

В.И. Дайнеко

КАК НАУЧИТЬ ШКОЛЬНИКОВ РЕШАТЬ ЗАДАЧИ

ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



$$m_A + m_B = 1,10 \text{ г} \quad \nu_{\text{CO}_2} = 0,896 \text{ г (н.у.)}$$

$$w_A = ?$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{\nu}{\nu_m}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{0,896 \text{ г}}{22,4 \text{ г.моль}^{-1}} = 0,04 \text{ моль}$$

$$m = n \cdot M$$

$$M_A = 32 \text{ г/моль} \quad M_B = 46 \text{ г/моль}$$

$$m_A = x \text{ моль} \quad m_B = y \text{ моль}$$

$$m_A = (32x) \text{ г} \quad m_B = (46y) \text{ г}$$

Из уравнений (1) и (2):

$$n_{\text{CO}_2} = n_A + 2n_B$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 32x + 46y = 1,10 \\ x + 2y = 0,04 \end{cases}$$

$$x = 0,02 \quad y = 0,01$$

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

$$w_A = \frac{32 \cdot 0,02 \text{ моль} \cdot 0,02 \text{ моль}}{1,10 \text{ г}} \approx 0,528$$

«ПРОСВЕЩЕНИЕ»

Рецензенты: кандидат химических наук З. Я. Хавин; кандидат химических наук И. В. Свитанько; учительница химии школы № 16 г. Мытищи Э. М. Заславская

Д14 Дайнеко В. И.

Как научить школьников решать задачи по органической химии: Кн. для учителя. — М.: Просвещение, 1987. — 160 с.

В книге рассматриваются подходы к решению основных типов задач по органической химии, соответствующие логические и расчетные алгоритмы и стандартные элементы решений, большинство из которых являются общехимическими. Особое внимание обращается на правильное обозначение величин и оптимальную форму записи, основанную на химической логике и отражающую ее. Применение рекомендуемых методов демонстрируется на конкретных задачах, от простых до сложных, представленных на всесоюзных и международных олимпиадах. Книга должна помочь учителям в повышении теоретического и методического уровня и в совершенствовании умения научить школьников активному использованию химических знаний и логики при решении задач.

Д 4306010000-685 154-87
103 (03)-87

ББК 74.265.7

© Издательство «Просвещение», 1987

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Путеводитель по задачам	7
1. Качественные задачи	10
1.1 Задачи на идентификацию веществ	—
1.2 Задачи на разделение смеси веществ	20
1.3 Задачи на знание изомерии	24
2. Количественные задачи	47
2.1 Общая логика подхода к решению расчетных задач. Система обозначений и форма записи. Основные соотношения	—
2.2 Установление простейшей, молекулярной и структурной формул	55
2.3 Определение количественного состава смеси веществ	97
2.4 Объемные соотношения в реакциях между газами	115
3. Примеры задач комбинированного характера	128
4. Вместо заключения	149
Приложение	150
Примеры использования рекомендуемых в книге методов для решения задач по неорганической химии	150
Задачи для самостоятельного анализа	158

Задача как бы расчленяется на ряд самостоятельных более простых задач, стандартных и нестандартных. Способ решения первых известен, над ним не надо «ломать голову». Вторые тоже решить ставятся легче, поскольку они выявлены, вычленены из сложной задачи в качестве самостоятельных проблем, которые до этого в явном виде не были видны. А мы знаем, что четкая постановка вопроса — это полпути к его решению.

Некоторые олимпиадные задачи наряду со стандартным допускают более простое, «изящное» решение. Однако увидеть его способен только тот, кто обладает нетривиальным мышлением. Владение же стандартными алгоритмами обеспечивает возможность решить задачу всем. В качестве примера можно привести задачу А. Н. Водерникова на электролиз, предлагавшуюся на XVIII Всесоюзной химической олимпиаде (1984 г., Душанбе) учащимся IX и X классов. Жюри дало для этой задачи два варианта решения: авторское — «изящное» и стандартное. Из участников ее решили только трое, все — «изящным» способом. Остальные вместо того, чтобы задачу решать, пытались просто угадать ответ. И пришлось констатировать (уже не в первый раз), что уверенного владения стандартными алгоритмами нет даже у тех школьников, повышенный интерес которых к химии сомнения не вызывает. В настоящем пособии эта задача с обоими вариантами решения разбирается последней.

Для решения любой химической задачи необходимо владеть: 1) собственно химическими знаниями (строение и свойства тех веществ, о которых идет речь);

2) приемами решения этого типа задач (они универсальны и не зависят от уровня химической сложности).

Какие же именно задачи надо было выбрать для иллюстрации предлагаемых рекомендаций, чтобы эффективность книги оказалась максимальной? Должна ли их химия строго соответствовать школьной программе или нет? И если нет, то в какой степени? Здесь автор руководствовался следующими соображениями. Книга предназначена для учителей, а не для школьников. Давно известно: чтобы хорошо научить, самому надо знать значительно больше и глубже. Значит, для успешной работы даже с «обычными» школьниками учителю необходимы знания химии, существенно превышающие школьную программу. А ведь в каждой школе есть ученики, интересующиеся химией достаточно глубоко. И учитель обязан быть достаточно компетентным для оказания им действительной помощи в углубленном изучении предмета и в подготовке к химическим олимпиадам любого уровня, вплоть до всеозных и международных. Это его профессиональный долг. Это и требование времени: ведь именно такие школьники завтра, став химиками — учеными и инженерами, будут определять прогресс нашей химической науки и промышленности. Отсюда следует однозначный вывод: учителя должны знать химию по крайней мере в том объеме, который требуется для уверенного решения олимпиадных задач. Они в основном и используются в данной книге (исключая задачи последних международных химических олимпиад, уровень сложности которых сейчас очень сильно

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая книга не задачник. Она призвана вооружить учителей знанием логики подхода к решению химических задач, основными алгоритмами решений стандартных элементов задач и умением научить этому школьников.

Решение задач занимает важное место в системе преподавания химии. Задачи обеспечивают закрепление теоретических знаний, учат творчески применять их в новой ситуации, мыслить логически; они широко используются для целей контроля, а также для отбора и выявления тех учащихся, кто лучше знает предмет, лучше в нем разбирается (на олимпиадах и вступительных экзаменах в вузы). Кроме того, с помощью задач отбатываются умения проводить необходимые в химии расчеты.

Типов задач, как качественных, так и количественных, очень много — от весьма простых до очень сложных, предлагаемых на международных олимпиадах. Тем не менее большинство из них содержит такие элементы, которые требуют уверенного владения не только числом расчетных и логических алгоритмов. Эти стандартные элементы важны как сами по себе, так и в качестве фундамента при решении сложных задач; практически все они встречаются и в практике работы химиков. В настоящее время, несмотря на обилие литературы по решению задач, многие школьники плохо владеют логикой анализа стандартных элементов задач и стандартными алгоритмами решений. Отсутствие ориентации на логику превращает процесс решения в скучную процедуру, основанную на запоминании, а не на понимании. Если же показать ученику логику решения задач данного типа (вида), то он не только перестанет считать задачи скучным делом, но и (диалектика!) твердо и в то же время без особых усилий овладеет основными стандартными алгоритмами, поскольку они окажутся естественными следствиями этой логики, а не сухими, непонятно откуда взятыми «правилами». И тогда решение задач действительно будет активизировать знания школьников, закреплять их, учить мыслить.

Владение стандартными алгоритмами и логикой позволяет уверенно решать подавляющее большинство задач по химии, включая сложные олимпиадные. Оно организует сам процесс решения, освобождая мышление от анализа рутинных моментов и выявляя те особенности, которые требуют нетривиального, творческого подхода.

вырос; одна такая задача (№ 40) приводится в конце раздела 3 исключительно в целях демонстрации этого уровня).

В основу построения настоящей книги положен принцип логического изложения: для усвоения последующего материала необходимо, как правило, знание предыдущего. Например, при решении очень многих задач, разбираемых в разделах 2 и 3, требуется найти все изомеры с определенной молекулярной формулой — о том, как надо при этом действовать, чтобы не пропустить ни одного изомера, говорится в подразделе 1.1. Приемы установления простейшей молекулярной и структурной формул подробно рассматриваются в подразделе 2.2; в дальнейшем же они применяются уже как известные, практически без пояснений. Таким образом, эта книга не набор конкретных методов решения конкретных задач. Она раскрывает наиболее общие подходы к решению основных типов и видов задач и содержит анализ практически всех тех элементов, которые встречаются в задачах по органической химии.

Каждый подраздел начинается с изложения логики решения задач рассматриваемого в нем типа. Здесь приводятся необходимые соотношения и, если это требуется, алгоритмы. Все сказанное раскрывается далее на примерах нескольких задач, которые автор стремился расположить в соответствии с принципом «от простого к сложному» (кроме подразделов 2.1 и 2.2, содержащих всего по одному-два примера задач каждого вида) и так, чтобы в последующей задаче появлялся новый элемент или вариант решения. Значительная часть пояснений включена непосредственно в тексты решений; особенно подробно, как правило, разбираются первые задачи подраздела (наиболее простые, а нередко простейшие). Это поможет лучше понять и активно усвоить предлагаемые приемы. В то же время для некоторых задач приведены образцы записи решения без дополнительных комментариев, но полностью отражающие логику, обычно после подробного разбора аналогичной задачи.

Рекомендуемые в книге приемы универсальны и применимы к задачам как по органической химии, так и по неорганической (см. приложение).

После порядкового номера задачи указывается, где и в каком году она предлагалась: Ш — школьный этап олимпиады, Р — районный, Обл — областной, М — московский, Респ — республиканский, В — всесоюзный, МХО — международная химическая олимпиада, МГУ — вступительные экзамены в Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова; тексты некоторых задач даны с небольшими изменениями. Авторы оригинальных задач указаны не везде только из-за отсутствия информации.

Для удобства читателей книга снабжена «Путеводителем по задачам». В нем перечислены все основные стандартные элементы решений с указанием задач, в которых присутствует каждый из них. Кроме того, в «Путеводителе по задачам» указано, для каких задач дан образец записи решения.

Текст, обозначенный знаками ∇ (начало) и \triangle (конец), обращен непосредственно к учителю.

При создании книги использован опыт работы автора со школьниками и учителями (преподавание в специальной химической школе № 171 при Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, участие в проведении занятий на летних сборах белорусской заочной физико-математической и химической школы при Министерстве просвещения БССР, чтение лекций по решению задач на курсах повышения квалификации учителей школ СССР, проводимых ежегодно в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, участие в работе методической комиссии и жюри Всесоюзной химической олимпиады, а также в подготовке команд школьников СССР к международным олимпиадам по химии). Автор выражает надежду, что настоящая книга будет способствовать повышению научного и методического уровня учителей и что учителя, творчески освоив излагаемые в ней методы, сумеют использовать их как при отработке основных умений и навыков на уроках, так и при подготовке и проведении внеклассных занятий с теми школьниками, которые проявляют к химии повышенный интерес.

ПУТЕВОДИТЕЛЬ ПО ЗАДАЧАМ

В путеводителе по задачам перечислены основные стандартные элементы решений и для каждого их них указаны номера задач, в которых он присутствует; подчеркнутые цифры обозначают номера тех задач, в которых данный элемент отмечен вертикальной чертой слева.

1. Идентификация веществ — 1, 2, 3, 28.
2. Разделение смеси веществ — 4, 5, 25.

3. Расчеты по уравнениям химических реакций — 7, 8, 9, 12, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 41, 42.

4. Определение или использование в расчетах массовых долей — 9, 11, 23, 27, 28, 37, 42.

5. Определение или использование в расчетах объемных долей — 24, 25, 26, 29, 30, 39.

6. Определение или использование в расчетах молярных долей — 24, 25, 26, 30, 31, 39.

7. Определение или выражение молярной массы вещества:

а) с использованием количественных соотношений, задаваемых коэффициентами в уравнениях химических реакций, — 12, 18;

б) с использованием известной массовой доли одного из элементов и сведений о качественном элементном составе (в соответствии с формулой $w_O = \frac{x \cdot M_O}{M_{C,H,O}_z}$) — 16, 38;

в) с использованием известной плотности газообразного вещества при нормальных условиях (в соответствии с формулой $M_{газ} = \rho_{газ} \times V_m$) — 11, 15, 31;

г) с использованием известной относительной плотности газа (пара) — 8, 13, 18, 39;

д) с использованием разности молярных масс двух веществ и известной разности их масс — 19.

8. Определение или выражение *средней молярной массы газа с использованием молярных долей компонентов* — 31, 39.

9) *Определение простейшей формулы вещества:*

а) на основании данных по сжиганию вещества в избытке кислорода — 7, 8, 9, 15, 22;

б) на основании указанного элементного состава в процентах или массовых долях — 10, 11, 18, 21, 36.

10. *Определение молекулярной формулы вещества:*

а) с использованием известной или найденной ранее простейшей формулы и известной или найденной ранее молярной массы — 8, 11, 18;

б) с использованием только известной или найденной ранее простейшей формулы путем нахождения единственно возможного значения индекса p в формуле типа $(C_xH_yO_z)_p$ без привлечения дополнительной химической или физической информации (случай насыщенных соединений) — 9, 10;

в) с использованием известной или найденной ранее простейшей формулы и информации о химических (физических) свойствах или классе вещества путем нахождения единственно возможного значения индекса p в формуле типа $(C_xH_yO_z)_p$ — 15, 21, 22, 36;

г) с использованием информации только о качественном составе и химических свойствах вещества — 39;

д) с использованием известной или найденной ранее молярной массы и информации о классе вещества — 12, 16, 37;

е) с использованием известной или найденной ранее молярной массы и формулы вещества в общем виде (типа C_xH_y) — 12, 13, 16, 19, 20;

ж) с использованием формулы вещества в общем виде (типа C_xH_y), химической информации и количественных соотношений, задаваемых коэффициентами в уравнениях химических реакций, — 32, 33, 34, 35, 38, 43.

11. *Определение структурной формулы вещества с использованием известной или найденной ранее молекулярной формулы и доп. информации о веществе (химической или физической)* — 9, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 28, 32, 36, 37, 38, 40.

12. *Определение пространственного строения вещества* — 36, 40.

13. *Определение класса вещества* — 11, 15, 16, 18, 21, 22, 36, 37, 39, 40, 43.

14. *Определение всех изомеров с данной молекулярной формулой* — 8, 10, 34, 35.

15. *Определение всех изомеров с данной молекулярной формулой, которые удовлетворяют указанному набору условий*, — 6, 11, 12, 17, 20, 22, 28, 33, 37, 40.

16. *Использование понятия «структурная эквивалентность атомов»* — 6, 13, 17, 40.

17. *Определение или использование в расчетах концентраций, процентного содержания, растворенного вещества и плотности растворов* — 24, 25, 26, 27, 36, 39, 42.

18. *Определение количества вещества в растворе по известной концентрации* — 24, 25, 36, 39.

19. *Смешение растворов разной концентрации* — 42.

20. *Учет или расчет выхода продукта реакции* — 17, 38, 39.

21. *Определение того, какой из реагентов находится в избытке, и учет этого в решении* — 25, 26, 27, 29, 30, 32, 34, 41, 42.

22. *Определение количественного состава смеси веществ* — 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 37, 39, 41.

23. *Определение количества газообразных веществ по известному объему при нормальных условиях* — 15, 20, 23, 24, 25, 37, 39.

24. *Определение количества газообразных веществ с применением уравнения Менделеева — Клапейрона $PV = nRT$* — 15, 26, 35.

25. *Объемные соотношения в реакциях между газами* — 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 39.

26. *Использование закона Авогадро и следствий из него (включает пункты 5, 7-в, 7-г, 8, 23, 24, 25, 28)* — 13, 14, 15, 18, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 39.

27. *Использование закона Архимеда* — 14.

28. *Использование парциальных давлений газов* — 30.

29. *Составление уравнения сгорания углеводорода в общем виде и его использование для проведения расчетов* — 7, 32, 33, 34, 35.

30. *Составление уравнения электролиза и его использование для проведения расчетов* — 38.

31. *Составление системы математических уравнений* — 23, 24, 25, 26, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38.

32. *Анализ возможных вариантов и доказательство того, что найдены все решения*, — 3, 13, 15, 18, 19, 22, 28, 34, 36.

33. *Возможность нескольких вариантов решения* — 23, 25, 29, 30, 38, 42, 43.

34. *Нестандартные («изящные») решения* — 38, 43.

35. *Образец записи решения* — 9, 10, 23 (на обложке книги), 26, 27, 41.

Алгоритм 1 (идентификация)

1. Составить таблицу: левый столбец — данные вещества, верхняя строчка — реагенты, в клетках на пересечении — видимый результат взаимодействия. Если дополнительные реагенты не даны, то в верхней строчке также указывают данные вещества (в качестве реагентов), на пересечении — результат их попарных взаимодействий. Поскольку этот результат может зависеть от порядка добавления реагента (что к чему прикипают), то полезно придерживаться единого подхода: считать, что к веществу из левого столбца прибавляют вещество, приведенное в верхней строчке. Основанием для составления этой таблицы служат знания химии тех веществ, о которых говорится в задаче.
2. Составить аналогичную таблицу, но в левом столбце вместо формул или названий веществ проставить номера пробирок. Основанием для ее заполнения служит приведенная в задаче информация или данные проведенного эксперимента.
3. Сравнить вторую таблицу с первой (по строчкам) и сделать вывод, какое вещество под каким номером находится.

Дополнительные замечания

1. Для наглядности, экономии места и времени информацию в клетках таблицы лучше записывать при помощи сокращений и условных символов, которые поясняют под таблицей или перед ней.
 2. Иногда справа в таблице добавляют еще один столбец и в нем суммируют все изменения, которые будут наблюдаться при взаимодействии данного вещества с каждым из реагентов, например: $2\text{H}_2\text{O}$, H^+ (т. е. в двух случаях наблюдалось выпадение осадка, а в одном — выделение газа). Это облегчает сравнение двух таблиц.
 3. Если задача предлагается в качестве экспериментальной, то нет необходимости каждым реагентом действовать на каждое вещество. В этом случае надо найти оптимальную схему анализа: меньшим числом проб определить все вещества. Нельзя, однако, забывать, что определение данного вещества можно считать надежным только в том случае, если несколько качественных реакций дали положительный результат. Одной реакции обычно недостаточно, поскольку некоторые вещества других классов в силу определенных особенностей их строения могут давать с тем же реагентом схожие реакции.
 4. При достаточном навыке можно обойтись только первой таблицей; номера пробирок (ответ) следует проставить в ней справа, в дополнительном столбце.
- Описанный здесь прием решения задач на идентификацию веществ (при помощи таблицы) достаточно хорошо известен, поэтому его применение демонстрируется сразу на задаче одной из всевозможных олимпиад.

