br_3NH_2$.

29-42. 44,7% CH_3NH_2.

29-43. 65,2% $C_2H_5NH_2$, 34,8% CH_4.

29-44. 6,6 л.

29-45. 9,95 л HCl.

29-46. 20,9% $C_2H_5NH_2$.

29-47. 30% C_3H_8, 70% CH_3NH_2; 49,2 г O_2.

29-48. 37,2% $C_6H_5NH_2$, 5,6% C_6H_5OH, 57,2% C_6H_6.

29-49. 50% C_6H_6, 30% $C_6H_5NH_2$, 20% C_6H_5OH.

29-50. 76,2%.

29-51. 30,8% $C_6H_5NH_2$, 31,7% C_6H_5OH, 37,5% $C_6H_5CH_3$.

29-52. 77,5% $C_6H_5NH_2$, 15,7% C_6H_5OH, 6,8% C_6H_6.

29-53. $C_6H_5CH_3$.

29-54. 0,112 л; 91,2% CH_3NH_2, 8,8% H_2.

29-55. 57,1% CO_2, 42,9% CH_3NH_2.

29-56. 40% N_2, 40% CH_3NH_2, 20% $C_2H_5NH_2$.

29-57. 3-Метиланилин (66,7%) и диметилпиридин или этилпиридин (33,3%).

Глава 30

30-1. Три изомера.

30-2. 2-Аминобутановая кислота, 2-метил-2-аминопропановая кислота.

30-3. $C_nH_{2n+1}NO_2$ ($n \geqslant 2$).

30-4. Нитропропан.

30-5. Аминобензойная кислота и нитротолуол.

30-6. а) Глутаминовая кислота; б) лизин.

30-7. Реакции с NaOH и HCl.

30-8. X — хлоруксусная кислота.

30-9. В обеих схемах среднее вещество — аминокислота, правое — ее сложный эфир.

30-10. A — любая аминокислота.

30-11. A — фенилаланин.

30-12. Глутаминовая кислота.

30-13. X — CH_3CH_2COOH, Y — $CH_3CHClCOOH$.

30-14. $C_2H_2 \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow CH_2ClCOOH \longrightarrow H_2NCH_2COOH \longrightarrow H_2NCH_2COOC_2H_5$.

30-15. а) Образуется глицинат натрия; б) образуется гидрохлорид глицина.

30-16. а) Серин; б) лизин; в) тирозин; г) глутаминовая кислота.

30-17. а) Глицин + NaOH; б) этиловый эфир глицина + NaOH; в) гидрохлорид глицина + NaOH.

30-18. Аланин.

30-19. 70,3 г.

30-20. 0,32% H_2NCH_2COOH, 4,04% H_2NCH_2COOK.

30-21. По 0,05 моль монохлорида и дихлорида лизина.

30-22. 0,03 моль монокалиевой соли и 0,07 моль дикалиевой соли глутаминовой кислоты.

30-23. 2,64 г.

30-24. 4,23 г.

30-25. 13,35 г аланина, 2,95 г $C_3H_7NH_2$.

30-26. 22,0% $C_3H_7NH_2$, 23,3% H_2NCH_2COOH, 54,7% $CH_3COOC_2H_5$.

30-27. См. теор. материал данной главы.

30-28. Глицин-аланин и аланин-глицин.

30-29. а) 9; б) n^2.

30-30. а) 8; б) n^3.

30-31. Аланин-цистеин, цистеин-аланин.

30-32. Цистеин-цистеин-тирозин.

30-33. Цистеин-серин-лизин.

30-34. В обоих случаях происходит полный гидролиз с образованием смеси солей аминокислот.

30-35. $C_{16}H_{30}N_4O_9$.

30-36. Дипептид цистеина.

30-37. Дипептид глицина и глутаминовой кислоты.

30-38. 1) X — глицин; 2) X — аланин; 3) X — аланин; 4) исходное соединение — дипептид глутаминовой кислоты.

30-39. 16,5 г дипептида.

30-40. Аланилаланин.

30-41. Глицилглицин.

30-42. Серин-серин-серин.

30-43. 27,6 г дипептида, образованного двумя остатками глутаминовой кислоты.

30-44. 50,0 г дипептида, образованного остатками глицина и фенилаланина.

