

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Лаборант Петя приготовил три одинаковые навески белого порошка А (1,2,3), а лаборант Коля отвесил две одинаковые порции порошка Б (4,5). Для проведения опыта юный химик Юра взял навески 1 и 4 и высыпал их в стакан с водой. При этом выделился бесцветный газ Г (реакция 1). Вторую навеску порошка А он высыпал в воду, в которую опущены магниевые стружки. При этом выделился газ Д (реакция 2). Оставшиеся две навески (3 и 5) Юра поместил в отдельные тигли и прокалил. При прокаливании первого вещества наблюдалось выделение едких белых паров вещества Е. (реакция 3а). Прокалывание второго вещества – реакция 3б. Смесь твердых остатков, полученных в результате реакций 3а и 3б, при растворении в воде дает с раствором хлорида бария белый осадок массой 3,315 г (реакция 4). При обработке соляной кислотой масса осадка уменьшается до 2,33 г (реакция 5). Известно, что вещества А и Б окрашивают пламя в желтый цвет.

- 1) Определите вещества А, Б, Г, Д и Е.
- 2) Запишите уравнения проведенных реакций.
- 3) Рассчитайте массу одной навески вещества А и одной навески вещества Б.
- 4) Какой объем (при 25°C и 1 атм.) газа Д выделился при взаимодействии порошка А с магнием?

Задача 11-2

Газобаллонная атака на французском фронте, произведенная немцами у бельгийского города Ипр 22.04.1915 г., была первым применением химических средств в большом масштабе. Сравнительно быстро было установлено, что немцы применяют хлор. Поэтому еще в начале мая 1915 г. организации Красного креста приступили к изготовлению первых защитных масок, пропитанных раствором вещества X, которое и теперь еще иногда называют «антихлор». Однако после их использования во время газовой атаки на русские окопы, произведенной немцами 23.06.1915 в 50 км к западу от Варшавы, стало очевидно, что маски совершенно не защищают от отравления. Поэтому солдаты их бросали или «украшали» ими и прилагавшимися к ним бутылочками с пропитывающей жидкостью попадающие на пути деревья. Дело в том, что врачи, организовавшие производство таких масок, не задумались о химической сути процесса нейтрализации хлора «антихлором». Эта ошибка была обнаружена русскими химиками Н.А. Шиловым (1872-1930) и А.М. Беркенгеймом (1867-1938) и побудила к постановке одного из первых научных исследований, касающихся противогазового дела. Такое

исследование было выполнено Н.А. Изгарышевым (1884-1956) в Москве в лаборатории профессора Шилова. Уже летом 1915 г. рецепт пропитки масок был изменен, и в нее была введена кальцинированная сода (карбонат натрия), а также глицерин как предохраняющее средство от быстрого высыхания маски. Маска, пропитанная таким раствором, значительно лучше защищала человека от отравления.

- 1) Вещество **X** в безводном состоянии состоит из трех элементов: Na (массовая доля 29,1 %), S (40,5 %) и O (30,4 %). Установите его молекулярную формулу и назовите его по известной Вам химической номенклатуре.
- 2) Как обычно получают вещество **X**? Напишите уравнение соответствующей реакции с указанием условий.
- 3) В продажу «антихлор» обычно поступает в виде кристаллогидрата (вещество **Y**), массовая доля кислорода в котором составляет 51,6 %. Вычислите молекулярную формулу вещества **Y**, дайте и ему номенклатурное название.
- 4) Рецепт пропиточной жидкости для масок 1915 г был следующий (в массовых частях): вещества **Y** 30 частей, соды безводной 10 частей, глицерина чистого 10 частей, воды 70 частей. Рассчитайте массы глицерина, вещества **Y** и воды, которые необходимо добавить к 270 г кристаллической соды (декагидрата карбоната натрия) для приготовления правильного пропиточного раствора.
- 5) Что именно становилось причиной тяжелых последствий для человеческого организма в случае применения маски, пропитанной только водным раствором «антихлора»? Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии раствора «антихлора» с избытком и недостатком хлора.
- 6) А можно ли успешно защититься от хлора маской, пропитанной раствором чистой соды? Аргументируйте свой ответ, напишите уравнение реакции.
- 7) Напишите уравнение реакции, поясняющей важнейшую роль соды в составе пропитки, обеспечивающей более хорошую защиту человека от отравления хлором.
- 8) Водный раствор «антихлора» обладает довольно высокой реакционной способностью не только по отношению к хлору. Он легко реагирует с бромной и йодной водой, а также растворяет практически нерастворимый в воде бромид серебра. Напишите уравнения этих реакций.

Задача 11-3

При сгорании 2 г смеси изомерных газообразных (при н.у.) углеводородов **A**, **B** и **C** образуется 9,0 л углекислого газа (330 °С, 83,5 кПа) и 1,8 г H₂O.

- 1) Определите молекулярную формулу углеводородов **A-C**. Напишите структурные формулы возможных изомеров, соответствующих этой формуле.