1. КАЧЕСТВЕННЫЕ ЗАДАЧИ

Среди задач качественного характера можно выделить следующие основные типы (необходимо, конечно, помнить, что любая классификация задач не абсолютна в силу их большого разнообразия):

- 1) на знание конкретного факта или теории («прямой вопрос»);
- 2) на химические превращения заданных веществ в определенных условиях;
- 3) на синтез определенных веществ;
- 4) на идентификацию веществ;
- 5) на разделение смеси веществ;
- 6) на знание изомерии.

Задачи первых трех типов требуют знания конкретного материала, который излагается в учебниках и учебных пособиях. Здесь они специально рассматриваться не будут, поскольку такое рассмотрение фактически свелось бы к освещению отдельных теоретических вопросов, что не соответствует целям данного пособия. Эти вопросы в виде элементов входят во многие комбинированные задачи (см. раздел 3).

1.1. ЗАДАЧИ НА ИДЕНТИФИКАЦИЮ ВЕЩЕСТВ

Наиболее часто встречаются три вида задач на идентификацию веществ.

1. Даны пробы под номерами, в которых содержатся следующие вещества или растворы веществ (перечисляются). Предлагается определить содержимое каждой из пробирок при помощи определенного набора реагентов.
 2. То же, но без применения дополнительных реагентов.
 3. Описываются химические превращения и некоторые физические характеристики веществ, зашифрованных буквами **А**, **Б**, **В** и т. д. или цифрами. Предлагается определить вещества.
- Задачи первых двух из этих трех видов могут даваться либо на экспериментальном туре, либо на теоретическом (мысленный эксперимент). Общий подход к их решению:

Задача 1 (В-68, измененная). В шести пронумерованных склянках находятся гексен-1, этилформиат, этаналь, этанол, раствор фенола в эфире и уксусная (этановая) кислота. При действии натрия газ выделяют вещества 2, 5, 6, а с веществом 3 идет бурная реакция с сильным разогреванием. С бромной водой реагируют вещества 1, 2, 3, 4, 6; причем соединения 4 и 6 обесцвечивают бромную воду сразу после встряхивания, а 1, 2, 3 — медленно. Черный осадок в реакции с аммиачным раствором оксида серебра (I) дают вещества 1 и 3. При добавлении содержащего фенолфталеин раствора щелочи к веществу 5 малиновая окраска исчезает сразу, к соединению 1 — только после нагревания; в остальных случаях окраска сохраняется даже при нагревании.

Определите, в какой из склянок находилось каждое из указанных веществ, и напишите уравнения всех происходящих реакций.

Решение.

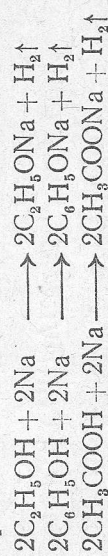
Составим таблицу. Условные обозначения: ↑ — выделение газа, ↓ — выпадение осадка, «+» — раствор обесцвечивается, «—» — раствор не обесцвечивается, *t* — разогревание.

Склянка	Результаты реакций при действии следующих реагентов			
	Na	Br ₂ ·aq	[Ag(NH ₃) ₂]OH (раствор)	NaOH (раствор с фенолфталеином)
1		+	↓ черный	+
2	↑	+		—
3	<i>t</i>	+	↓ черный	—
4		быстро		—
5	↑	—		+
6	↑	быстро		—

Теперь рассмотрим, как взаимодействуют с указанными реагентами данные в условии вещества.

Действие натрия

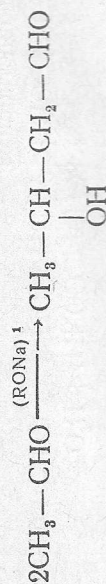
Содержащие гидроксильную группу соединения реагируют с выделением водорода:



Альдегид вступает в реакции конденсации, протекающие весьма энергично:



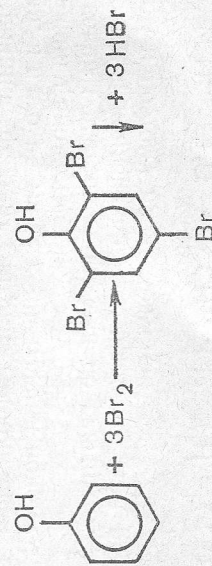
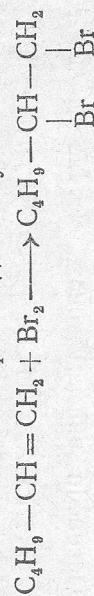
Образовавшийся спирт катализирует альдольную конденсацию:



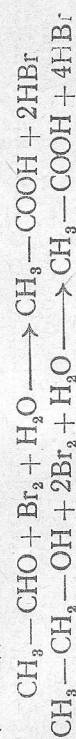
Кроме указанных, при взаимодействии этанала с натрием протекают и более сложные процессы.

Действие бромной воды

Быстрое обесцвечивание происходит в случае гексен-1 и фенола:



Спирты и альдегиды окисляются бромной водой, но реакция проходит медленно:



¹ Над стрелкой формулы катализаторов приведены в скобках, а формулы реагентов — без скобок.

Этилформиат также содержит альдегидную группу. При его окислении получается эфир угольной кислоты, который сразу подвергается гидролизу:



Образующийся спирт далее тоже окисляется.

Действие раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

Черный осадок выделяют альдегиды:



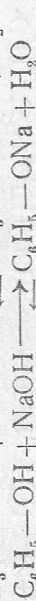
Фенол окисляется этим реагентом только при продолжительном нагревании.

При добавлении аммиачного раствора оксида серебра (I) к уксусной кислоте выпадает белый осадок ацетата серебра, поскольку эта соль малорастворима:



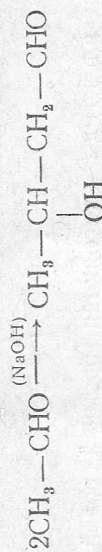
На свету выпавший осадок довольно быстро темнеет вследствие разложения с выделением металлического серебра.

Действие раствора щелочи



В первом случае окраска фенолфталеина пропадает, а во втором — нет. Причина: фенолят натрия гидролизован сильнее, чем ацетат натрия, и в его растворе концентрация ионов OH^- достаточно для окрашивания фенолфталеина.

Спирт с водным раствором щелочи не реагирует. Этаналь вступает в альдольную конденсацию, но щелочь в этой реакции служит катализатором и поэтому не расходуется:



Сложный эфир при нагревании с раствором щелочи постепенно гидролизует; щелочь расходуется:



Сведем эти данные в таблицу:

Вещества	Результаты реакций при действии следующих реагентов			
	Na	$\text{Br}_2 \cdot \text{aq}$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ (раствор)	NaOH (раствор с фенолфталеином)
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{CH}_2$		+		—
HCOOC_2H_5		+	медленно	черный ↓ после нагревания
CH_3-CHO	t	+	медленно	—
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$	↑	+	медленно	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	↑	+	быстро	—
CH_3-COOH	↑	—	↓ белый, быстро темнеющий	+

Сравниваем обе таблицы (по строчкам).

Ответ: в склянке 1 находится этилформиат, в склянке 2 — этанол, в склянке 3 — этаналь, в склянке 4 — гексен-1, в склянке 5 — уксусная кислота, в склянке 6 — раствор фенола в эфире.

На примере данной задачи автор считает необходимым обратить внимание учителей на одно очень важное обстоятельство. В условии сказано: «... и напишите уравнения всех происходящих реакций». Школьники в подобных случаях часто вместо уравнений приводят схемы реакций. Требуется же именно уравнения — в них указываются все реагенты и все продукты, а также коэффициенты. Проверка обычно показывает, что многие учащиеся, приведя схему реакции, не в состоянии правильно составить ее уравнение: либо не знают всех продуктов (например, забывают, что в реакции бромирования и нитрования бензола образуется бромоводород или соответственно вода), либо не могут найти коэффициенты. Таким образом, замена уравнения на схему оказывается далеко не безобидной — при постоянном использовании схем вместо уравнений теряются существенные элементы знаний и умений. И не случайно на всесоюзных и международных олимпиадах те участники, которые привели схемы, а не уравнения реакций, теряют определенное число баллов. Необходимо разъяснять школьникам, какую информацию несет уравнение ре-

акции, и формировать у них умение составлять уравнения Δ всех изучаемых в школе реакций, в том числе и органических.

Задача 2 (Респ-76, экспериментальная). В двенадцати пробирках находятся растворы гидроксида натрия, хлорида железа (III), медного купороса, соляной кислоты, глюкозы, а также бромная вода, формалин, один из фенолов, ароматический амин, многоатомный спирт, непредельный спирт (все не содержащие других функциональных групп), муравьиная кислота. Используя в качестве исходных только данные вещества, определите, в какой из пробирок находится каждое из названных соединений. Напишите уравнения реакций, с помощью которых вы различили эти соединения.

Решение.

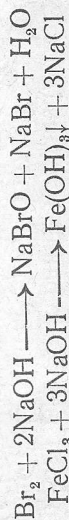
При проведении опытов небольшую часть веществ переносят в другую пробирку и затем добавляют реагент. Жидкости следует брать пипеткой и использовать для реакции не более нескольких капель.

В первую очередь обращаем внимание на то, что некоторые вещества окрашены. Так, по голубому цвету раствора сразу определяем медный купорос. Желто-коричневую окраску имеют бромная вода и раствор хлорида железа (III). Вследствие частичного окисления кислородом воздуха могут быть окрашены фенол, амин и непредельный спирт. Ход анализа разобьем на этапы.

1. Определяем гидроксид натрия, для чего к раствору медного купороса добавляем (по отдельности, в разных пробирках) каждое из неокрашенных веществ, включая фенол, амин и непредельный спирт, если они не окрашены. Только в одном случае выпадает объемный голубой осадок:

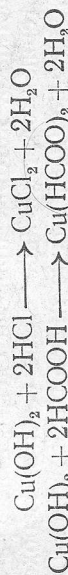


2. С помощью открытого нами раствора щелочи определяем бромную воду (она обесцвечивается) и раствор хлорида железа (III) (выпадает бурый осадок):

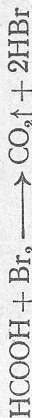


Добавление щелочи к другим окрашенным веществам (если они есть) не вызовет обесцвечивания или выпадения осадка.

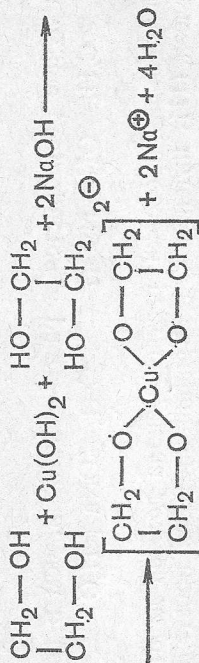
3. Определяем кислоты, пользуясь тем, что из всех оставшихся веществ только они растворяют гидроксид меди (II) с образованием голубого раствора. Сначала к раствору сульфата меди (II) приливаем щелочь, беря ее в недостатке (раствор над осадком должен остаться голубым). Сливаем раствор с осадка (эта операция называется декантацией), делим осадок на несколько частей и к каждой приливаем один из неокрашенных растворов. При добавлении кислот осадок растворяется:



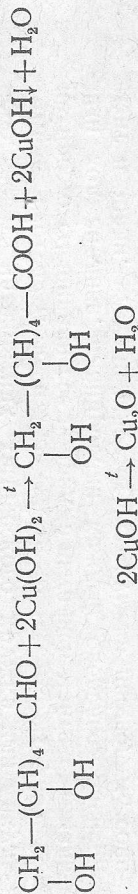
Муравьиную и соляную кислоты различаем при помощи бромной воды, которая окисляет первую из них (полное обесцвечивание происходит примерно за 1 мин) и не реагирует со второй:



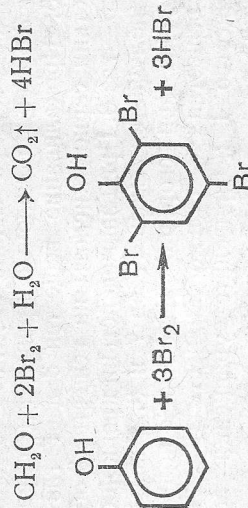
4. К тем пробиркам, в которых голубой осадок не растворился (см. п. 3), добавляем щелочь. В случае глюкозы и многоатомного спирта осадок растворится с образованием темно-синего раствора хелатного анионного комплекса меди. Для простоты уравнение реакции приводится на примере этиленгликоля:

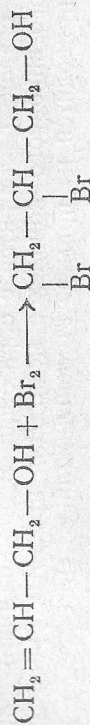
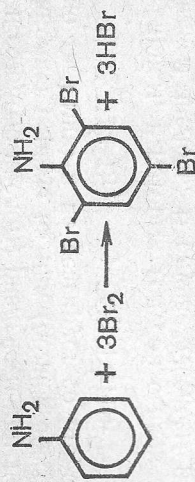


Чтобы различить эти вещества, нагреваем полученные растворы. В пробирке с многоатомным спиртом видимых изменений не будет. В пробирке же с глюкозой образуется сначала желтый осадок гидроксида меди (I), а затем — кирпично-красный осадок оксида меди (I). Для простоты уравнение реакции запишем с участием гидроксида меди (II), не забывая при этом, что в действительности окислителем здесь служит связанный в комплекс ион меди:

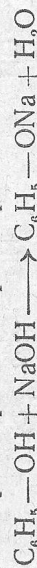


5. Остались четыре пробирки: с формалином, фенолом, амином и непредельным спиртом. Все они обесцвечивают бромную воду, но три последних — сразу, а формалин — постепенно. Кроме того, формалин (в отличие от фенола и анилина) смешивается с водой без ограничений; непредельный спирт также может хорошо растворяться в воде, но он обесцвечивает бромную воду мгновенно. Реакции приводятся для простейших фенола, амина и спирта:



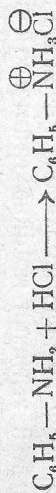


Фенол лучше растворяется в растворе щелочи, чем в воде:



Дополнительная проверка: раствор фенола должен давать с хлоридом железа (III) интенсивное окрашивание (для простейшего фенола — фиолетовое).

Амин лучше растворяется в соляной кислоте, чем в воде:



Растворимость непредельного спирта в воде, соляной кислоте и растворе щелочи примерно одинаковая.

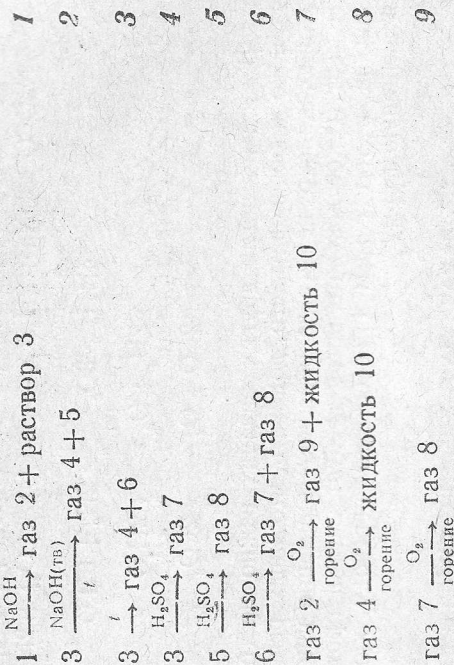
Эту и другие аналогичные экспериментальные задачи можно использовать на занятиях химического кружка или факультатива. Учитель должен проследить за тем, чтобы учащиеся не просто смешивали все подряд, а пытались найти оптимальный ход анализа, планировали каждый очередной эксперимент и знали, что они ждут от него, умели наблюдать, сопоставлять и делать из этого правильные выводы.

Дать общий алгоритм решения задач третьего вида (с. 10) невозможно. Здесь на первый план выступают такие качества, как умение анализировать, сопоставлять, делать выводы, а также химическая эрудиция. Однако при решении подобных задач большинство школьников просто пытается угадать ответ, вместо того чтобы провести логический анализ данных условия.

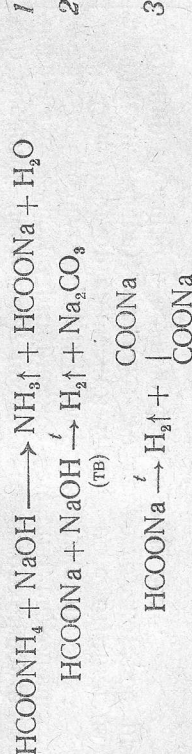
Задача 3 (М-75). Вещество 1 при действии раствора щелочи образует газ 2, и из раствора можно выделить соединение 3. Сплавление вещества 3 с твердой щелочью приводит к образованию газа 4 и соединения 5. Прокаливание вещества 3 дает газ 4 и соединение 6. При действии серной кислоты на вещество 3 образуется газ 7, а на вещество 5 — газ 8. При взаимодействии крепкой серной кислоты с веществом 6 получается смесь газов 7 и 8. Газы 2, 4 и 7 могут гореть в кислороде: при сгорании вещества 2 получается газ 9 и жидкость 10, вещества 4 — только жидкость 10, а газа 7 — газ 8. Определите вещество 1 и приведите уравнения всех указанных в условии реакций.

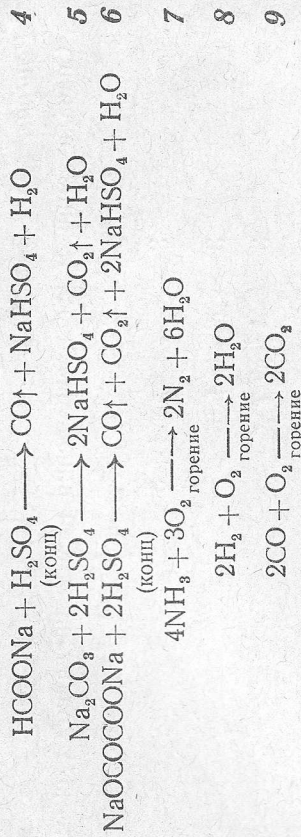
Решение.