30-45. Аланин-аланин-фенилаланин.

30-46. Аланин-фенилаланин-глицин или глицин-фенилаланин-аланин.

30-47. 5800.

30-48. 1,6 г H_2O.

30-49. 9! = 3 628 800 изомеров.

30-50. 9!/2 = 1 814 400 изомеров.

Глава 31

31-1. Реакция с Ag_2O.

31-2. Реакция присоединения $NaHSO_3$.

31-3. X — H_2, Y — сорбит ($CH_2OH—(CHOH)_4—CH_2OH$).

31-4. а) с Ag_2O; б) образование сложного эфира по всем группам —OH.

31-5. Молочнокислое брожение.

31-6. Использовать разные виды брожения.

31-7. Сорбит ($CH_2OH—(CHOH)_4—CH_2OH$).

31-8. Молочная кислота.

31-9. X — C_2H_5OH.

31-10. X — CO_2.

31-11. $C_5H_{10}O_4$.

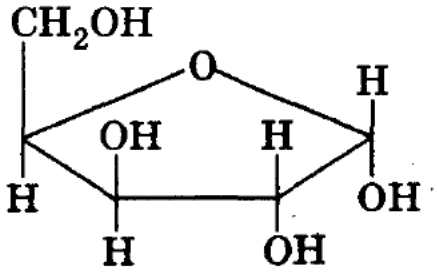
31-12. $Cu(OH)_2$.

31-13. $C_nH_{2n}O_6$.

31-14. Сложные эфиры молочной кислоты и этанола, а также молочной и уксусной кислот.

31-15. $C_6H_{12}O_5$ — метиловый эфир кислоты, образующейся при окислении дезоксирибозы.

31-16. Циклическая форма α-ксилозы:



31-17. 3,6% глюкозы.

31-18. 5,6 л CO_2.

31-19. 25,5 л O_2.

31-20. $D_{возд} = 0,79$.

31-21. 45 г глюкозы.

31-22. 1096 г.

31-23. 43,3 г пентаацетата фруктозы.

31-24. 27,3 г сорбита.

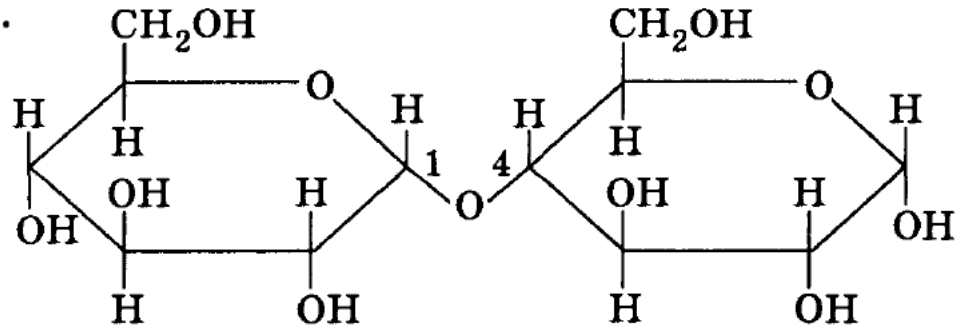
31-25. Глюкоза.

31-26. 32,8% CH_3CHO, 67,2% $C_6H_{12}O_6$.

31-27. $C_5H_{10}O_4$.

31-28. Дисахариды — $C_{12}H_{22}O_{11}$, трисахариды — $C_{18}H_{32}O_{16}$.

31-29.



31-30. Целлобиоза вступает в реакцию «серебряного зеркала», а ее метиловый эфир — нет.

31-31. а) Восемь, ноль; б) восемь, одна.

31-32. A — сахароза, B — глюкоза, C — глюконовая кислота.

31-33. A — крахмал, B — глюкоза, C — молочная кислота.

31-34. A — целлюлоза, B — тринитрат целлюлозы, C — триацетат целлюлозы.

31-35. С помощью реакции «серебряного зеркала».

31-36. Гидролиз и спиртовое брожение.

31-37. Гидролиз и спиртовое брожение.

31-38. С азотной кислотой и с уксусным ангидридом.

31-39. Декстрины, мальтоза, глюкоза.

31-40. Гидролиз крахмала и спиртовое брожение.