Углеводород **A** при нагревании необратимо изомеризуется в углеводород **B**, который при нагревании в присутствии катализатора способен подвергаться циклотримеризации (с образованием **D** и **E**) или циклотетрамеризации в зависимости от

использованного катализатора. Углеводород **C** в определенных условиях тоже способен превращаться в **B** и, в свою очередь, может быть получен из **B**. Однако при нагревании в отсутствие какого-либо катализатора **C** дает смесь продуктов циклодимеризации (**F** и **G**) и тримеризации. Соединения **D** и **F** содержат только два типа атомов водорода (т.е. могут образовать только два монобромпроизводных).

- 2) Напишите структурные формулы соединений **A-G**.
- 3) Напишите структурные формулы возможных продуктов тетрамеризации **B**.

При решении задачи учитывайте, что в отличие от плоских моноциклических соединений с чередующимися одинарными и двойными связями, имеющими $(4n+2)$ π -электронов (ароматических соединений), плоские моноциклические соединения с чередующимися одинарными и двойными связями, имеющие $4n$ π -электронов, чрезвычайно нестабильны и могут существовать только при температуре жидкого аргона и ниже (поэтому их называют «антиароматическими»).

Задача 11-4

Соединение **A** существует в виде двух энантиомеров (оптических изомеров), в водном растворе находится в виде мономера, а в кристаллическом состоянии в виде циклического 6-членного димера **B**. При действии основания оно легко изомеризуется в соединение **C**, не имеющее асимметрических атомов углерода. Соединение **A** дает реакцию серебряного зеркала, причем при действии избытка аммиачного раствора оксида серебра на 1,35 г **A** образуется 3,24 г осадка. Восстановление как **A**, так и **C** водородом над палладием или боргидридом натрия дает одно и то же вещество **D**. В клетках человека и животных **A** присутствует в основном в виде фосфата и в анаэробных условиях (т.е. в отсутствие кислорода) превращается в вещество **E**, изомерное **A**, также существующее в виде двух энантиомеров. По результатам кислотно-основного титрования на нейтрализацию 1,35 г **E** требуется 5,7 мл 10% раствора NaOH ($\rho = 1,053$ г/мл). Вещества **A**, **B**, **D**, **E** имеют важное значение для жизнедеятельности человека и многих животных.

- 1) Напишите структурные формулы соединений **A-E**. Ответ подтвердите расчетами.
- 2) Изомерные соединения **A**, **C**, **E** содержат разные функциональные группы. Напишите остальные изомеры соединения **A**, имеющие набор функциональных групп, отличный от тех наборов, что присутствуют в **A**, **C**, **E**, и не содержащие связей O-O. Учтите, что, в соответствии с правилом Эльтекова-Эрленмейера соединения не могут содержать у одного атома углерода одновременно две группы -OH или группы -OH и -OR (полуацетали) за исключением производных сахаров и других циклических полуацеталей.

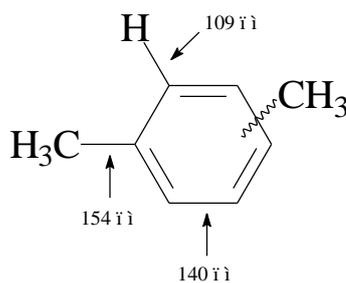
Задача 11-5

Ксилолы (диметилбензолы) – полезные углеводороды, которые получают химической переработкой нефти. При нагревании в присутствии катализаторов – кислот Льюиса – различные ксилолы могут переходить друг в друга. В равновесной смеси, полученной при 500 К, из каждых 30 молекул 5 имеют *орто*-расположение метильных групп, 6 – *пара*, остальные – *мета*.

- 1) Рассчитайте константы равновесия реакций *орто*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол (K_1) и *мета*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол (K_2).
- 2) Какой из ксилолов обладает наибольшей, а какой – наименьшей энергией Гиббса? Объясните.
- 3) В таблице приведены теплоты образования газообразных ксилолов (считаем, что они практически не зависят от температуры).

Ксилол	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	11.8	10.3	11.3

- а) Выразите мольную долю каждого изомера в смеси в общем виде через K_1 и K_2 .
 - б) Рассчитайте процентное соотношение изомеров в равновесной смеси при 700 К. (Если не сможете получить точный ответ, приведите качественные соображения о том, доля какого изомера в смеси вырастет, а какого уменьшится.)
- 4) Наиболее ценным изомером является *пара*-ксилол. Его получают с выходом до 80 % в присутствии цеолитов – пористых катализаторов, через поры которых свободно проходят молекулы *пара*-изомера и не могут пройти молекулы остальных изомеров. Оцените верхнюю и нижнюю границу для диаметра пор цеолита. Длины связей в молекулах ксилолов приведены на рисунке, все связи С–Н имеют примерно одинаковую длину. Радиусы атомов водорода не учитываем.



Необходимые формулы:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

$$\ln K(T) = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}.$$