Сначала запишем все превращения в виде наглядной схемы:



При горении веществ образуются оксиды. Единственный жидкий при обычных условиях оксид, который получается непосредственно в реакции горения, — это вода. Значит, газ 4 — водород. Образование в реакции 9 единственного продукта говорит о том, что вещество 8 — оксид, а 7 — либо простое вещество, либо оксид. Простых газообразных веществ, способных гореть, давая газообразные оксиды, нет. Значит, 7 — оксид, а 8 — высший оксид того же элемента. Оба они газообразные, причем 7 способен гореть в кислороде. Ими могут быть только оксиды углерода. Образование в реакции 4 оксида углерода (II) свидетельствует о том, что 3 — муравьиная кислота или ее соль, а серная кислота играет здесь роль дегидратирующего агента. В реакции 3 получается водород, значит, 3 представляет собой формиат натрия; действительно, это вещество образуется в реакции 1 под действием щелочи. Газ 2 — бинарное соединение, содержащее водород (поскольку при его горении получается вода — жидкость 10). Вторым элементом может быть только азот, так как при горении газообразных водородных соединений других элементов (кроме углерода и серы) не образуется газообразных веществ. Углерод не подходит, поскольку 9 — не оксид углерода. Вещество 9 не может быть и сероводородом, так как он в присутствии щелочи не может выделяться. Итак, 2 — аммиак (гидразин — жидкость), 1 — формиат аммония, 5 — карбонат натрия, 6 — оксалат натрия:





В этой и многих других задачах важно не только найти решение, но и обосновать его, доказать, что иных решений нет. К сожалению, далеко не всегда обращают внимание школьников на этот момент. Такое доказательство требует умения проводить логический анализ и тем самым способствует переводу химических знаний в активную форму.

1.2. ЗАДАЧИ НА РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ВЕЩЕСТВ

Все методы разделения двух или более веществ основаны на различиях в каких-либо их физических свойствах: температуре кипения, растворимости, адсорбируемости и т. д. Когда эти различия невелики или, например, нельзя использовать перегонку из-за малой стабильности веществ, применяют так называемые химические методы разделения. Их суть в том, что одно из веществ превращают в какое-то производное, полученную смесь разделяют, выделяя это производное в индивидуальном виде, после чего из него получают исходное соединение. Следует помнить, что и в этом случае собственно процесс разделения является физическим. Наиболее часто — как при решении соответствующих задач, так и в практике работы химиков — используют следующий прием.

1. К смеси органических веществ добавляют малополярный органический растворитель (чаще всего диэтиловый эфир) и полярный раствор встряхивают в делительной воронке с водным раствором щелочи (или кислоты). Те вещества, которые реагируют со щелочью (кислотой) с образованием солей, при этом перейдут в водную фазу, поскольку соли нерастворимы в малополярных растворителях.
2. Водный слой отделяют от органического и нейтрализуют его кислотой (щелочью), после чего встряхивают в делительной воронке с эфиром. Органическое вещество, выделившееся из своей соли, переходит в эфирный слой (экстракция).
3. Отделяют органический слой. После отгонки из него растворителя (эфира) получают то вещество, которое при первой операции перешло в водную фазу в виде соли.

Дополнительные замечания

1. Если в смеси присутствуют вещества, заметно различающиеся по силе кислотных (основных) свойств, их можно извлекать последовательно, одно за другим (см. задачу 4).

2. Химические методы разделения смесей могут быть основаны не только на кислотно-основных, но и на других реакциях (см. задачу 5).

Использование в процессе обучения задач на разделение смеси способствует закреплению знаний о свойствах изучаемых веществ и активизации этих знаний (требуется умение сопоставлять физические и химические свойства разных веществ, определять результат воздействия на каждое из разделяемых соединений того или иного реагента, правильно выбрать реагенты для химического разделения смеси и т. д.). Задачи такого типа ценны не только для обучения химии — они учат рассуждать, мыслить.

Задача 4 (М-74, измененная). Предложите способ разделения смеси фенола, анилина, бензойной кислоты и нитробензола.

В реальной практике работы химиков проблема разделения смеси именно этих веществ, конечно, никогда не возникает, так что задача в практическом смысле нереальна. Однако она имеет большую дидактическую ценность, поскольку позволяет на примере относительно простых *известных* учащимся веществ продемонстрировать подход к решению подобных проблем. Школьникам следует сказать, что в действительности химии сталкиваются с необходимостью разделять более сложные вещества, а указанная в задаче смесь выполняет функцию «учебной модели».

Решение.

Перегонкой разделить эту смесь нельзя, надо применять химические методы. Воспользуемся тем, что бензойная кислота и фенол обладают кислотными свойствами, причем последний — более слабыми, а анилин — основными свойствами.

К исходной смеси добавляем эфир и последовательно обрабатываем ее в делительной воронке водными растворами гидрокарбоната натрия, гидроксида натрия, соляной кислоты.

Действие раствора гидрокарбоната натрия

Реагирует только бензойная кислота:



Водный раствор, в котором содержится соль бензойной кислоты, отделяем в делительной воронке и добавляем к нему соляную кислоту до кислой реакции. Бензойная кислота вытесняется из своей соли:



Для извлечения бензойной кислоты добавляем эфир, встряхиваем смесь в делительной воронке и отделяем эфирный слой. К полученному раствору добавляем осушитель (прокаленный сульфат натрия) и через некоторое время отгоняем эфир — остается бензойная кислота.

Действие раствора гидроксида натрия

К эфирному раствору, оставшемуся после извлечения бензойной кислоты, добавляем раствор гидроксида натрия и после встряхивания в делительной воронке отделяем водный слой, в котором теперь содержится фенолят натрия (анилин и нитробензол остаются в эфирном растворе):



Фенол выделяем после добавления соляной кислоты экстракцией эфиром — так же, как бензойную кислоту:



Действие соляной кислоты

Соляная кислота извлекает из эфирного раствора анилин за счет превращения его в соль; нитробензол остается в эфире:



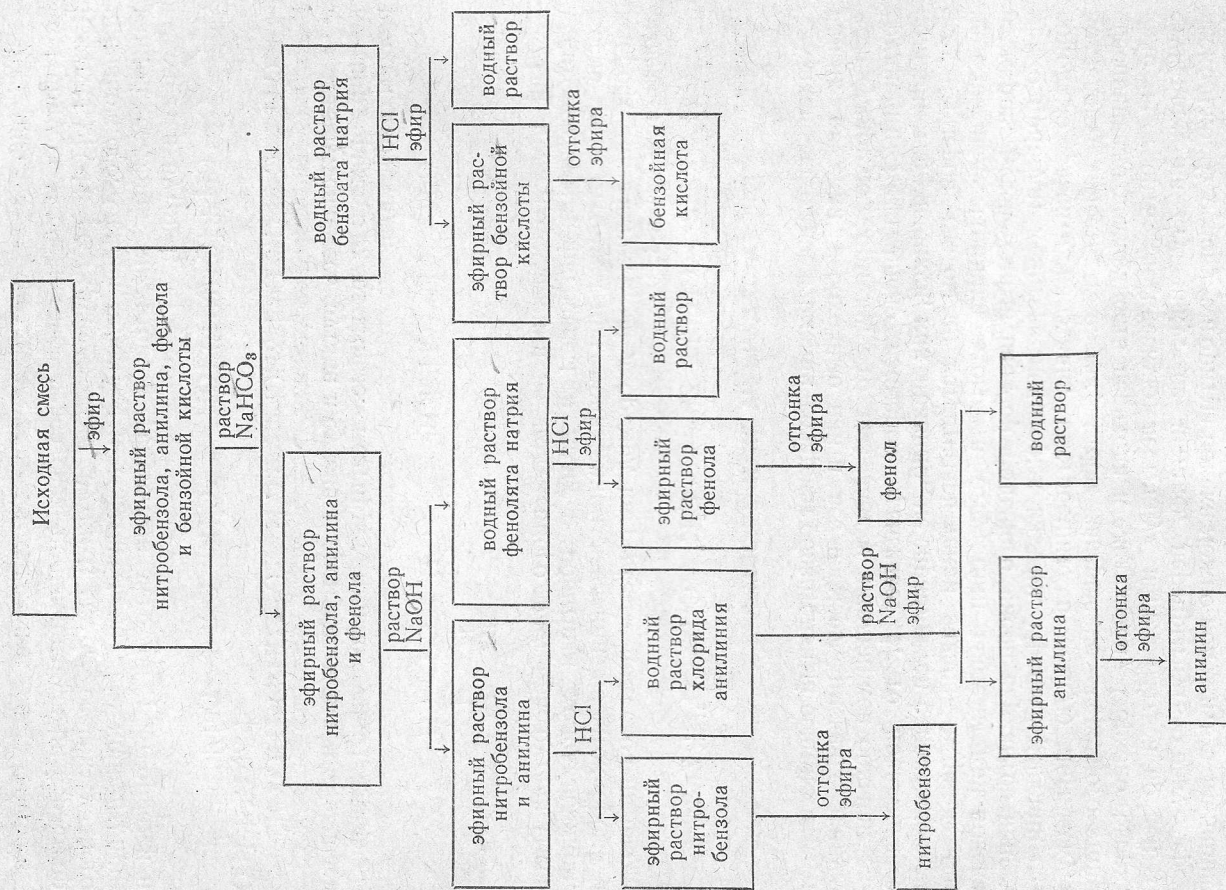
Из эфирного раствора после его осушки отгоняем эфир и получаем нитробензол. К водному раствору добавляем раствор гидроксида натрия до щелочной реакции:



Выделившийся анилин экстрагируем эфиром и после удаления растворителя получаем его в индивидуальном виде.

После разделения вещества обычно подвергаются дополнительной очистке. Нитробензол можно просто перегнать. Анилин перегоняют над цинковой пылью для предотвращения окисления. Фенол во избежание окисления и осмоления желательнее перегонять при уменьшенном давлении и в токе азота или аргона. Бензойную кислоту можно очистить возгонкой.

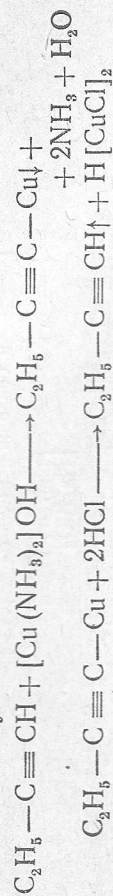
Ход разделения смеси веществ с применением химических методов нередко изображают в виде схемы. Применительно к данной задаче она выглядит следующим образом (стадии осушки эфирных растворов не указаны):



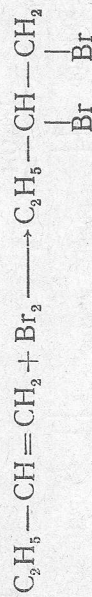
Задача 5. Предложите метод разделения смеси газов, состоящей из бутана, бутена-1 и бутина-1.

Решение.

Пропускаем смесь газов через свежеполученный водный раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; реагирует только бутин-1, давая осадок медного производного. Осадок отделяем и действуем на него концентрированной соляной кислотой, в результате чего он растворяется и выделяется бутин-1:



Оставшуюся смесь бутана и бутена-1 пропускаем в темноте через раствор брома в хлороформе. Реагирует только бутен-1 с образованием дибромидов:



Для полного удаления из полученного раствора бутана смесь некоторое время нагреваем в колбе с обратным холодильником. После этого отгоняем при пониженном давлении избыток брома и хлороформа. Полученный дибромид нагреваем с цинковой пылью — выделяется бутен-1:



3. ЗАДАЧИ НА ЗНАНИЕ ИЗОМЕРИИ

Задачи на знание изомерии содержат обязательный общий элемент: для их решения необходимо найти все изомеры, имеющие данную молекулярную формулу. Это вызывает у школьников большие затруднения. Если число изомеров превышает 4, то подавляющее большинство учащихся, как правило, не справляется с нахождением всех изомеров, где бы ни встретилась такая задача — в школе или на олимпиаде. Причина этого — в отсутствии системы при поиске изомеров. Бессистемный перебор большого числа вариантов непрерывно приводит к потере некоторых из них. Процесс решения необходимо разбить на этапы, выстроенные в четкую логическую последовательность, т. е. так, чтобы завершение очередного этапа обеспечивало возможность перехода к следующему. Образно говоря, надо выстроить «логическую лестницу» и подниматься по ней со ступеньки на ступеньку, не пытаясь перепрыгнуть сразу через несколько. В основу алгоритма поиска можно положить в принципе разные схемы, в том числе и формально-логические. Но для школьного уровня обучения оптимальным является алгоритм, основанный на знакомых учащимся понятиях типов изомерии (структурная и пространственная) и ее видов. Конечно, процесс изучения изомерии в школе тоже должен быть систематическим, подчиненным логике.

Действующая школьная программа не предусматривает знакомства с понятием «хиральность» и оптической изомерией, но учащиеся могут прочесть о них в книгах:

1) Потапов В. М., Чертков И. Н. Строение и свойства органических веществ. — М.: Просвещение, 1984. Это учебное пособие по факультативному курсу для учащихся X класса;

2) Третьяков Ю. Д. и др. Химия. Справочные материалы. — М.: Просвещение, 1984. Это учебное пособие для повторения химии и подготовки к выпускным экзаменам за курс средней школы.

Во второй книге рассматривается изомерия как явление в целом, а также (очень кратко) — логика поиска изомеров. В настоящей книге последний вопрос излагается более подробно.

Ниже приводится общий алгоритм поиска изомеров и частные алгоритмы для отдельных этапов. Число вариантов, которые требуется перебрать на любом из этапов 2—5, невелико; перебор осуществляется каждый раз только по одному фактору.

Алгоритм 2 (изомеры)

1. Определить степень насыщенности состава и на основании этого сделать вывод, сколько л-связей и циклов и в каких сочетаниях может содержаться в молекулах искомым веществ.
2. Выписать все возможные в данном случае скелеты (с учетом результатов первого этапа) и пронумеровать их.
3. Для каждого из выписанных на втором этапе скелетов изобразить структурные формулы всех возможных изомеров положения (различные положения могут занимать кратные связи или заместители), получив таким образом полный набор всех структурных изомеров.
4. Для соединений, содержащих двойные связи $\text{C}=\text{C}$ или циклы (до восьмичленных), рассмотреть возможность существования геометрических изомеров. Если такие изомеры есть, изобразить их пространственные формулы.
5. Определить, молекулы каких веществ (из найденных на третьем и четвертом этапах) хиральны, и изобразить пространственные формулы для каждого оптического изомера.
6. Выписать индексы всех изомеров и пересчитать их.

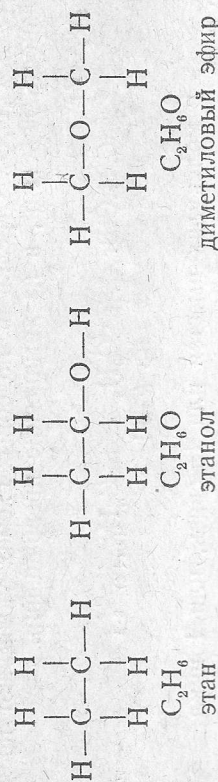
Этот алгоритм можно изобразить в виде наглядной схемы. Здесь и далее цифрами обозначены различные скелеты, заглавными буквами — структурные изомеры, имеющие данный скелет (таким образом, изомеры положения обозначаются одной цифрой, но с разными буквенными индексами, например 1А и 1Б), строчными буквами — геометрические изомеры, чертой над и под символом — оптические изомеры (например, 1Ав и 1Ае). В данной схеме число скелетов и изомеров выбрано условно; никакому конкретному случаю это не соответствует.

Каждая недостающая (до насыщенного состава) пара атомов водорода означает наличие в молекуле углеводорода либо одной π -связи, либо одного цикла.

Следует учитывать, что двойная связь содержит одну π-связь, а тройная — 2 π-связи. Число недостающих до насыщенного состава пар атомов водорода удобно обозначить определенным термином. Наиболее точно смысл в данном случае может быть выражен термином «*степень ненасыщенности состава*». Применяемый иногда за рубежом термин «эквивалентная ненасыщенность» весьма туманен, поэтому менее удобен.

Молекулярные формулы всех углеводородов можно записать в общем виде так: $C_n H_{(2n+2)-2k}$, где k — степень ненасыщенности состава.

Замена атома водорода на другой одновалентный атом (например, атом галогена) не меняет степень ненасыщенности состава, например: этан C_2H_6 и хлорэтан C_2H_5Cl . Степень ненасыщенности состава не изменяется также при введении в молекулу двухвалентного атома (например, атома кислорода) или нескольких таких атомов. Сравните:



В соединениях ненасыщенного состава, содержащих кислород, в образовании π -связей и циклов могут принимать участие не только атомы углерода, но и атомы кислорода.

Теперь формулируем алгоритм определения степени насыщенности состава для соединений, содержащих углерод, водород, галогены, кислород, т. е. как раз тех, которые изучаются в школьном курсе химии.

Алгоритм 2-1 (степень насыщенности состава)

1. Записать молекулярную формулу.
2. Заменить одновалентные атомы на водород.

1	СТЕПЕНЬ НЕНАСЫЩЕННОСТИ СОСТАВА		<div> <div>2π-связи</div> <div> <div>1</div> <div>2</div> </div> <div> <div>1A</div> <div>1B</div> <div>2A</div> <div>2B</div> </div> </div>	<div> <div>1π-связь + 1 цикл</div> <div> <div>3</div> <div>4</div> </div> <div> <div>3A</div> <div>4A</div> <div>4B</div> <div>4C</div> <div>4D</div> <div>4E</div> </div> </div>	2 цикла
2					5
3				скелеты	5A
4			структурные изомеры		5Aa 5Ab
5			геометрические изомеры		5Ab 5Ab'
				оптические изомеры	5Ab 5Ab'
6	<p>1A, 1A', 1B, 2Aa, 2Ab, 2B, 3A, 4A, 4Ba, 4Bb, 4Bb', 4Bc, 4Bc', 5Aa, 5Ab, 5Ab' - - всего 16 изомеров</p>				

Дополнительное замечание

Если требуется найти только структурные изомеры, то следует пройти три первых этапа и закончить выполнение алгоритма.

Рассмотрим более подробно каждый из этапов.