31-41. Целлюлоза ⟶ глюкоза ⟶ этанол ⟶ бутадиен ⟶ бутадиеновый каучук.

31-42. $C_6H_{10}O_5$.

31-43. 74,8 л CO_2.

31-44. В сахарозе.

31-45. а) 36 400; б) 10 800.

31-46. 270 кг глюкозы.

31-47. 398 г спирта.

31-48. Из крахмала.

31-49. 194,4 кг целлюлозы.

31-50. Тринитрат целлюлозы.

31-51. $C_5H_{10}O_5$; 9000.

Глава 32

32-1. а) Шесть электронов, из них один — от атома азота. б) Шесть электронов, из них два — от атома азота.

32-2. $C_{n+5}H_{2n+5}N$, $C_{n+4}H_{2n+5}N$.

32-3. Три гомолога.

32-4. Реакции с кислотами.

32-5. X — H_2.

32-6. Шесть изомеров.

32-7. Одна из трех пиридинкарбоновых кислот.

32-8. Шесть изомеров.

32-9. $CH_3—NH—C_6H_5$.

32-10. Пирролидин — вторичный амин.

32-11. A — пиридин, B — пиперидин ($C_5H_{11}N$), C — гидрохлорид пиперидина ($C_5H_{11}N \cdot HCl$).

32-12. Замещение с HNO_3, присоединение с H_2.

32-13. Замещение с K, присоединение с H_2.

32-14. X — пирролидин (C_4H_8NH), Y — гидросульфат пирролидина ($C_4H_8NH \cdot H_2SO_4$).

32-15. Пиридин.

32-16. 5,8% пиррола, 94,2% бензола.

32-17. C_7H_9N.

32-18. Образец пиридина.

32-19. C_7H_9N — этилпиридин.

32-20. C_7H_9N — диметилпиридин.

32-21. Реакции с HCl, Br_2, $NaHCO_3$.

32-22. Реакции с HCl, Br_2, NaOH.

32-23. A — гидроксиметилпиридин $C_5H_4N—CH_2OH$.

32-24. Уменьшится на 2 г.

32-25. 23,25 г 3-метилпиридина.

32-26. 1) Тип углевода; 2) отличие в основаниях; 3) число спиралей; 4) биологическая роль.

32-27. а) Нуклеотиды и нуклеозиды; б углевод, азотистые основания и H_3PO_4.

32-28. Дезоксиаденозин (образован остатками дезоксирибозы и аденина).

32-29. Уридинфосфат (образован остатками рибозы, урацила и H_3PO_4).

32-30. Дезоксиаденозинфосфат (образован остатками дезоксирибозы, аденина и H_3PO_4).

32-31. Цитидинфосфат (образован остатками рибозы, цитозина и H_3PO_4).

32-32. 29% тимина, 26% цитозина, 21% аденина и 24% гуанина.

32-33. Урацил.

32-34. Тимидин (образован остатками дезоксирибозы, тимина и H_3PO_4).

Глава 33

33-1. а) Полистирол; б) CH_3OH; в) CH_3COOH; г) найлон; д) ацетатное волокно.

33-2. A — $CH_3(CH_2)_3CH_3$, B — $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$, C — $CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$.

33-3. A — октан, B — бутен-1, C — бутадиен.

33-4. A — C_2H_2, B — $CH_2{=}CHCl$, C — $(-CH_2-CHCl-)_n$.

33-5. A — $CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$,
B — $CH_2Br-CBr(CH_3)-CHBr-CH_2Br$, C — $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$.

33-6. а) $CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow HOOC-COOH$; б) $CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2$;

в) $CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow HC{\equiv}C-CH{=}CH_2 \longrightarrow H_2C{=}CH-CH{=}CH_2$.

33-7. $n(CH_3)_2C{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2-C(CH_3)_2-)_n$.

33-8. $nC_6H_5CH{=}CH_2 + nH_2C{=}CH-CH{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH{=}CH-CH_2-)_n$.

33-9. $CaO \longrightarrow CaC_2 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow HC{\equiv}C-CH{=}CH_2 \longrightarrow H_2C{=}CH-CH{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2CH{=}CHCH_2-)_n$.

33-10. 1) $C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow (-CH_2CH_2-)_n$;

2) $C_2H_5OH \longrightarrow H_2C{=}CH-CH{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2CH{=}CHCH_2-)_n$.