Первый этап: определение степени насыщенности состава. Известно, что молекулы насыщенных соединений не содержат кратных связей или циклов. Предельные углеводороды имеют общую формулу C_nH_{2n+2} . Если число атомов водорода уменьшить на 2, то формулы будем иметь формулы соединений такого состава C_nH_{2n} . Соединения такого состава содержат либо одну двойную связь ($C=C$), либо один цикл (алкены и циклоалканы). Убрав еще два атома водорода, получаем общую формулу C_nH_{2n-2} , которую имеют соединения следующих изомерных классов: диены (2π-связи), алкины (2π-связи), циклоалкены (1π-связь и 1 цикл), бициклоалканы (2 цикла). И т. д.

3. Записать полученную формулу в общем виде:

$$C_n H_{(2n+2)-2 \cdot k} \text{ или } C_n H_{(2n+2)-2 \cdot k O_m}$$

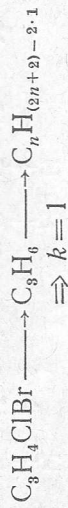
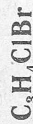
4. Определить степень ненасыщенности состава (k). Сделать вывод о том, что суммарное число π -связей и циклов равно k .

Дополнительные замечания

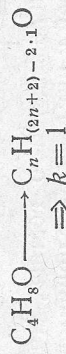
1. Понятие «ненасыщенные соединения» не является, к сожалению, однозначным. С одной стороны, не содержащие кратных связей вещества обычно относят к насыщенным. С другой стороны, циклоалканы и другие аналогичные циклические соединения имеют ненасыщенный состав и для них возможны реакции присоединения (например, гидрирование циклопропана). Применение термина «степень ненасыщенности состава» исключает эту неоднозначность.

2. При наличии в молекуле трехвалентного атома, например азота, общая формула соединений насыщенного состава имеет вид $C_n H_{(2n+2+p)N_p}$. Соответственно для определения степени ненасыщенности состава веществ, содержащих углерод, азот и водород, их формулу следует записывать так: $C_n H_{(2n+2+p)-2k} N_p$. В дальнейшем изложении этот случай не рассматривается, поскольку он практически не встречается ни в школьном курсе, ни в олимпиадных задачах.

В качестве примеров определения степени ненасыщенности состава рассмотрим вещества с молекулярными формулами $C_3 H_4 ClBr$, $C_4 H_8 O$ и $C_6 H_8 O_2$. Стрелки в подобных схемах указывают последовательность действий, а не химические превращения.



\Rightarrow в молекулах имеется или 1 π -связь, или 1 цикл



\Rightarrow в молекулах имеется или 1 π -связь, или 1 цикл

Возможные варианты:

- 1) 1 двойная связь $C=C$, атом кислорода не участвует в образовании π -связей (т. е. находится в виде эфирной $R-O-R'$ или гидроксильной $R-O-H$ группы), циклов нет;
- 2) 1 двойная связь $C=O$, двойных связей $C=C$ и циклов нет;
- 3) 1 карбоцикл, двойных связей $C=C$ и $C=O$ нет;
- 4) 1 гетероцикл 1"O" (это обозначение означает, что в цикле

содержится один атом кислорода), двойных связей $C=C$ и $C=O$ нет.



\Rightarrow в молекулах имеются или 2 π -связи, или 2 цикла, или 1 π -связь и 1 цикл

Возможные варианты:

- 1) 2 двойные связи $C=C$, циклов и двойных связей $C=O$ нет;
- 2) 1 тройная связь $C \equiv C$, циклов и двойных связей $C=O$ нет;
- 3) 1 двойная связь $C=C$ и 1 двойная связь $C=O$, второй атом кислорода не участвует в образовании π -связей, циклов нет;
- 4) 2 двойные связи $C=O$, циклов нет;
- 5) 2 карбоцикла, кратных связей нет;
- 6) 1 карбоцикл и 1 гетероцикл с одним атомом кислорода (1"O"), кратных связей нет;
- 7) 1 карбоцикл и 1 гетероцикл 2"O», кратных связей нет;
- 8) 2 гетероцикла (1"O» + 1"O»), кратных связей нет;
- 9) 1 двойная связь $C=C$ и 1 карбоцикл, атомы кислорода не участвуют в образовании π -связей и циклов;
- 10) 1 двойная связь $C=C$ и 1 гетероцикл 1"O", второй атом кислорода не участвует в образовании кратных связей и циклов;
- 11) 1 двойная связь $C=C$ и 1 гетероцикл 2"O»;
- 12) 1 двойная связь $C=O$ и 1 карбоцикл, второй атом кислорода не участвует в образовании π -связей и циклов;
- 13) 1 двойная связь $C=O$ и 1 гетероцикл 1"O».

Какое разнообразие возможностей для такой, казалось бы, несложной формулы! А ведь каждому случаю соответствует несколько скелетов, каждому скелету — несколько изомеров положения и т. д. Общее число изомеров в данном случае приближается к 100, но предлагаемый здесь систематический поиск гарантирует, что все они будут найдены, необходимы только время и внимательность. Бессистемный поиск никакой надежды на успех не дает.

В ряде случаев (например, для соединений с молекулярной формулой $C_6 H_8 O_2$) не все изомеры реально существуют. Некоторые из них слишком неустойчивы и, даже образовавшись в какой-либо реакции, быстро перегруппировываются или подвергаются более сложным превращениям. Так, не существуют в виде индивидуальных веществ енолы, 1,1-диолы.

Вывод: надо выписать формулы всех изомеров и затем, используя знание химии, исключить те, которые не существуют как самостоятельные вещества («не стоят в банке»).

Второй этап: определение возможных скелетов молекул. Поиск всех возможных скелетов также должен быть систематическим. Рассмотрим алгоритм нахождения всех ациклических и моноклических скелетов C_n .

Алгоритм 2-2а (ациклические скелеты C_n)

1. Первым написать неразветвленный скелет, содержащий n атомов углерода.
2. Найти все скелеты, содержащие в главной цепи $(n-1)$ атомов углерода. Для этого:
 - а) изобразить неразветвленный скелет C_{n-1} ;
 - б) разделить его пополам (пунктиром) и, исключив из рассмотрения концевые атомы (присоединение к ним атома углерода удлиняет главную цепь), отметить стрелкой структурно-различные атомы углерода, к которым можно добавить C_1 ;
 - в) последовательно написать скелеты с $(n-1)$ атомами углерода в главной цепи.
3. Найти все скелеты, содержащие в главной цепи $(n-2)$ атомов углерода. Для этого следует поступать аналогично тому, как описано в п. 2, но учитывать, что два атома углерода можно присоединить двумя разными способами: $(C_1 + C_1)$ или C_2 . Фрагмент C_2 можно добавлять, начиная с третьего от начала цепи атома углерода, поскольку присоединение его к первому или второму атому приведет к удлинению главной цепи.
4. Последовательно переходить к скелетам, содержащим в главной цепи $(n-3)$, $(n-4)$ и т. д. атомов углерода, перебирая все возможные сочетания:

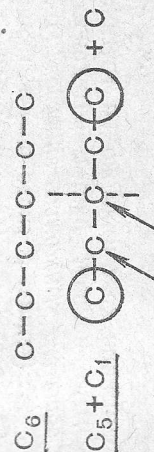
$$(C_{n-3} + C_3) \quad (C_{n-3} + C_2 + C_1) \quad (C_{n-3} + C_1 + C_1 + C_1) \\ (C_{n-4} + C_4) \quad (C_{n-4} + C_3 + C_1) \quad (C_{n-4} + C_2 + C_2) \\ (C_{n-4} + C_2 + C_1 + C_1) \quad (C_{n-4} + C_1 + C_1 + C_1 + C_1)$$

При этом следует помнить, что фрагмент C_3 можно присоединить двумя разными способами, которые соответствуют радикалам пропил- и изопропил-; фрагмент C_4 — четырьмя способами, соответствующими радикалам бутил-, втор-бутил-, изобутил- и трет-бутил.

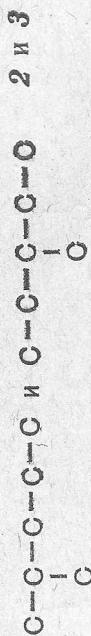
При использовании данного алгоритма главное — уловить логику поиска, поскольку в школьном курсе обучения химии нет необходимости рассматривать скелеты более сложные, чем C_7 .

Примеры.

Ациклические скелеты C_6



Два варианта:



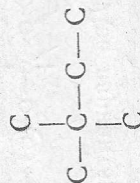
Нет ни одного варианта: присоединение фрагмента C_2 к любому атому ведет к удлинению главной цепи.

$$\underline{C_4 + C_1 + C_1}$$

а) фрагменты C_1 присоединяются к одному атому:



Один вариант:



б) фрагменты C_1 присоединяются к разным атомам:



Единственный вариант:



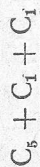
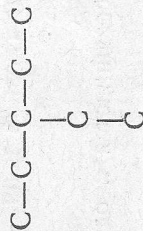
Скелетов C_6 , содержащих в главной цепи три атома углерода, не существует (полезно предложить учащимся убедиться в этом самостоятельно).

Вывод: имеется 5 различных ациклических скелетов C_6 .

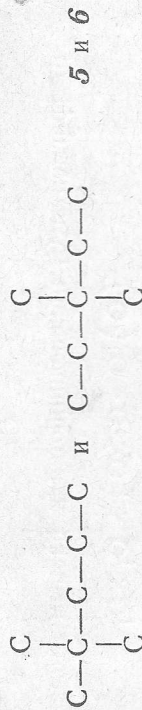
Ациклические скелеты C_7



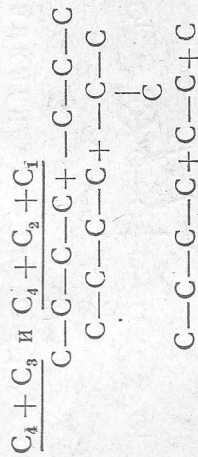
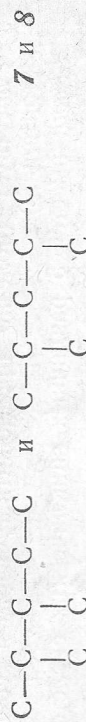
2 и 3



а) оба фрагмента C_1 присоединяются к одному атому;



б) фрагменты C_4 присоединяются к разным атомам;



Во всех случаях присоединение к цепи C_4 фрагментов C_2 или C_3 ведет к удлинению главной цепи:



Скелетов C_7 , содержащих в главной цепи три атома углерода, нет.
Вывод: существует 9 различных ациклических скелетов C_7 .

Дополнительное замечание

Задача нахождения всех структурных изомеров алканов фактически сводится к задаче нахождения всех ациклических скелетов S_n .

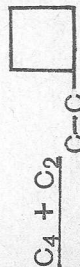
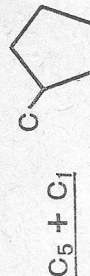
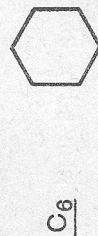
Алгоритм 2-26 (моноклические скелеты C_n)

1. Выписать скелет с n атомами углерода в цикле.
2. Последовательно переходить к скелетам, содержащим в цикле $(n-1)$, $(n-2)$ и т. д. атомов углерода. Логика поиска аналогична описанной в алгоритме 2-2а.

Дополнительное замечание

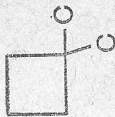
Циклические скелеты удобно изображать в виде многоугольников, предполагаемая наличие в каждой вершине атома углерода. Аналогичные изображения используют и в качестве предельно упрощенных структурных формул, учитывая при этом, что незакрытые связи с соседними атомами углерода валентности затрачены на связь с соответствующим числом атомов водорода (валентность углерода равна 4).

Пример.

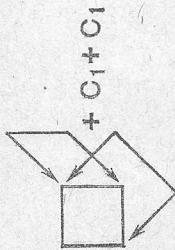
Моноклинические скелеты S_a 

$$\underline{C_4 + C_1 + C_1}$$

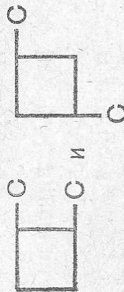
а) оба фрагмента C_1 присоединяются к одному атому;



б) фрагменты C_1 присоединяются к разным атомам;

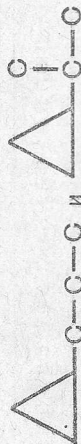


Два варианта:



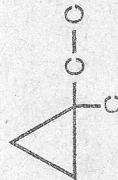
$$\underline{C_3 + C_2}$$

Два варианта:

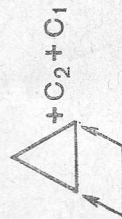


$$\underline{C_3 + C_2 + C_1}$$

а) фрагменты C_2 и C_1 присоединяются к одному атому;
один вариант:



б) фрагменты C_2 и C_1 присоединяются к разным атомам;



Один вариант:

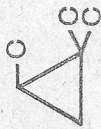


10

$$\underline{C_3 + C_1 + C_1 + C_1}$$

а) два фрагмента C_1 присоединяются к одному атому, а третий — к другому;

один вариант:



11

б) все три фрагмента C_1 присоединяются к разным атомам;

один вариант:



12

Вывод: имеется 12 разных моноклических скелетов C_6 (соответственно существует 12 структурных изомеров циклоалканов с молекулярной формулой C_6H_{12}).

Третий этап: определение структурных изомеров. На этом этапе никаких сложностей нет. Надо только обратить внимание на то, что здесь необходимо приводить структурные формулы веществ, а не скелеты молекул.

Четвертый этап: определение геометрических изомеров. Для поиска геометрических изомеров также используется алгоритм.

Алгоритм 2-4 (геометрические изомеры)

1. Среди всех приведенных на третьем этапе структурных формул выбрать такие, в которых имеется двойная связь $C=C$ или цикл (не более восьмичленного).

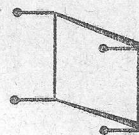
2. Из соединений с двойной связью $C=C$ выбрать такие, в котором ни на одном из концов двойной связи нет одинаковых заместителей. Привести пространственные формулы геометрических изомеров этих веществ.

3. Из циклических соединений выбрать такие, в которых к циклу в разных местах присоединено не менее двух одинаковых или разных заместителей или алкильных групп. Привести пространственные формулы геометрических изомеров этих веществ.

Дополнительное замечание

Если с циклом связано более двух заместителей, то число геометрических изомеров более двух.

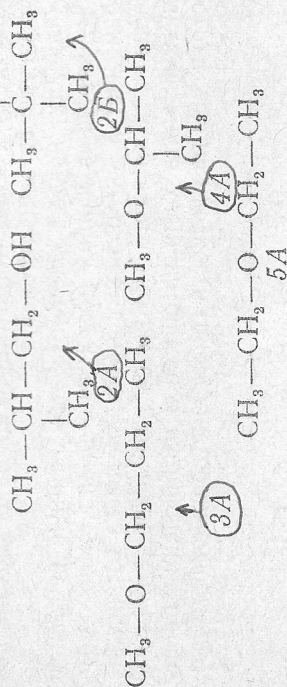
Пример. Найти все геометрические изомеры 1,2,3,4-тетраметилциклобутана.



Все группы $-CH_3$ направлены вверх:

1

3. Структурные изомеры (различные положения может занимать гидроксильная группа в скелетах 1 и 2):



Всего 7 структурных изомеров.

4. Геометрических изомеров нет, так как во всех молекулах отсутствуют двойные связи $C \equiv C$ и циклы.

5. Оптические изомеры. Асимметрический атом углерода (отмечен звездочкой) имеется только в молекулах вещества **1Б**. Эти молекулы хиральны:



ОПТИЧЕСКИЕ ИЗОМЕРЫ БУТАНОЛА-2

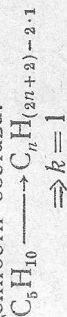
6. Выпишем номера изомеров: $1A, 1B, \overline{1B}, 2A, 2B, 3A, 4A, 5A$.

Вывод: существует 8 изомеров с молекулярной формулой $C_4H_{10}O$.

Выписывая номера изомеров (как в данной, так и в других аналогичных задачах), надо быть очень внимательным. Так, в рассмотренном примере включение в общее число изомеров номера $1B$ является неверным, поскольку существуют два пространных изомера ($1B$ и $\overline{1B}$) с такой структурной формулой. Итак, правильно: $1B$, $\overline{1B}$; неправильно: $1B$ или $1B$, $\overline{1B}$. Учитель обязательно должен обратить внимание школьников на этот важный, но психологически непростой момент.

Изомеры с молекулярной формулой C_5H_{10}

1. Степень ненасыщенности состава:



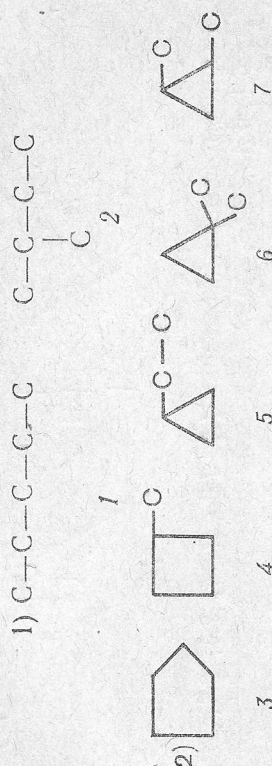
\Rightarrow в молекулах имеется или 1л-связь, или 1 цикл

Возможные варианты:

1) алкены;

2) циклоалкены.

2. Скелеты:

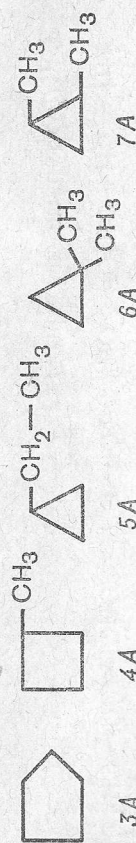
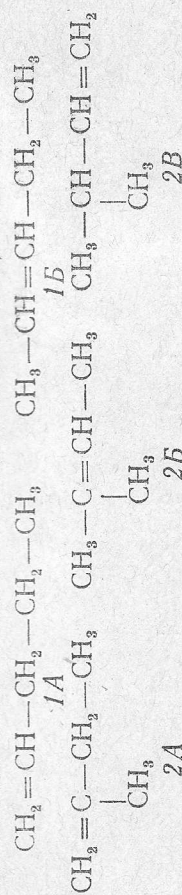


Примечание



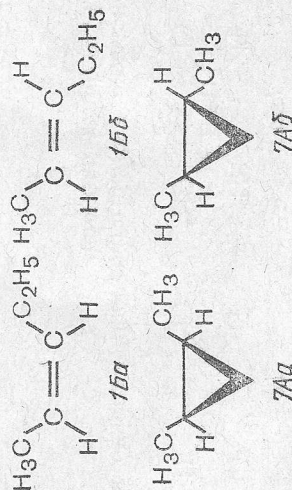
Вариант $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ — C | C в данном случае невозможен, так как молекула с таким скелетом не может содержать двойную связь $\text{C}=\text{C}$.

3. Структурные изомеры (в данном случае различные положения в скелетах 1 и 2 может занимать двойная связь):

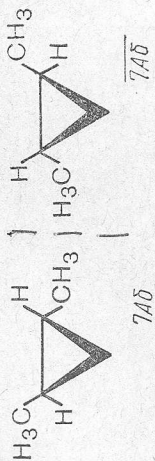


Всего 10 структурных изомеров.

4. Геометрические изомеры (возможны только для соединений 1Б и 7А):



5. Асимметрические атомы углерода есть только в молекулах 7Аа и 7Аб, но молекула 7Аа имеет плоскость симметрии и потому ахиральна (ее отражение в плоском зеркале совмещается с ней самой). Молекулы 7Аб хиральны:



6. Выпишем номера изомеров: 1А, 1Ва, 1Бб, 2А, 2Б, 2В, 3А, 4А, 5А, 6А, 7Аа, 7Аб, 7Аб.

Вывод: существует 13 изомеров с молекулярной формулой C_6H_{10} .

Изомеры с молекулярной формулой C_3H_5Cl

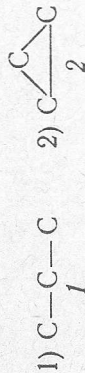
1. Степень ненасыщенности состава:



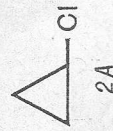
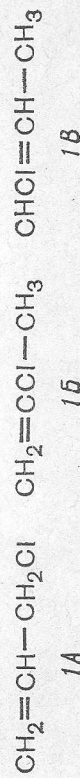
\Rightarrow в молекулах имеется или 1π-связь, или 1 цикл

Возможные варианты:

- 1) хлоралкены;
- 2) хлорциклоалканы.
2. Скелеты:

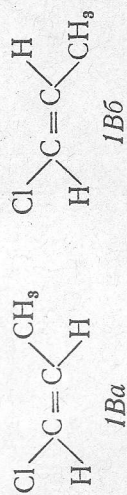


3. Структурные изомеры:



Всего 4 структурных изомера.

4. Геометрические изомеры (возможны только в случае соединения 1Б):



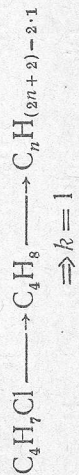
5. Оптические изомеры отсутствуют, поскольку в молекулах данных веществ нет асимметрических атомов углерода.

6. Выпишем номера изомеров: 1А, 1Б, 1Ва, 1Бб, 2А.

Вывод: существует 5 изомеров с молекулярной формулой C_3H_5Cl .

Изомеры с молекулярной формулой C_4H_7Cl

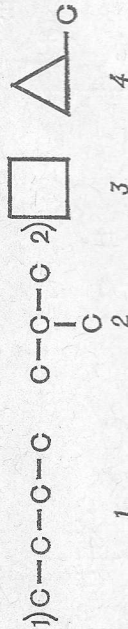
1. Степень ненасыщенности состава:



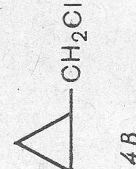
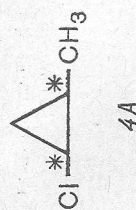
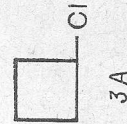
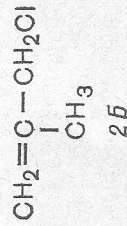
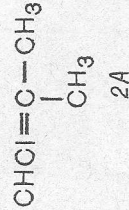
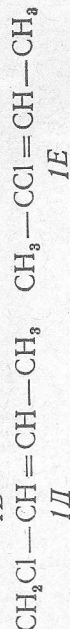
\Rightarrow в молекулах имеется или 1 π-связь, или 1 цикл

Возможные варианты:

- 1) хлоралкены;
- 2) хлорциклоалканы.
2. Скелеты:

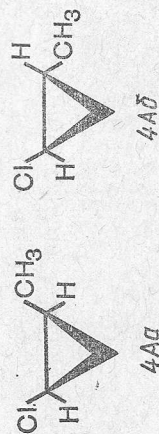
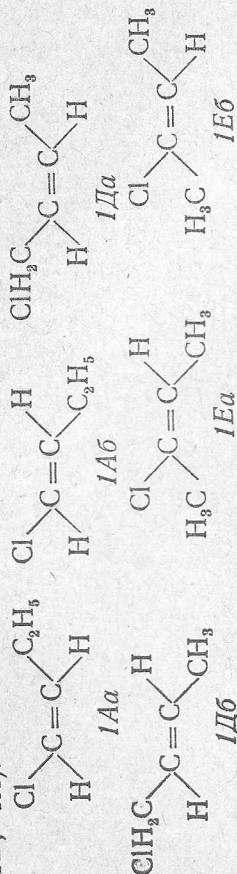


3. Структурные изомеры (различные положения в скелете могут занимать двойная связь и атом хлора):

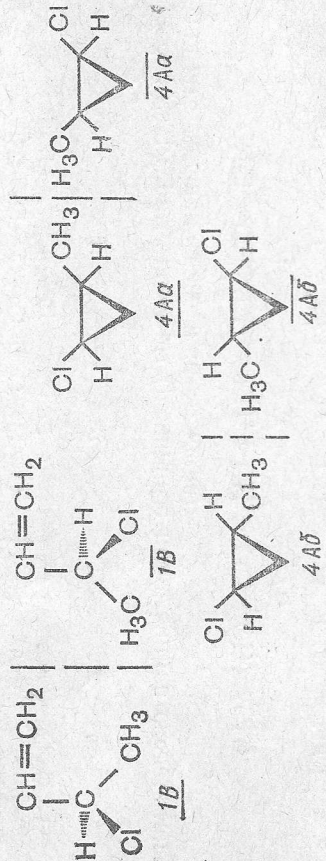


Всего 12 структурных изомеров.

4. Геометрические изомеры (возможны для соединений 1A, 1D, 1E, 4A):



5. Асимметрические атомы углерода есть в молекулах 1B, 4Aa, 4Ab; все эти молекулы хиральны, поскольку в них нет плоскости симметрии:

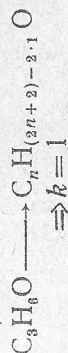


6. Выпишем номера изомеров: 1Aa, 1Ab, 1B, 1B, 1G, 1Da, 1Db, 1Ea, 1Eb, 2A, 2B, 3A, 4Aa, 4Ab, 4Ab, 4B, 4B.

Вывод: существует 19 изомеров с молекулярной формулой $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$.
 ∇ По приведенным образцам в качестве упражнения найдите самостоятельно все изомеры с молекулярной формулой $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ (здесь структурных изомеров 21, а всего, включая пространственные, 28). Не все эти вещества к настоящему времени синтезированы, некоторые из них малоустойчивы.

Изомеры с молекулярной формулой $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

1. Степень ненасыщенности состава:



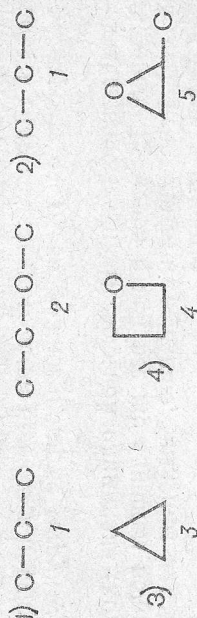
$$\Rightarrow k = 1$$

⇒ в молекулах имеется или 1л-связь, или 1 цикл

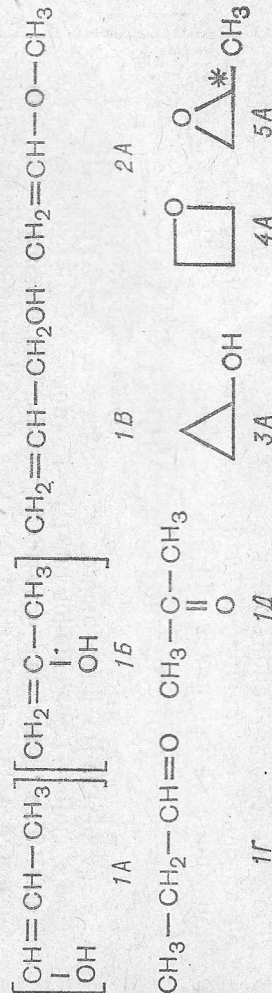
Возможные варианты:

- 1) 1 двойная связь $\text{C}=\text{C}$, циклов нет, атом кислорода входит в состав насыщенных группировок (спиртовой или эфирной);
- 2) 1 двойная связь $\text{C}=\text{O}$, циклов нет;
- 3) 1 карбоцикл, двойных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ нет;
- 4) 1 гетероцикл 1 «О», двойных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ нет.

2. Скелеты:



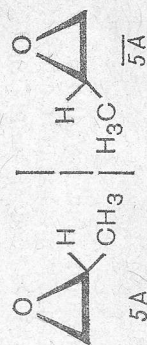
3. Структурные изомеры (в данном случае возможны лишь различные положения гидроксильной и карбонильной групп в скелете 1):



Всего 9 структурных изомеров, из них устойчивых 7.

4. Геометрических изомеров нет (они могли быть у соединения со структурой 1A, но оно неустойчиво и не существует как самостоятельное вещество).

5. Асимметрические атомы углерода есть в молекулах вещества 5A. Эти молекулы хиральны:



6. Выпишем номера изомеров, существующих как самостоятельные вещества: 1B, 1G, 1D, 2A, 3A, 4A, 5A, 5A.

Вывод: существует 8 изомеров с молекулярной формулой $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.
 Еще 2 изомера неустойчивы (енолы); образовавшиеся в ходе какой-либо реакции, они быстро перегруппировываются в карбонильные соединения (1G или 1D) или взаимодействуют с имеющимися реагентами. Таким образом, енолы играют большую роль во многих процессах, где они возникают в качестве промежуточных частей.

Задача 6 (В-71). В соединении $C_4H_4Cl_4$ все атомы хлора структурно эквивалентны. Как это понять? Напишите возможные структуры изомеров соединений такого состава.

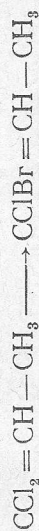
В данном случае число изомеров велико, и даже простое выписывание их формул — довольно утомительное занятие. Такие задачи, без сомнения, не следует использовать в преподавании; здесь же она приведена по трем причинам:

1) этот достаточно сложный пример позволяет убедительно продемонстрировать силу изложенного выше подхода к поиску изомеров; 2) здесь встречается очень важное понятие «структурная эквивалентность»;

3) эта задача давалась на Всесоюзной олимпиаде (хотя, по мнению автора, число изомеров в ней все же слишком велико).

Прежде чем переходить к решению, выясним смысл термина «структурная эквивалентность».

Атомы называются структурно-эквивалентными в том случае, когда замена любого из них на другой атом той же валентности приводит к одному и тому же структурному изомеру, т. е. к веществам с одинаковой структурной формулой. Например, структурно-эквивалентны атомы хлора в 1,1-дихлорпролене-1 — при замене любого из них на бром получается только один структурный изомер — 1-бром-1-хлорпропен-1:

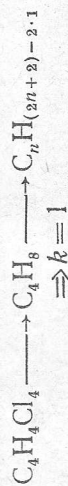


Тот факт, что в данном случае при такой замене образуется два геометрических изомера (*цис* и *транс*), никакого значения не имеет, поскольку речь здесь идет о структурной эквивалентности. Атомы хлора в приведенном примере структурно-эквивалентны, но неэквивалентны пространственно. Характер пространственной неэквивалентности двух атомов отражается терминами «атомы энантиотопны» (их замена приводит к двум энантиомерам) и «атомы диастереотопны» (при замене каждого из них получаются диастереомеры). Для понимания различий между структурной и пространственной эквивалентностью необходимо хорошо знать смысл понятий «химическое строение», «структурная формула» (отражает определенное химическое строение), «пространственное строение», «пространственная формула» (отражает определенное пространственное строение).

Решение.

Сначала необходимо найти все структурные изомеры.

1. Степень ненасыщенности состава:

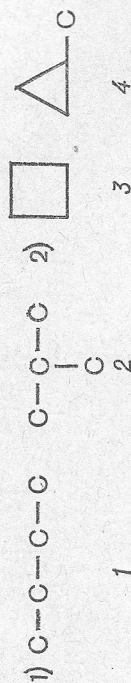


\Rightarrow в молекулах имеется или 1π-связь, или 1 цикл

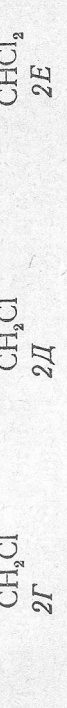
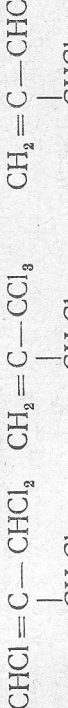
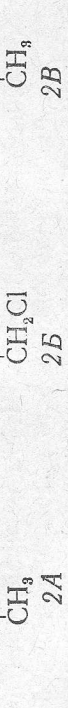
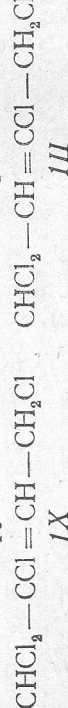
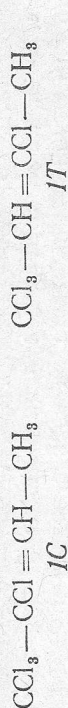
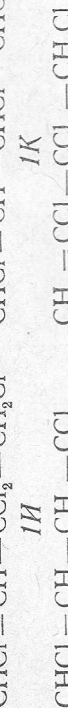
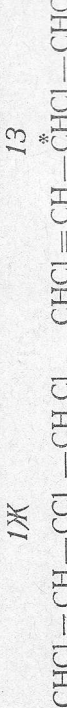
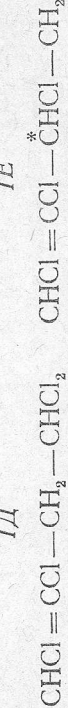
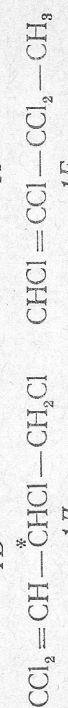
Возможные варианты:

- 1) тетрахлоралкены;
- 2) тетрахлорциклоалканы.

2. Скелеты:



3. Структурные изомеры (различные положения могут занимать атомы хлора во всех скелетах и двойная связь в скелете 1):

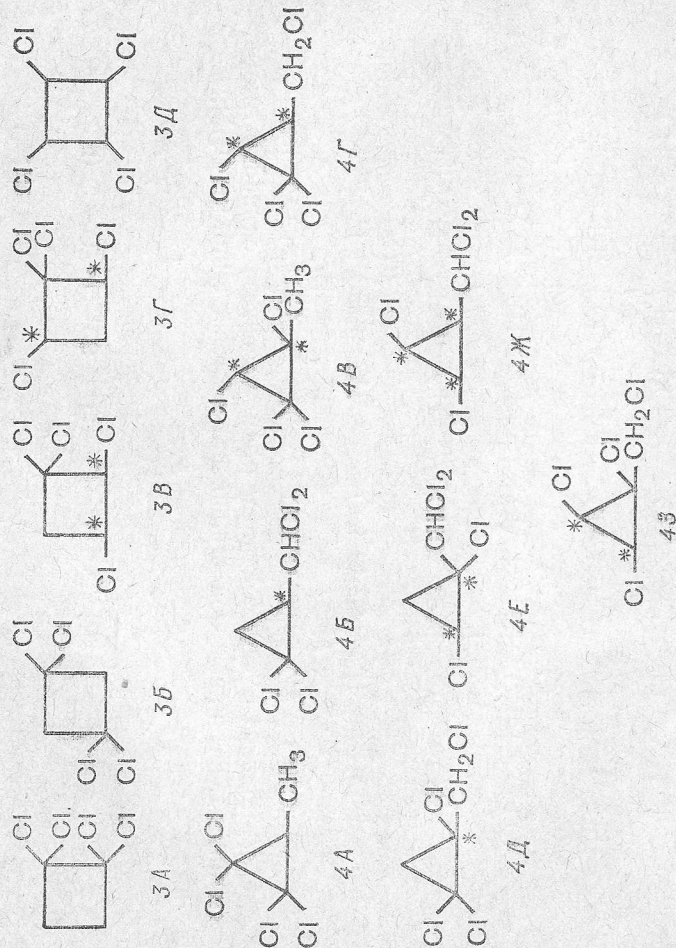


2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАДАЧИ

При всем многообразии количественных задач можно формулировать некоторые общие идеи, которыми следует руководствоваться при их решении. Их и рассмотрим в первую очередь.

2.1. ОБЩАЯ ЛОГИКА ПОДХОДА К РЕШЕНИЮ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ. СИСТЕМА ОБОЗНАЧЕНИЙ И ФОРМА ЗАПИСИ. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

В решении любой расчетной задачи имеются два аспекта: химический и математический. Основу для расчетов, необходимые количественные соотношения дают химические формулы и уравнения. Каким же образом? Вещества состоят из частиц — молекул, атомов или ионов; молекулы также состоят из частиц — атомов, причем в молекулах обычных (не высокомолекулярных) веществ число атомов каждого элемента строго определенное. В ходе химической реакции число атомов не изменяется, они лишь иначе группируются в молекулы. Все эти моменты количественно выражаются *индексами* в простейших и молекулярных формулах и *коэффициентами* в уравнениях химических реакций: индексы показывают соотношение между числом атомов разных элементов в данном веществе, а коэффициенты — соотношение между числом реагирующих и образующихся молекул. Но химики обычно работают не с отдельными молекулами, а с макроскопическими количествами веществ, содержащими очень много молекул. Как же суметь взять столько веществ **А** и **Б**, чтобы они прореагировали нацело, в точном соответствии с уравнением реакции? Ведь пересчитать молекулы невозможно! Выход есть, и он известен: за единицу количества вещества нужно выбрать некоторое *число частиц* (молекул, атомов, ионов) и установить массу такого количества для всех веществ. В этом случае, *взвесив* определенное число граммов вещества, мы будем точно знать, сколько молекул имеется в данной навеске — нереальную операцию пересчета молекул удавалось заменить обычным взвешиванием, что, несомненно, очень удобно. Остается только решить вопрос о том, *сколько же частиц* приписать за единицу количества вещества. В принципе это число можно было бы выбрать любым, например $1 \cdot 10^{23}$. Но в таком случае придется определять, свести в таблицу и выучить массы единицы количества вещества для всех известных веществ, причем получен-



Всего 43 структурных изомера.