33-11. $n CH_2{=}C(CH_3)-COOCH_3 \longrightarrow \left(-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-\right)_n$.

33-12. Реакция с бромной водой.

33-13. 0,53% H_2S.

33-14. C_xH_{2x+2}, x — не обязательно целое.

33-15. 63%.

33-16. 27 кг каучука.

33-17. 1850.

33-18. а) Массовые доли одинаковы; б) в полимере массовая доля углерода больше.

33-19. Бутадиен-1,3.

33-20. 70,4% поливинилхлорида.

33-21. 70%.

Глава 34

Московский государственный университет

Вариант СО-98-2

1. $AlCl_3 + Na_2S + H_2O$.

2. $NH_3 \longrightarrow N_2 \longrightarrow NO \longrightarrow NO_2 \longrightarrow NaNO_2$.

3. $2FeBr_2 + 3H_2O_2 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2Br_2 + 6H_2O$;
$2FeBr_2 + H_2O_2 + 4KOH = 2Fe(OH)_3 + 4KBr$.

4. $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2COOH \longrightarrow CH_3CH(Cl)COOH \longrightarrow CH_3CH(NH_2)COONH_4$.

5. A — $Ca(OH)_2$, B — $(CH_3COO)_2Ca$, C — $(CH_3)_2CO$, D — $CaCO_3$, E — CO_2.

6. $K = 16$; $\varphi(A) = 0{,}108$, $\varphi(B) = 0{,}571$; $\varphi(C) = 0{,}321$.

7. C_5H_7N — метилпиррол.

Вариант С-98-2

1. NaI.

2. $HCHO > C_6H_5CHO > (CH_3)_2CO$.

3. В $a^{1,5}$ раз.

4. X — NO_2, Y — NH_2.

5. $PH_3 \longrightarrow HCl \longrightarrow NH_4Cl \longrightarrow CuCl_2$.

6. 25% H_2CO, 50% HCOOH, 25% CH_3COOH.

7. 38,1 г I_2.

Вариант В-98-2

1. $2HI = H_2 + I_2$; $CaCO_3 = CaO + CO_2$.

2. 0,0013 и 0,011 моль/л; $K(CH_2ClCOOH)/K(CH_3COOH) = 81$.

3. $CH_3CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2Cl \longrightarrow CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO$.

4. а) X — Fe; б) X — $Fe_2(SO_4)_3$; в) X — $Fe(NO_3)_2$.

5. $C_2H_5CH_2OH \longrightarrow C_2H_5COOH \longrightarrow C_2H_5C(O)Cl \longrightarrow C_2H_5COONa \longrightarrow C_2H_5COOC_3H_7$.

6. 20 г.

7. $C_4H_8O_4$.

Вариант М-98-2

1. $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 3s^1$.

2. Реакции с NaOH, HCl, HNO_3.

3. A — C, B — S, C — CS_2, D — CO_2, E — SO_2.

4. а) X — Fe; б) X — $FeBr_2$; в) X — $Fe_2(SO_4)_3$.

5. Нуклеотид образован остатками цитозина, дезоксирибозы и фосфорной кислоты.

6. $CaBr_2 \cdot 3H_2O$.

7. C_6H_{10} с одной двойной связью.

Вариант Р-98-2

1. $Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$.

2. 1) $Fe + Cl_2$; 2) $Fe(OH)_3 + HCl$; 3) $Fe_2(SO_4)_3 + BaCl_2$.

3. X — Cl_2.

4. A — C_2H_5Cl, B — C_2H_4, C — C_2H_5OH, D — CH_3COOH.

5. Реакции с HCl, $BaCl_2$, Cl_2.

6. 38,6% $C_3H_7NH_2$.

7. 3,28% Na_2SO_4, 6,12% Na_2CO_3, 1,94% $NaHCO_3$.

Вариант ЮД-98-2

1. а) Стекло; б) ПВХ — поливинилхлорид.

2. $K = 6{,}25$.

3. Реакции с бромной водой и с $KMnO_4$.

4. A — Cl_2, B — NaCl.

5. а) $PCl_3 + Br_2 + H_2O$; $POCl_2Br + H_2O$; б) щелочной гидролиз глицилаланина и аланилглицина.

6. −17 и −15 кДж/моль; выход — 46,7%.

7. 161 г $AB \cdot 5H_2O$, 38,2 г H_2O.

Московская медицинская академия

Вариант 2

1. $2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al + 3O_2$ (электролиз расплава).

2. Неподеленная пара электронов атома азота.

3. Пять структурных изомеров.

4. Соли — $Fe(NO_3)_2$ и $Cr_2(SO_4)_3$.

5. 62% Ar, 38% Kr.

6. 2,98 г NaOH.

7. Этан и бутадиен; с бромом.

8. $ZnBr_2 \longrightarrow Br_2 \longrightarrow CaBr_2 \longrightarrow CaCl_2$.

9. $CH_2{=}CH{-}COOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COONa \longrightarrow CH_2{=}CH_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH$;

$CH_2{=}CH{-}COOH \longrightarrow CH_2BrCHBrCOOH \longrightarrow$ сложный эфир.

10. В 10 раз.

Вариант 3

1. Замедление химической реакции при добавлении ингибитора.

2. Анилин превращается в краситель черного цвета.

3. Циклогексадиен-1,3.

4. $Ba(OH)_2$, HNO_3.

5. MgF_2.

6. 16,5 г эфира, образованного муравьиной и уксусной кислотами.

7. CH_3CHO, CH_3COOH.

8. $Cu(NO_3)_2 \longrightarrow Cu \longrightarrow CuBr_2 \longrightarrow ZnBr_2$.

9. $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5Cl \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 \longrightarrow CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$;

$CH_2{=}C(CH_3)COOH + HCl \longrightarrow CH_2ClCH(CH_3)COOH \longrightarrow$ сложный эфир.

10. 0,893 г/л.

Вариант 4

1. Изменение концентраций реагирующих веществ в единицу времени.

2. Производные аммиака, в которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородный радикал.

3. O_2.
4. CO_2, HNO_3.
5. 120 г.
6. 1 : 1.
7. CH_3CHO, CH_3CH_2OH.
8. $CuBr \longrightarrow CuCl_2 \longrightarrow Cu \longrightarrow CuO$.
9. $C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow CH_4 \longrightarrow CH_3Cl \longrightarrow CH_3OH$;
$CH_3C_6H_4COOH \longrightarrow HOOCC_6H_4COOH \longrightarrow$ сложный эфир.
10. 1,33 л SO_2.

Вариант 6

1. Изменяются от основных к кислотным.
2. $[CH_3NH_3]Cl$.
3. $CH_3(CHOH)_4COOH$.
4. HCl, $Fe(NO_3)_2$.
5. 117,2 г.
6. Cu_2O.
7. $C_6H_{12}Br_2 \longrightarrow C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5Br$.
8. Na, H_2, O_2, Cl_2, Cr.
9. 1-Метил-5-хлорциклогексадиен-1,3.
10. 2:3.

Вариант 7

1. Уменьшаются.
2. Альдозы и кетозы.
3. $HCOONH_4$, CH_3COONH_4.
4. $BaCl_2$, K_2S.
5. 72,3 г H_2O.
6. 0,3 моль/л Cu^{2+}.
7. $C_4H_9I \longrightarrow C_4H_8 \longrightarrow C_4H_{10}O_2 \longrightarrow C_4H_8O_2K_2$.
8. Fe, S, H_2, O_2.
9. 1-Метил-5,6-дихлорциклогексадиен-1,3.
10. 6,39% $MgCl_2$, 1,60% $(CH_3COO)_2Mg$.

Вариант 8

1. Основные свойства уменьшаются, кислотные возрастают.
2. Дезоксирибоза.
3. Спирты и простые эфиры.
4. HBr, $Fe(NO_3)_2$.

5. 0,692 моль/л.
6. 94,1% K.
7. $C_7H_{10} \longrightarrow C_7H_8 \longrightarrow C_7H_6O_2 \longrightarrow C_7H_5O_2Na$.
8. Cu, N_2, H_2, O_2.
9. 5-Бром-6-хлорциклогексадиен-1,3.
10. 35,6 г.