4. Геометрические изомеры существуют для соединений $1E, 1J, 13, 1I, 1K, 1L, 1C, 1T, 1U, 1F, 14, 1X, 1Ш, 2B, 2Г, 3B, 3Г, 3Д, 4B, 4Г, 4E, 4Ж, 4З$. Асимметрические атомы углерода (отмечены звездочкой) имеются в молекулах веществ $1Д, 13, 1К, 1Н, 1Р, 3В, 3Г, 4Б, 4В, 4Г, 4Д, 4Е, 4Ж, 4З$; все эти молекулы хиральны, за исключением молекул *cis*-изомера $3Г$ (здесь имеется плоскость симметрии). Для ответа на вопрос задачи приводить пространственные формулы пространственных изомеров нет необходимости.

5. Структурно-эквивалентные атомы хлора имеются в соединениях 1С, 2Е, 3А, 3Б, 3Д, 4А.

Дополнительное замечание

Для всех изомеров со скелетом I различные положения могут занимать как двойная связь, так и атомы хлора. Это приводит к большому многообразию изомеров. Чтобы не пропустить ни один из них, необходимо сначала фиксировать положение двойной связи (изомеры $IA-IV$) и варьировать положение атомов хлора, причем в той же определенной системе. Например, начать с тех изомеров, в которых максимально возможное число атомов хлора находится у первого атома углерода ($IA-IV$). Логике поиска отражает последовательность, в которой изомеры выписаны выше.

ные числа будут очень неудобными. Гораздо удобнее выбрать это число частиц так, чтобы масса единицы количества вещества (в граммах) была численно равна его относительной атомной (для веществ, состоящих из атомов) или молекулярной массе. Последние величины химикам хорошо известны и близки, поскольку с точностью до целых единиц относительная атомная масса равна массовому числу (сумме чисел протонов и нейтронов в ядре данного атома).

Единицей количества вещества, выбранной именно таким образом, и является *моль* (речь здесь идет о сути, о понимании данного вопроса сегодня, а не об истории утверждения в химии понятия «моль», которая была далеко не столь логичной и последовательной). Все соотношения между числом атомов и молекул, задаваемые индексами в формулах и коэффициентами в уравнениях, оказываются справедливыми и для соотношений между числом молей атомов или веществ. Из этого следует важнейший вывод:

Химик должен мыслить в категориях молей, определяя массы веществ только там, где это действительно необходимо.

Всю изложенную здесь логику обязательно надо довести до сознания школьников, чтобы они ее буквально «прочувствовали».

Решение расчетных задач «в граммах» с использованием метода пропорций не выявляет молярные соотношения и в силу этого уводит школьников от понимания истинных причин наличия в химии определенных количественных зависимостей; оно также сильно усложняет сам расчет, делая его более громоздким. Поэтому такой подход не может быть рекомендован. Получение правильного численного ответа далеко не самое главное при решении задач. Гораздо важнее закрепить с их помощью правильное понимание учащимися многих важнейших понятий химии (химическая реакция, уравнение химической реакции, коэффициенты в уравнении химической реакции, количество вещества, единица количества вещества, молярная масса и др.), а также научить грамотно использовать эти понятия.

Система обозначений и форма записи. Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИУПАС или ИЮПАК) приняты следующие наименования величин и их обозначения (индекс **Б** указывает, что данная величина относится к веществу **Б**)¹:

Обозначение	Наименование величины	Единицы измерения
$A_r(^{35}\text{Cl})$	Относительная атомная масса данного нуклида (в приведенном примере — ^{35}Cl)	Величина безразмерная
$A_r(\text{Cl})$	Атомный вес данного элемента, или относительная атомная масса элемента. ИЮПАК рекомендует использовать первый термин во избежание путаницы с относительной атомной массой определенного нуклида. Это средняя величина, относящаяся к природной смеси изотопов. Именно она приводится в периодической таблице Д. И. Менделеева и наиболее часто используется химиками (поскольку они обычно работают как раз с природными смесями изотопов)	Величина безразмерная
$M_r(\text{Б})$	Молекулярный вес, или относительная молекулярная масса; первый термин предпочтительнее, поскольку $M_r(\text{Б})$ относится к природным смесям изотопов элементов, атомы которых входят в состав данной молекулы. Для расчета $M_r(\text{Б})$ используют значения атомных весов $A_r(\text{Э})$	Величина безразмерная
$m_{\text{Б}}$ или $m(\text{Б})$	Масса вещества	г
$n_{\text{Б}}$ или $n(\text{Б})$; если буква n используется для других обозначений, то: $\nu_{\text{Б}}$ или $\nu(\text{Б})$	Количество вещества	моль
$M_{\text{Б}}$ или $M(\text{Б})$	Молярная масса (масса одного моля вещества)	г/моль
N_A	Число Авогадро (число частиц в одном моле): $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$	частица/моль

¹ См.: Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. — М., 1979. — Т. 1. Полном 2.

Обозначение	Наименование величины	Единицы измерения
N	Число частиц (молекул, атомов, ионов). Равно количеству вещества, умноженному на число Авогадро: $N = n \cdot N_A$	Частицы
$V(B)$	Объем, занимаемый веществом B	m^3 , в химии используется: л, мл
$V_m(B)$	Молярный объем вещества B . Равен отношению объема, занимаемого веществом, к количеству вещества: $V_m(B) = \frac{V(B)}{n_B}$	$m^3/\text{моль}$ л/моль
w_B	Массовая доля вещества B в смеси. Равна отношению массы B к массе всей смеси. Для смеси из трех веществ: $w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_B} = \frac{m_B}{m_{\text{смеси}}}$	Величина безразмерная
x_B	Молярная доля вещества B в смеси. Равна отношению количества вещества B (числа его молей) к суммарному количеству всех веществ в смеси. Для смеси из трех веществ: $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_B}$	Величина безразмерная
φ_B	Объемная доля вещества B в смеси. Равна отношению объема, занимаемого веществом B , к объему всей смеси: $\varphi_B = \frac{V_B}{V}$	Величина безразмерная

Обозначение	Наименование величины	Единицы измерения
c_B или $[B]$	Концентрация. Равна числу молей вещества B , содержащихся в 1 л раствора. Выражение «0,1 М раствор» означает, что речь идет о растворе с концентрацией 0,1 моль/л; эта запись читается: «децимолярный раствор»	моль/л

Дополнительное замечание

Разъяснения по поводу использования терминов «относительная атомная масса» и «атомный вес» даны председателем Комиссии ИЮПАК по атомным весам и относительной распространенности изотопов профессором Н. И. Холденом в статье «Атомный вес: быть или не быть?», которая перепечатана журналом «Химия и жизнь» (1982, № 6, с. 29—31) из бюллетеня ИЮПАК «International Newsletter on Chemical Education» (1981, № 16). Ниже приведены выдержки из этой статьи.

«Однако Комиссия по номенклатуре неорганической химии ИЮПАК в своем докладе Отделению неорганической химии высказала мнение, что термин «атомный вес» следует сохранить. Сейчас, двадцать лет спустя, и Международная комиссия по атомным весам и относительной распространенности изотопов (МКВАВ) активно выступает за его сохранение.

Нынешнее, одобренное ИЮПАК определение атомного веса (средней относительной атомной массы) элемента, полученного из определенного источника, гласит, что он равен «отношению средней массы атома элемента к $1/12$ массы атома ^{12}C ».

«Новое определение было принято как ИЮПАК, так и Международным союзом теоретической и прикладной физики (ИЮПАП). Однако впоследствии ИЮПАП отказался от названия «атомный вес» и ввел вместо него понятие «относительной атомной массы» с тем же определением; это решение было вызвано ложным сообщением, будто такое же решение принял ИЮПАК на своей генеральной ассамблее в Давосе (Швейцария) в сентябре 1979 г.»

«Относительная атомная масса» и «атомная масса» сейчас однозначно используются физиками для обозначения массы единичного атома определенного изотопа, и было бы неверно использовать тот же самый термин для смеси изотопов, характеризующей элемент».

«Никто так и не представил ни одного убедительного довода в пользу необходимости какой-либо реформы. Более того, предлагаемая альтернатива — термин «относительная атомная масса» — может вызвать во много раз большую путаницу».

масса была *численно* равна относительной молекулярной массе, означает:

$$M_B = \left(\frac{1}{12} m_{12C} \right) \cdot N_A \cdot M_r(B)$$

После сокращения получаем:

$$1 = \left(\frac{1}{12} m_{12C} \right) \cdot N_A, \text{ т. е. } N_A = \frac{1}{\frac{1}{12} \cdot m_{12C}}$$

Число Авогадро есть обратная величина численному значению атомной единицы массы.

Если масса одного моля равна M_B , то масса n молей будет в n раз больше:

$$m_B = n_B \cdot M_B$$

Данное уравнение — основа всех расчетов по химическим формулам и уравнениям. Это «закон Ома в химии»¹: зная любые две величины, можно найти третью.

Ключевой величиной является n_B — количество вещества, по скольку индексы в формулах и коэффициенты в уравнениях задают соотношение именно между значениями n_i атомов или веществ.

Для смеси веществ справедливы выражения:

$$m_B = W_B \cdot m_{\text{смеси}} \\ n_B = X_B \cdot \sum_i n_i,$$

где $\sum_i n_i$ — суммарное количество всех веществ смеси.

Перейдем к логике решения расчетных задач.

Алгоритм 3 (расчетные задачи)

1. Привести все необходимые формулы веществ и уравнения всех реакций (именно уравнения, а не схемы, так как для дальнейших расчетов нужны коэффициенты). Известные вещества обозначить заглавными буквами **A**, **B**, **B** и т. д., а неизвестные индексы в формулах — строчными x , y , z или a , b , d (например, $C_aH_bO_d$); s лучше не использовать во избежание путаницы с символом углерода.

2. Привести в удобную для использования форму сообщаемые в условии числовые данные. В подавляющем большинстве случаев

¹ Автором этого яркого и очень хорошо запоминающегося сравнения является кандидат химических наук Г. Я. Румба, сотрудник Рижского политехнического института.

Кроме рекомендованных ИЮПАК обозначений, в химии достаточно широко применяют понятие «процент», особенно часто для выражения содержания вещества в растворе; обозначение — %**B**. При использовании этого понятия необходимо учитывать следующее:

1. Выражения «процентная концентрация раствора равна **B**» или «концентрация вещества **B** равна 5%» неверны, поскольку термин «концентрация» обозначает вполне определенную величину, имеющую вполне определенную размерность (моль/л). Следует говорить: «В растворе содержится 5% вещества **B**» или «5%-ный раствор вещества **B**»; последнее выражение употребляется химиками наиболее часто, поскольку оно кратко и поэтому удобно.

2. Говоря о процентном содержании, обычно имеют в виду отношение по массе. В тех случаях, когда в процентах выражают объемное содержание, это надо специально оговаривать.

3. Нельзя путать понятия «массовая доля» и «процентное содержание». Содержание вещества **B** в смеси (по массе) можно выражать или значением его массовой доли, или в процентах; использование фраз типа «массовая доля вещества **B** равна 5%» недопустимо.

4. Иногда применение понятия «процент» более удобно, чем понятия «массовая доля». Во всех остальных случаях следует использовать понятие «массовая доля» как более строгое и рекомендованное ИЮПАК.

Основные соотношения

Выразим молярную массу через массу молекул. Очевидно, что если в 1 моль содержится N_A молекул, то их масса будет в N_A раз больше массы одной молекулы:

$$M_B = m_{\text{молекулы B}} \cdot N_A$$

Массу молекулы можно выразить через массу атомной единицы массы $\left(\frac{1}{12} m_{12C} \right)$ и относительную молекулярную массу:

$$m_{\text{молекулы B}} = \left(\frac{1}{12} m_{12C} \right) \cdot M_r(B)$$

Отсюда

$$M_B = \left(\frac{1}{12} m_{12C} \right) \cdot N_A \cdot M_r(B)$$

Перепишем это выражение, указав размерность:

$$M_B \cdot \text{г} \cdot \text{моль}^{-1} = \left(\frac{1}{12} m_{12C} \right) \cdot \text{г} \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot N_A \cdot \text{молекул} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot M_r(B)$$

Все размерности здесь можно сократить. Проведя такое сокращение, получаем выражение, в котором стоят только численные значения (безразмерные). Именно это выражение и дает основание для выбора численного значения N_A : требование, чтобы молярная

Дать единое определение понятия «химическая формула» нельзя, так как химические формулы фактически представляют собой краткий, емкий и очень наглядный способ записи информации о веществе, объем и характер которой могут быть разными. Соответственно существует несколько типов формул (см. правила ИЮПАК). Каждый из них несет вполне определенную информацию, которая и определяет способ и область использования формул того или иного типа. Рассмотрим типы химических формул в порядке увеличения «вернутой» в них информации о веществе.

Простейшая формула показывает, атомы каких элементов и в каком соотношении входят в состав вещества; ее записывают с помощью символов химических элементов и подстрочных индексов, например: $C_xH_yO_z$, где x , y , z — целые числа, не имеющие общего делителя (поэтому формула и называется простейшей). Определяется простейшая формула из данных элементного анализа; по этой причине она имеет второе название — *эмпирическая*. Число атомов каждого элемента в молекуле простейшей формулы не отражает. Например, простейшая формула этана — CH_3 , этилена. пропилена, циклопропана — CH_2 , ацетилена и бензола — CH .

Молекулярная формула (в дополнение к той информации, которую дает простейшая формула) показывает, сколько атомов каждого элемента входит в состав молекулы. Индексы в молекулярной формуле в целом число раз больше, чем соответствующие индексы в простейшей формуле: $(C_xH_yO_z)_p$ (в скобках — простейшая формула). Так, молекулярная формула этана — C_2H_6 или $(CH_3)_2$, этилена — C_2H_4 или $(CH_2)_2$, пропилена и циклопропана — C_3H_6 или $(CH_2)_3$ и т. д. Ионные вещества не имеют молекулярных формул, и для них применяются простейшие формулы ($NaCl$, $NaHSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ и т. д.).

Структурная формула показывает не только какие атомы входят в состав молекулы и сколько их, но и последовательность соединения атомов, тип связи (ионный или ковалентный) и кратность ковалентных связей. Каждая ковалентная связь изображается чертой (валентным штрихом), формальный заряд на атомах — знаками \oplus и \ominus . Иногда в структурных формулах точками указывают валентные электроны: неспаренные (в радикалах) или неподеленные пары.

Пространственная формула (в дополнение к той информации, которую дает структурная формула) отражает реальное расположение атомов и групп атомов друг относительно друга в пространстве. Существует несколько видов пространственных формул (например, проекционные формулы Ньюмена, Фишера, формулы Хеуорса для углеводородов и др.), однако наиболее часто используют формулы, в которых направленная к наблюдателю ковалентная связь изображается утолщающимся клином, а направленная от наблюдателя — пунктиром (обычно тоже клиновидным).

чаев это означает, что надо найти количества веществ (число молей n_i).

3. Ввести неизвестные, обозначив буквами искомые величины, как правило, индексы в формулах (при определении формул веществ) или неизвестные количества веществ в смеси.

4. Используя соотношения между индексами в формулах и коэффициентами в уравнениях, выразить через введенные неизвестные те величины, значения которых даны в условии (после приведения последних в удобную форму, см. п.2), на основании чего составить систему математических уравнений. Число уравнений в этой системе должно быть равно числу введенных неизвестных.

5. Решить полученную систему уравнений и получить ответ.

6. В некоторых случаях после завершения математического этапа решения для нахождения ответа необходимо вновь обратиться к приведенной в задаче химической информации; например, при необходимости выбрать тот изомер, который удовлетворяет всем данным условиям.

Дополнительные замечания

1. В случае, если условие не дает достаточной информации для составления уравнения той или иной реакции, следует привести ее схему.

2. Каждая неизвестная величина должна иметь свое буквенное обозначение (ситуация, когда школьники одну и ту же букву используют для разных величин, является, к сожалению, весьма распространенной). Если буква x занята (символ молярных долей), неизвестные величины следует обозначать начальными буквами латинского алфавита.

3. Все получаемые по ходу решения цифры должны быть подписаны, чтобы было ясно, что это за величина, в каких единицах она выражена и к какому веществу (элементу) относится. Грамотное использование приведенных выше обозначений делает решение задачи более лаконичным (можно обойтись минимумом слов) без потери ясности и логики. Кроме того, стандартная форма записи *помогает решать задачу*, как бы подсказывая, что делать дальше.

4. Далеко не во всех задачах требуется вводить несколько неизвестных и решать систему уравнений. Во многих случаях достаточно одного неизвестного и одного математического уравнения.

5. Всегда следует помнить, что наряду со стандартным заданием может иметь и более простое («изящное») решение, которое желательно найти.

6. Очень важно выработать у школьников умение *читать условие*: видеть всю ту информацию, которая в нем содержится, и не видеть той, которой в условии нет.

Примеры всего того, о чем здесь говорилось, можно найти далее, при анализе конкретных задач. Изложенный в разделе 2.1. подход полностью применим и к задачам по неорганической химии.

Как легко заметить, количество информации о веществе, которую несет формула, возрастает при переходе от простейшей формулы к молекулярной и далее к структурной и пространственной. Значит, в том же порядке нужно эти формулы и определять как при решении задач, так и при изучении реальных веществ в лаборатории.

Алгоритм 4 (определение структуры)

1. Определить простейшую формулу вещества. Для этого находят количества элементов n_C, n_H, n_O и т. д. в любом количестве вещества и выражают их отношение в виде целых чисел, не имеющих общего делителя:

$$C_xH_yO_z \quad x:y:z = n_C:n_H:n_O$$

2. Найти молекулярную формулу. Обычно для этого требуется знать относительную молекулярную массу (молярную массу):

$$(C_xH_yO_z)_p \quad p = \frac{M}{M_{C_xH_yO_z}},$$

где M — молярная масса, $M_{C_xH_yO_z}$ — формулярная масса, соответствующая простейшей формуле.

3. Найти структурную формулу. Для этого выписывают структурные формулы всех изомеров, имеющих данную молекулярную формулу (с. 24), и выбирают тот изомер (или те изомеры), который удовлетворяет всем условиям задачи.

4. Иногда требуется определить не только структурную формулу, но и пространственное строение молекулы (пространственную формулу). В таком случае изображают пространственные формулы всех пространственных изомеров, имеющих данную структурную формулу, и выбирают тот, который удовлетворяет всем условиям задачи.

Дополнительные замечания

1. При определении простейшей формулы следует искать количества элементов (n_C, n_H, n_O и т. д.) в том количестве вещества, которое наиболее удобно, исходя из условий задачи. Так, если приведены данные по сжиганию вещества, то надо брать то количество вещества, которое сжигалось (задачи 7—9); если в условии указан элементный состав вещества в процентах, следует исходить из 100 г вещества (задача 10), а если в массовых долях — то из 1 г (задача 11).

Обязательно нужно проверять, не входят ли в состав вещества еще какие-либо элементы, кроме упомянутых в условии (особенно это относится к кислороду, который обычными аналитическими методами не определяется). Такая проверка основана на том, что сумма масс всех элементов должна быть равна массе взятого вещества,

сумма массовых долей всех элементов — единице, а сумма процентных содержаний должна быть равна 100.

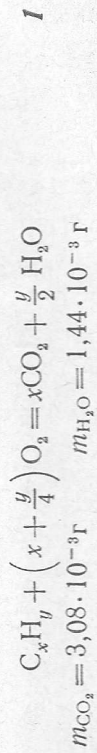
2. В том случае, если вещество имеет насыщенный состав, т. е. соответствует формуле C_nH_{2n+2} или $C_nH_{2n+2}O_m$, значение молярной массы не обязательно для нахождения молекулярной формулы: при увеличении индексов в простейшей формуле более чем в два раза часть атомов водорода окажутся «лишними» (см. задачу 9).

3. Не все задачи на установление структуры требуют прохождения изложенного в алгоритме 4 пути с самого начала. Например, может быть дана молекулярная формула или приведены такие исходные данные, которые позволяют сразу найти молекулярную формулу, минуя простейшую (задачи 12, 13, 14, 16).

Задача 7 (М-70). При сжигании органического вещества, состоящего только из углерода и водорода, получилось 3,08 мг оксида углерода (IV) и 1,44 мг воды. Найдите простейшую формулу вещества¹.

Решение.

Сначала записываем уравнение реакции:



Нам необходимо найти n_C и n_H . Это можно сделать, поскольку весь углерод перешел в оксид углерода (IV), а весь водород — в воду. Учтываем, что в молекуле оксида углерода (IV) содержится один атом углерода, а в молекуле воды — два атома водорода:

$$n_C = n_{CO_2} \quad n_H = 2n_{H_2O} \quad 2$$

Для определения n_{CO_2} и n_{H_2O} применяем основное соотношение:

$$n = \frac{m}{M} \quad 3$$

$$n_{CO_2} = \frac{3,08 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \quad 4$$

$$n_{H_2O} = \frac{1,44 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \quad 5$$

Отсюда

$$n_C = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$n_H = 2 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} = 16 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

¹ Данная задача предлагалась учащимся VIII класса,

Находим простейшую формулу:

$$x:y = n_C:n_H = 7 \cdot 10^{-5} : 16 \cdot 10^{-5} = 7:16$$

Отмет. Простейшая формула вещества C_7H_{16} .

Задача 8 (Ш-74). При сгорании 1,76 г органического вещества А образовалось 3,52 г оксида углерода (IV) и 1,44 мл воды. Плотность паров этого вещества по воздуху (в одинаковых условиях) равна 1,52. Приведите структурные формулы и названия веществ, удовлетворяющих условию задачи.

Решение.

Сначала находим простейшую формулу; логика та же, что и в предыдущей задаче. Однако в данном случае вещество А, кроме углерода и водорода, может содержать еще кислород. Введем обозначения:



$$m_A = 1,76 \text{ г} \quad m_{CO_2} = 3,52 \text{ г} \quad V_{H_2O} = 1,44 \text{ мл}$$

Определяем массу воды:

$$m = V \cdot \rho$$

$$m_{H_2O} = 1,44 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} = 1,44 \text{ г}$$

Выразим массу вещества А через массы входящих в его состав элементов:

$$m_A = m_C + m_H + m_O$$

Отсюда

$$m_O = m_A - (m_C + m_H)$$

Значит, чтобы решить вопрос о том, имеется ли в соединении А кислород, следует найти m_C и m_H , для чего сначала определяем n_C и n_H .

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_C = n_{CO_2} = \frac{3,52 \text{ г}}{44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,08 \text{ моль}$$

$$n_H = 2n_{H_2O} = \frac{2 \cdot 1,44 \text{ г}}{18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,16 \text{ моль}$$

$$m = n \cdot M$$

$$m_C = 0,08 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,96 \text{ г}$$

$$m_H = 0,16 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,16 \text{ г}$$

Из уравнения 3

$$m_O = 1,76 \text{ г} - (0,96 \text{ г} + 0,16 \text{ г}) = 1,76 \text{ г} - 1,12 \text{ г} = 0,64 \text{ г}$$

⇒ кислород в веществе А есть

В соответствии с уравнением 4

$$n_O = \frac{0,64 \text{ г}}{16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,04 \text{ моль}$$

Находим простейшую формулу:

$$x:y:z = n_C:n_H:n_O = 0,08:0,16:0,04 = 2:4:1$$

$$\Rightarrow A - (C_2H_4O)_p$$

Чтобы определить p , требуется знать молярную массу А:

$$p = \frac{M_A}{M_{C_2H_4O}} \quad M_{C_2H_4O} = (2 \cdot 12 + 4 + 16) \text{ г/моль} = 44 \text{ г/моль}$$

Используем данные о плотности паров А по воздуху и следствие из закона Авогадро (при одинаковых условиях массы равных объемов разных газов относятся как их молярные массы):

$$M_A = D_{\text{возл}}(A) \cdot \bar{M}_{\text{возл}}$$

$$M_A = 1,52 \cdot 29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 44,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \approx 44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

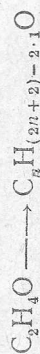
Значит,

$$p = \frac{44}{44} = 1$$

Вывод: молекулярная формула вещества А — C_2H_4O .

Определяем возможные изомеры.

1. Степень ненасыщенности состава:



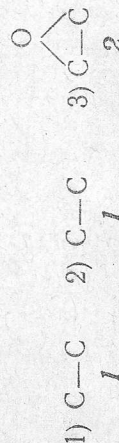
$$\Rightarrow k = 1$$

⇒ в молекуле имеется или 1π-связь, или 1 цикл

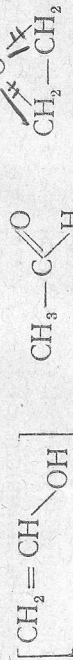
Возможные варианты:

- 1) одна двойная связь $C=C$, циклов нет;
- 2) одна двойная связь $C=O$, циклов нет;
- 3) один гетероцикл 1«O», кратных связей нет.

2. Скелеты:



3. Структурные изомеры:



Первое из этих веществ (енол) неустойчиво и после образования в какой-либо реакции, например реакции Кучерова, быстро перегруппировывается в этаналь.

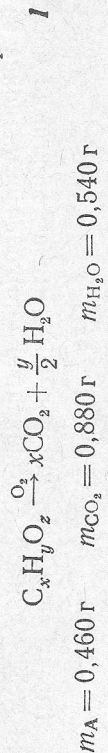
Ответ: условие задачи удовлетворяют два изомерных соединения — этаналь (уксусный альдегид) и окись этилена.

Задача 9. При сжигании в избытке кислорода 460 мг газообразного вещества А образовалось 880 мг оксида углерода (IV) и 540 мг воды. Определить структурную формулу вещества А и его элементный состав в процентах и массовых долях.

Данная задача почти полностью аналогична предыдущей, за исключением способа перехода от простейшей формулы к молекулярной. Поэтому ниже приведен образец решения, в котором содержатся только необходимые слова — логика отражена формой записи.

Решение (образец записи).

При сгорании А образовались оксид углерода (IV) и вода. Значит, в состав А входят углерод, водород и, возможно, кислород:



$$n_{\text{C}} = n_{\text{CO}_2} = \frac{0,880 \text{ г}}{44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,02 \text{ моль}$$

$$n_{\text{H}} = 2n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot 0,540 \text{ г}}{18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,06 \text{ моль}$$

$$m = n \cdot M$$

$$m_{\text{C}} = 0,02 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,24 \text{ г}$$

$$m_{\text{H}} = 0,06 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,06 \text{ г}$$

$$m_{\text{O}} = m_A - (m_{\text{C}} + m_{\text{H}})$$

$$m_{\text{O}} = 0,460 \text{ г} - (0,24 \text{ г} + 0,06 \text{ г}) = 0,16 \text{ г} - 0,30 \text{ г} = 0,16 \text{ г}$$

В соответствии с уравнением 2

$$n_{\text{O}} = \frac{0,16 \text{ г}}{16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,01 \text{ моль}$$

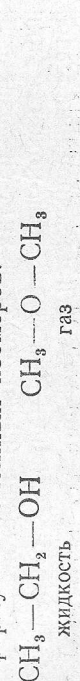
$$x:y:z = n_{\text{C}}:n_{\text{H}}:n_{\text{O}} = 0,02:0,06:0,01 = 2:6:1$$

$$\Rightarrow A - (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_p$$

Данных для определения молярной массы в задаче нет, поэтому проверим разные значения p :

при $p = 1$ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ — насыщенный состав
 при $p = 2$ $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{(2n+2)+2}\text{O}_2$ — молекула такого состава существовать не может («лишний» водород)
 \Rightarrow значения $p \geq 2$ не отвечают реальным веществам

Вывод: $p = 1$, молекулярная формула $A - \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Структурные формулы возможных изомеров:



Условие задачи удовлетворяет только второе вещество. Определяем элементный состав:

$$\% \text{C} = \frac{0,24 \text{ г} \cdot 100\%}{0,46 \text{ г}} = 52,20\%$$

$$\% \text{C} = \frac{m_{\text{C}}}{m_A} \leftarrow m_A$$

$$\% \text{C} = \frac{0,24 \text{ г}}{0,46 \text{ г}} = 0,5220$$

$$\% \text{H} = \frac{0,06 \text{ г} \cdot 100\%}{0,46 \text{ г}} = 13,05\%$$

$$\% \text{H} = \frac{m_{\text{H}}}{m_A} \leftarrow m_A$$

$$\% \text{H} = \frac{0,06 \text{ г}}{0,46 \text{ г}} = 0,1305$$

$$\% \text{O} = \frac{0,16 \text{ г} \cdot 100\%}{0,46 \text{ г}} = 34,75\%$$

$$\% \text{O} = \frac{m_{\text{O}}}{m_A} \leftarrow m_A$$

$$\% \text{O} = \frac{0,16 \text{ г}}{0,46 \text{ г}} = 0,3475$$

Ответ: диметиловый эфир;

$$w_{\text{C}} = 0,5220; \quad w_{\text{H}} = 0,1305; \quad w_{\text{O}} = 0,3475.$$

Задача 10. В веществе А содержится 83,35% углерода и водород. Определить А.

Решение (образец записи).

$$\% \text{H} = 100\% - 83,35\% = 16,65\%$$

$$A - \text{C}_x\text{H}_y$$

Воспользуемся определением процентов. Пусть $m_A = 100 \text{ г}$, тогда

$$\frac{m_{\text{C}} = 83,35 \text{ г}}{m_{\text{H}} = 16,65 \text{ г}}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{C}} = \frac{83,35 \text{ г}}{12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 6,94 \text{ моль}$$

$$n_{\text{H}} = \frac{16,65 \text{ г}}{1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 16,65 \text{ моль}$$

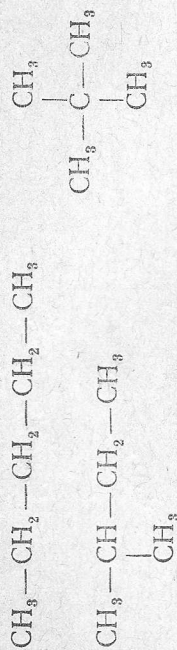
$$x:y = n_{\text{C}}:n_{\text{H}} = 6,94:16,65 = 1:2,4 = 5:12$$

$$\Rightarrow A - (\text{C}_5\text{H}_{12})_p$$

при $p = 1$ $\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ — алкан

при $p = 2$ $\text{C}_{10}\text{H}_{24} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{(2n+2)+2}$ — не существует («лишний» водород)
 \Rightarrow значения $p \geq 2$ не отвечают реальным веществам

Вывод: молекулярная формула $A-C_5H_{12}$.
Структурные формулы возможных изомеров:



Все три вещества удовлетворяют условиям задачи.

Ответ: пентан, 2-метилбутан (изопентан), 2,2-диметилпропан (неопентан).

Дополнительные замечания

1. Обычно при решении данного типа задач школьники сразу пишут:

$$x:y = \frac{83,35}{12} : \frac{16,65}{1} = 6,94:16,65 = 1:2,4 = 5:12$$

Числа получаются правильные. Но, к сожалению, большинство учащихся не понимают смысла этих вычислений, а просто слепо пользуются выученным наизусть приемом. Польза от такого знания невелика.

С решения этой задачи автор в течение восьми лет начинал первый семинар по органической химии в X классе специальной химической школы № 171 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова. И каждый раз вызванный к доске ученик, бодро написав приведенное выше отношение, не мог ответить на такие вопросы:

- 1) Кто дал ему право проценты делить на атомный вес?
- 2) Что за величина получается в результате такого деления, каковы ее размерность и единица измерения?
- 3) Почему полученное отношение равно отношению индексов x и y в молекулярной формуле?

По истечении же совсем небольшого времени учащиеся, научившись «мыслить в молях» и «пронюсывая» химический смысл этой единицы, четко понимали:

- 1) если взять 100 г вещества, то в них будет содержаться 83,35 г углерода (по определению понятия «процент»), так что мы делим массу (в г) на молярную массу элемента (в г·моль⁻¹);
- 2) в результате получаем количество элементов, единица измерения — моль.
- 3) отношение числа атомов разных элементов одно и то же в любом количестве вещества, включая одну молекулу; оно равно отношению числа молей этих элементов, поскольку 1 моль любого элемента содержит одно и то же число атомов.

Приведенная в решении задачи форма записи все эти моменты отражает и в явном виде показывает логику решения. Поэтому при

ее использовании школьник просто не может не понимать смысла решения, логики нахождения простейшей формулы. А в том, что целью обучения должно быть именно понимание, а не механическое выполнение тех или иных операций, убеждать, видимо, нет необходимости. Дополнительного времени и места такая форма записи требует немного.

Чтобы выразить отношение величин n_C , n_H , n_O и т. д. в виде отношения целых чисел, следует поступить так:

Сначала разделить все значения этих величин на наименьшее из них и затем найти наименьший целый множитель, при умножении на который все числа в отношении становятся целыми (см. ход решения). Множители следует перебирать по порядку: 2, 3, 4...

Значения n_C , n_H , n_O и т. д. нельзя округлять, иначе получатся неверные значения индексов x , y , z в простейшей формуле.

Задача 11. Угледород 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. Массовая доля углерода в А равна 0,8571. Определить А.

Решение.

$A-C_xH_y$

Пусть $m_A = 1$ г, тогда

$$m_C = 0,8571 \text{ г} \quad m_H = 1 \text{ г} - 0,8571 \text{ г} = 0,1429 \text{ г}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_C = \frac{0,8571 \text{ г}}{12 \text{ г·моль}^{-1}} = 0,0714 \text{ моль}$$

$$n_H = \frac{0,1429 \text{ г}}{1 \text{ г·моль}^{-1}} = 0,1429 \text{ моль}$$

$$x:y = n_C:n_H = 0,0714:0,1429 = 7,14:14,29 = 1:2,001 \approx 1:2$$

$$\Rightarrow A-(CH_2)_p$$

$$\rho = \frac{M_A}{M_{CH_2}}$$

Значение плотности указывает на то, что А — газ (плотность жидкостей и твердых тел примерно в 1000 раз больше).

Для газов справедливо выражение

$$M_A = \rho_A V_m$$

Значит, можно определить M_A :

$$M_A = 2,5 \text{ г·л}^{-1} \cdot 22,4 \text{ л·моль}^{-1} = 56 \text{ г·моль}^{-1}$$

В соответствии с уравнением 2

$$p = \frac{56}{14} = 4$$

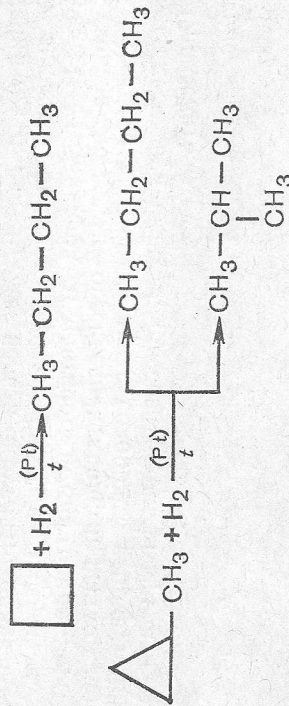
Вывод: молекулярная формула $A - C_4H_8$.

Определяем класс веществ:



Значит, молекулы A содержат или 1π-связь (алкены), или 1 цикл (циклоалканы)

Алкены условиям задачи не удовлетворяют, поскольку они обесцвечивают раствор перманганата калия. Циклоалканы C_4H_8 два: циклобутан и метилциклопропан. В реакции с водородом только второй из них дает смесь двух веществ:



Ответ: A — метилциклопропан.

Примечание

В данной задаче удобно принимать массу вещества A равной 1 г, точно так же как и в предыдущей задаче удобно исходить из 100 г A . Но в принципе эту массу можно выбрать и любой другой, например 5 г. Тогда для задачи 10 будем иметь:

$$m_C = \frac{83,35\% \cdot 5 \text{ г}}{100\%} = 4,17 \text{ г}$$

$$m_H = \frac{16,65\% \cdot 5 \text{ г}}{100\%} = 0,83 \text{ г}$$

Дальнейшее решение стандартное. Однако в этом случае добавляются вычисления m_C и m_H , что неудобно.