Вариант 10

1. Процесс присоединения вещества к поверхности.
2. $H_2CO + H_2 = CH_3OH$.
3. Пентан и 2,2-диметилпропан.
4. NaOH, Br_2.
5. 0,23% CO_2.
6. 5,3% Ne.
7. $C_5H_{11}O_2N \longrightarrow C_2H_6O \longrightarrow C_2H_4O_2 \longrightarrow C_2H_7O_2N$.
8. FeO, NO_2, H_2O.
9. Гексан и 2,3-диметилбутан (оба по реакции Вюрца).
10. Сложный эфир образован тремя остатками муравьиной кислоты и одним остатком масляной кислоты.

Вариант 11

1. В медицине используются вазелин и парафин — смеси высших алканов.
2. Вата горит намного быстрее, чем обычная х/б ткань.
3. $2Al + ClO_3^- + 2OH^- + 3H_2O = 2[Al(OH)_4]^- + Cl^-$.
4. $CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH + 2NaHSO_4 =$
$= CH_3CH(OH)CH(NH_3HSO_4)COOH + Na_2SO_4$.
5. $\omega(O) = 46{,}8\%$.
6. 0,09 моль CH_3COOH.
7. X — тройной сложный эфир глицерина и муравьиной кислоты.
8. A — Al_2S_3, B — Na_2SO_3, X — H_2S, Y — SO_2.
9. 2,4,6-Трибромanилин.
10. $\omega(K^+) = 0{,}63\%$.

Рекомендуемая литература

1. *Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А.* Химия для школьников старших классов и поступающих в вузы. М.: Дрофа, 1997, 1999.

2. *Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А.* Начала химии. В 2 т. М.: 1-я Федеративная книготорговая компания, 1998.

3. *Еремина Е. А., Еремин В. В., Кузьменко Н. Е.* Краткий справочник школьника по химии (8—11 классы). М.: Дрофа, 1998.

4. *Фельдман Ф. Г., Рудзитис Г. Е.* Химия: Учебники для 8—11 классов средней школы. М.: Просвещение, 1989—1995.

5. Химия: Справочные материалы / Под ред. Ю. Д. Третьякова. 1—3-е изд. — М.: Просвещение, 1984, 1988, 1993.

6. *Фримантл М.* Химия в действии: В 2 ч. М.: Мир, 1991, 1998.

7. *Ахметов Н. С.* Неорганическая химия: В 2 ч. — 3-е изд. М.: Просвещение, 1992.

8. *Бабков А. В., Попков В. А.* Общая и неорганическая химия. М.: Изд-во МГУ, 1998.

9. *Потапов В. М., Татаринчик С. Н.* Органическая химия. М.: Химия, 1989.

Оглавление

От авторов

1. Теоретические основы химии

Глава 1. Предмет химии. Важнейшие понятия и законы химии . . 4
§ 1.1. Типовые задачи с решениями 6
§ 1.2. Задачи и упражнения 11
Глава 2. Строение атома и периодический закон. Радиоактивные превращения 15
§ 2.1. Типовые задачи с решениями 17
§ 2.2. Задачи и упражнения 25
Глава 3. Химическая связь, строение и свойства молекул 29
§ 3.1. Типовые задачи с решениями 31
§ 3.2. Задачи и упражнения 37
Глава 4. Газы, жидкости и твердые вещества 41
§ 4.1. Типовые задачи с решениями 44
§ 4.2. Задачи и упражнения 49
Глава 5. Изменения энергии в химических реакциях 53
§ 5.1. Типовые задачи с решениями 58
§ 5.2. Задачи и упражнения 61
Глава 6. Химическая кинетика и катализ 65
§ 6.1. Типовые задачи с решениями 68
§ 6.2. Задачи и упражнения 71
Глава 7. Химическое равновесие 77
§ 7.1. Типовые задачи с решениями 79
§ 7.2. Задачи и упражнения 83
Глава 8. Растворы 88
§ 8.1. Типовые задачи с решениями 90
§ 8.2. Задачи и упражнения 98
Глава 9. Электролитическая диссоциация и ионные реакции в растворах 103
§ 9.1. Типовые задачи с решениями 110
§ 9.2. Задачи и упражнения 115
Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции 121
§ 10.1. Типовые задачи с решениями 126
§ 10.2. Задачи и упражнения 138

2. Неорганическая химия

Глава 11. Общая характеристика неорганических соединений, классификация, номенклатура **151**
§ 11.1. Типовые задачи с решениями **152**
§ 11.2. Задачи и упражнения **155**
Глава 12. Водород. Вода и пероксид водорода **160**
§ 12.1. Типовые задачи с решениями **161**
§ 12.2. Задачи и упражнения **163**

Оглавление

Глава 13. Галогены 167
§ 13.1. Типовые задачи с решениями 167
§ 13.2. Задачи и упражнения 171
Глава 14. Халькогены 176
§ 14.1. Типовые задачи с решениями 177
§ 14.2. Задачи и упражнения 181
Глава 15. Подгруппа азота 187
§ 15.1. Типовые задачи с решениями 189
§ 15.2. Задачи и упражнения 195
Глава 16. Подгруппа углерода и кремния 201
§ 16.1. Типовые задачи с решениями 202
§ 16.2. Задачи и упражнения 206
Глава 17. Свойства *s*-металлов и их соединений 211
§ 17.1. Типовые задачи с решениями 213
§ 17.2. Задачи и упражнения 217
Глава 18. Главная подгруппа III группы 222
§ 18.1. Типовые задачи с решениями 224
§ 18.2. Задачи и упражнения 228
Глава 19. Главные переходные металлы 233
§ 19.1. Типовые задачи с решениями 236
§ 19.2. Задачи и упражнения 241
Глава 20. Промышленное получение важнейших неорганических веществ 254
§ 20.1. Типовые задачи с решениями 258
§ 20.2. Задачи и упражнения 261

3. Органическая химия

Глава 21. Основные понятия органической химии 267
§ 21.1. Типовые задачи с решениями 271
§ 21.2. Задачи и упражнения 276
Глава 22. Предельные углеводороды 282
§ 22.1. Типовые задачи с решениями 283
§ 22.2. Задачи и упражнения 288
Глава 23. Углеводороды с двойными связями 293
§ 23.1. Типовые задачи с решениями 295
§ 23.2. Задачи и упражнения 300
Глава 24. Ацетиленовые углеводороды 307
§ 24.1. Типовые задачи с решениями 308
§ 24.2. Задачи и упражнения 313
Глава 25. Ароматические углеводороды 319
§ 25.1. Типовые задачи с решениями 320
§ 25.2. Задачи и упражнения 325
Глава 26. Спирты и фенолы 333
§ 26.1. Типовые задачи с решениями 334
§ 26.2. Задачи и упражнения 339

Оглавление

Глава 27. Альдегиды и кетоны 346
§ 27.1. Типовые задачи с решениями 347
§ 27.2. Задачи и упражнения 350
Глава 28. Карбоновые кислоты и их производные 356
§ 28.1. Типовые задачи с решениями 358
§ 28.2. Задачи и упражнения 364
Глава 29. Нитросоединения и амины 375
§ 29.1. Типовые задачи с решениями 376
§ 29.2. Задачи и упражнения 380
Глава 30. Аминокислоты, пептиды и белки 385
§ 30.1. Типовые задачи с решениями 388
§ 30.2. Задачи и упражнения 391
Глава 31. Углеводы 396
§ 31.1. Типовые задачи с решениями 397
§ 31.2. Задачи и упражнения 399
Глава 32. Азотсодержащие гетероциклические соединения. Нуклеиновые кислоты 404
§ 32.1. Типовые задачи с решениями 406
§ 32.2. Задачи и упражнения 408
Глава 33. Природные источники и промышленные способы получения органических веществ 411
§ 33.1. Типовые задачи с решениями 414
§ 33.2. Задачи и упражнения 417

4. Химия на вступительных экзаменах в вуз

Глава 34. Варианты билетов на вступительных экзаменах по химии 1998 г. 420
§ 34.1. Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова 420
Химический факультет 420
Биологический факультет 424
Факультет фундаментальной медицины 426
Факультет почвоведения 428
Высший колледж наук о материалах 429
§ 34.2. Московская медицинская академия им. И. М. Сеченова 432
Лечебный факультет 432
§ 34.3. Решения избранных вариантов билетов на вступительных экзаменах по химии в МГУ и ММА 442
Глава 35. Ответы и указания к решениям задач гл. 1—34 462
Рекомендуемая литература 557