Аналогично для задачи 11:

если принять $m_A = 1 \text{ г}$, то из формулы $m_C = w_C \cdot m_A$ сразу очевидно, что $m_C = 0,8571 \text{ г}$; если же $m_A = 5 \text{ г}$, то значение m_C требуется специально вычислять.

Задача 12 (Р-74). При окислении 16,2 г некоторого альдегида аммиачным раствором оксида серебра (I), взятым в избытке, выделилось 48,6 г серебра. Определите альдегид.

Решение.



Идея решения: на основе соотношений, задаваемых коэффициентами в уравнении реакции, находим молярную массу альдегида и далее определяем R .

В соответствии с уравнением 1

$$n_{Ag} = 2n_{RCHO} \\ n = \frac{m}{M}$$

$$n_{Ag} = \frac{48,6 \text{ г}}{108 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,45 \text{ моль}$$

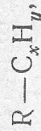
$$n_{RCHO} = 0,5n_{Ag} = 0,225 \text{ моль}$$

$$M = \frac{m}{n}$$

$$M_{RCHO} = \frac{16,2 \text{ г}}{0,225 \text{ моль}} = 72 \text{ г/моль}$$

$$M_R = M_{RCHO} - M_{CHO}$$

$$M_R = 72 - 29 = 43$$



причем $x \leq 3$ и $y \leq 2x + 1$.

При $x = 3$ имеем:

$$y = 43 - 12 \cdot 3 = 43 - 36 = 7$$

$$7 = 2 \cdot 3 + 1 \Rightarrow \text{подходит}$$

При $x = 2$ имеем:

$$y = 43 - 12 \cdot 2 = 43 - 24 = 19$$

$$19 > 2 \cdot 2 + 1 \Rightarrow \text{не подходит}$$

Вывод: молекулярная формула альдегида — C_3H_7CHO . Структурные формулы возможных изомеров:



Оба вещества удовлетворяют условиям задачи.

Ответ: бутаналь, 2-метилпропаналь.

Задача 13 (МХО-72). При действии брома на неизвестный углеводород образуется единственное галогенопроизводное, плотность паров которого в 5,207 раза больше плотности воздуха при одинаковых условиях. Определите углеводород.

Решение.

Обозначим исходное вещество через A , бромпроизводное через B :



Тип углеводорода, тип его реакции с бромом (присоединение или замещение) и число атомов брома в продукте нам пока неизвестны. Поэтому обозначим молекулярную формулу **B** как $C_xH_yBr_z$.

Зная плотность паров по воздуху, можем сразу найти молярную массу **Б**:

$$M_B = D_{\text{возд}}(B) \cdot \overline{M}_{\text{возд}}$$

$$M_B = 5,207 \cdot 29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 151 \text{ г/моль}$$

$$\begin{array}{c} \text{—} \\ || \\ 2 \\ \uparrow \end{array}$$

(Если бы в молекуле содержалось два и более атомов брома, то M_b была бы больше 151.)

$$M_{C_xH_y} = M_{C_xH_yBr} - M_{Br}$$

$$M_{C_xH_y} = 151 - 80 = 71$$

Далее поступаем так же, как при решении предыдущей задачи 65): $x < 6$ (поскольку $12 \cdot 6 = 72$) и $y \leq 2x + 1$.

При $x = 5$ имеем: $y = 71 - 12.5 = 11$

$$11 = 2.5 + 1 \Rightarrow \text{ПОДХОДИТ}$$

При $x = 4$ имеем: $y = 71 - 12 \cdot 4 = 23$

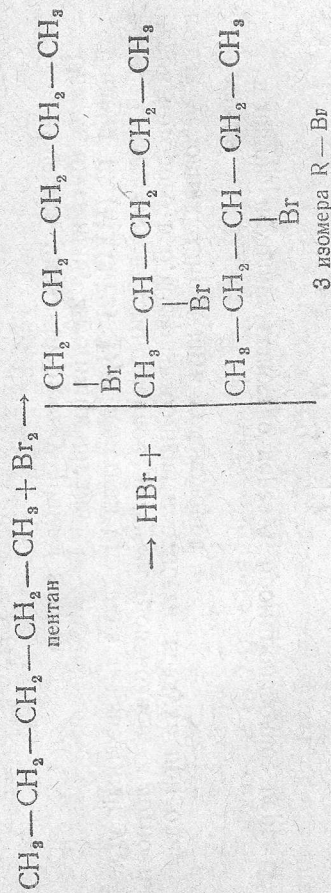
$$23 > 2 \cdot 4 + 1 \Rightarrow \text{не подходит}$$

Вывод: молекулярная формула $B-C_5H_{11}Br$.

Моногалогенопроизводные алканов образуются в реакции брома с алканами (алкены дают дигалогеналканы). Значит, А — один из пентанов, C_5H_{12} .

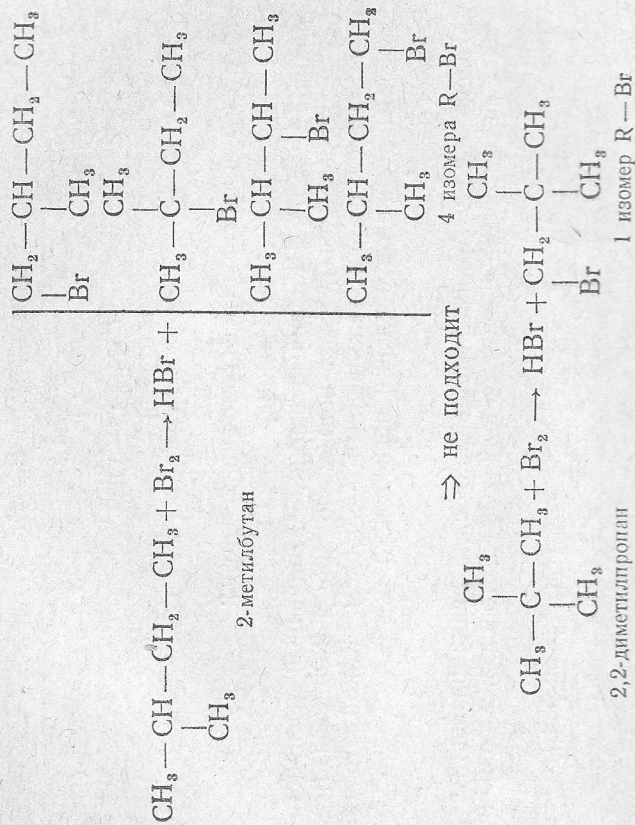


Чтобы выяснить, какой именно это из трех изомерных углеводородов, приведем для каждого из них схемы реакций с бромом, указав все возможные продукты:



3 изомера R — Br

⇒ не подходит

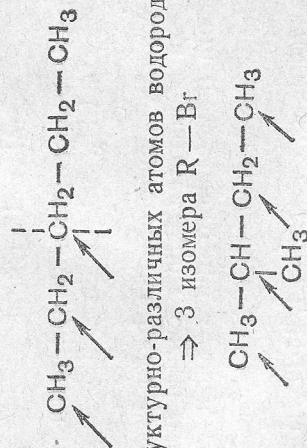


↑ подходит

Ответ: 2,2-диметилпропан.

Примечание

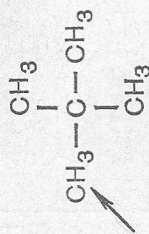
В этом и других подобных случаях не обязательно выписывать формулы всех возможных изомерных продуктов. Образование единственного моногалогенопроизводного в результате замещения атомов водорода на бром означает, что в исходном углеводороде все атомы водорода структурно-эквивалентны (с. 44). Значит, нужно назвать данный изомер C_6H_{12} . С этой целью удобно в структурных формулах углеводородов отметить стрелками структурно-различные типы атомов водорода. Число стрелок и будет равно числу возможных изомеров $R-Br$, образующихся при замещении:



Три типа структурно-различных атомов водорода:

$$\Rightarrow 3 \text{ изомера } R - Br$$
$$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$$

Цепь типа структурно-различных атомов водорода:
 \Rightarrow 4 изомера $R-Br$



Все атомы водорода структурно-эквивалентны:

\Rightarrow 1 изомер $R-Br$

Задача 14 (В-67). Воздушный шарик, заполненный распространенным в природе газом, имеет подъемную силу в 2,08 раза меньшую, чем тот же шарик, заполненный водородом. Какой это газ? (Напряжением резиновой оболочки пренебречь.)

Решение.

Согласно закону Архимеда подъемная сила равна разности веса воздуха в объеме шара и веса заполняющего его газа. Обозначим искомый газ А, тогда

$$2,08 = \frac{m_{\text{возд}} \cdot g - m_{\text{H}_2} \cdot g}{m_{\text{А}} \cdot g} = \frac{m_{\text{возд}} - m_{\text{H}_2}}{m_{\text{А}}} = \frac{n_{\text{возд}} \cdot \bar{M}_{\text{возд}} - n_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2}}{n_{\text{А}} \cdot M_{\text{А}}}$$

В соответствии с законом Авогадро — в равных объемах разных газов содержится одинаковое число молекул — имеем:

$$n_{\text{возд}} = n_{\text{H}_2} = n_{\text{А}} = n$$

Поэтому

$$2,08 = \frac{n \cdot \bar{M}_{\text{возд}} - n \cdot M_{\text{H}_2}}{n \cdot \bar{M}_{\text{возд}} - n \cdot M_{\text{А}}} = \frac{\bar{M}_{\text{возд}} - M_{\text{H}_2}}{\bar{M}_{\text{возд}} - M_{\text{А}}}$$

Подставляем известные величины ($\bar{M}_{\text{возд}}$ и M_{H_2}):

$$2,08 = \frac{29 \text{ г/моль} - 2 \text{ г/моль}}{\bar{M}_{\text{А}} - 16 \text{ г/моль}}$$

Отсюда

$$2,08 \cdot 29 \text{ г/моль} - 2,08 \cdot 16 \text{ г/моль} = \bar{M}_{\text{А}} - 16 \text{ г/моль}$$

$$\bar{M}_{\text{А}} = \frac{(60,3 - 27) \text{ г/моль}}{2,08} = 16 \text{ г/моль}$$

$$\bar{M}_{\text{А}} = 16 \text{ г/моль}$$

Единственный распространенный в природе газ с такой молярной массой — это метан CH_4 .

Ответ: метан.

Задача 15 (Респ-75). При сгорании 1,26 г некоторого вещества в избытке кислорода образуется 0,88 г оксида углерода (IV), 0,90 г воды и 224 мл азота (измеренного при 27 °С и давлении 1,1 атм)¹.

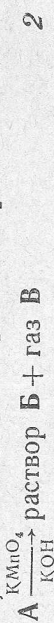
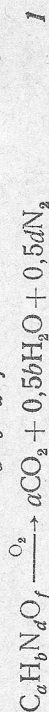
¹ В этой и некоторых других оригинальных задачах используются внесистемные единицы давления:

$$760 \text{ мм рт. ст.} = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Обработка 0,63 г того же вещества щелочным раствором перманганата калия приводит к выделению 224 мл газа с плотностью 0,76 г/л, а подкисление образующегося щелочного раствора соляной кислотой ведет к выделению 224 мл газа с плотностью 1,96 г/л (в пересчете на нормальные условия). Определите строение неизвестного вещества и предложите способ его получения из доступного природного сырья.

Решение.

Обозначим исходное вещество А. Из условия ясно, что оно содержит углерод, водород, азот и, возможно, кислород.



В соответствии с пунктом 2 общего алгоритма решения расчетных задач (с. 53) приведем сообщаемые в условии числовые данные в удобную для использования форму — найдем количества соответствующих веществ.

Однако здесь нам встречается новая особенность: для сжигания и окисления раствором перманганата калия использовались разные количества вещества А (во втором случае — в 2 раза меньше). Поэтому предварительно пересчитаем данные, чтобы все они относились к 1,26 г вещества А. Получаем:

$$m_A = 1,26 \text{ г} \quad m_{CO_2} = 0,88 \text{ г} \quad m_{H_2O} = 0,90 \text{ г}$$

$$V_{N_2} = 0,224 \text{ л} \quad (t = 27^\circ \text{C}, P = 1,1 \text{ атм})$$

$$V_B = 0,448 \text{ л} \quad \rho_B = 0,76 \text{ г/л (условия нормальные)}$$

$$V_G = 0,448 \text{ л} \quad \rho_G = 1,96 \text{ г/л (условия нормальные)}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_{CO_2} = \frac{0,88 \text{ г}}{44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,02 \text{ моль}$$

$$n_{H_2O} = \frac{0,90 \text{ г}}{18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,05 \text{ моль}$$

Для определения количества азота n_N , применяем уравнение Менделеева — Клапейрона:

$$PV = nRT$$

Откуда

$$n = \frac{PV}{RT}$$

Поскольку давление указано в атмосферах, а объем в литрах, надо использовать газовую постоянную, выраженную в тех же единицах, т. е. значение $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = t + 273$. Для $t = 27^\circ \text{C}$ имеем $T = 300 \text{ K}$.

Подставляем все значения в 5:

$$n_{N_2} = \frac{1,1 \text{ атм} \cdot 0,224 \text{ л}}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 300 \text{ К}} = 0,01 \text{ моль}$$

Для газов справедливы выражения

$$M = \rho \cdot V_m \quad n = \frac{V}{V_m}$$

причем при нормальных условиях $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$. Поэтому

$$M_B = 0,76 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = 17 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$n_B = \frac{0,448 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,02 \text{ моль}$$

$$M_{\Gamma} = 1,96 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = 44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$n_{\Gamma} = \frac{0,448 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,02 \text{ моль}$$

Теперь найдем простейшую формулу А. Для этого необходимо сначала определить, содержит ли оно кислород:

$$m_O = m_A - (m_C + m_H + m_N)$$

$$n_C = n_{CO_2} = 0,02 \text{ моль}$$

$$n_H = 2n_{H_2O} = 0,10 \text{ моль}$$

$$n_N = 2n_{N_2} = 0,02 \text{ моль}$$

$$m = n \cdot M$$

$$m_C = 0,02 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,24 \text{ г}$$

$$m_H = 0,10 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,10 \text{ г}$$

$$m_N = 0,02 \text{ моль} \cdot 14 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,28 \text{ г}$$

По уравнению 6

$$m_O = 1,26 \text{ г} - (0,24 \text{ г} + 0,10 \text{ г} + 0,28 \text{ г}) = 1,26 \text{ г} - 0,62 \text{ г} = 0,64 \text{ г}$$

В соответствии с уравнением 4

$$n_O = \frac{0,64 \text{ г}}{16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,04 \text{ моль}$$

$$C_a H_b N_d O_f$$

$$a:b:d:f = n_C:n_H:n_N:n_O = 0,02:0,10:0,02:0,04 = 1:5:1:2$$

$$\Rightarrow A - (CH_5NO_2)_p$$

Данных для непосредственного определения M_A в задаче нет. Следовательно, необходимо провести анализ содержащейся в ней химической информации.

Газ В, имеющий молярную массу $17 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ и выделяющийся из азотсодержащего вещества под действием щелочного раствора, может быть только аммиаком. Его нельзя получить в результате окисления, поскольку азот в нем находится в максимально низкой (из возможных для этого элемента) степени окисления. Значит, аммиак из соединения А выделился не под действием перманганата

калия, а под действием щелочи, т.е. А — соль аммония. Сопоставим количество газообразного азота, образовавшегося при сжигании $1,26 \text{ г А}$, с количеством аммиака (газ В), полученного из того же количества А:

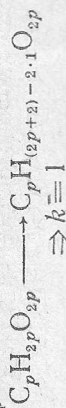
$$n_{N_2} = 0,01 \text{ моль} \Rightarrow n_N = 0,02 \text{ моль}$$

$$n_{NH_3} = 0,02 \text{ моль} \Rightarrow n_N = 0,02 \text{ моль}$$

Вывод: весь азот в соединении А находится в виде ионов аммония, и формула А следующая:



Аниону $C_p H_p O_{2p}^{p\ominus}$ соответствует кислота $C_p H_{2p} O_{2p}$. Из органических кислородсодержащих соединений только карбоновые кислоты дают достаточно устойчивые анионы, способные образовывать соли с катионами аммония. Значит, для превращения молекулы в p -зарядный анион она должна содержать не менее p карбоксильных групп, в каждой из которых имеется одна двойная связь $C=O$. Число возможных p -связей в молекуле определяется степенью насыщенности состава. Найдем ее для соединений с молекулярной формулой $C_p H_{2p} O_{2p}$:



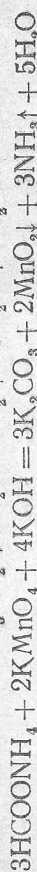
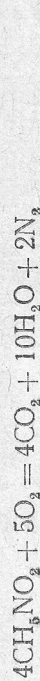
\Rightarrow при любом значении индекса p в молекуле имеется или 1 p -связь, или 1 цикл

Вывод: соединения $C_p H_{2p} O_{2p}$ могут содержать не более одной карбоксильной группы, так что все случаи $p \geq 2$ не отвечают реальным веществам $(NH_4)_p (C_p H_p O_{2p})^{p\ominus}$.

Итак, $p = 1$, А — $(NH_4)^{\oplus} (CHO)_2^{\ominus}$.

Ответ: формиат аммония $HCOO^{\ominus} NH_4^{\oplus}$.

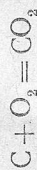
Уравнения реакций:



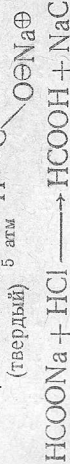
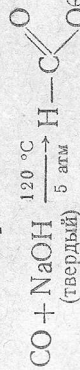
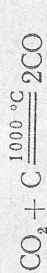
газ \uparrow

Получение из природного сырья:

Оксид углерода (IV) получают при сгорании угля или углеводов, например:



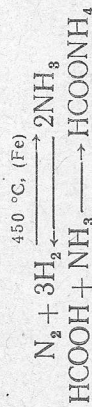
При нагревании оксида углерода (IV) с углем образуется оксид углерода (II):



Аммиак синтезируют из азото-водородной смеси, которую получают конверсией метана в присутствии воздуха. Соотношение исходных компонентов подбирают так, чтобы в результате получилась смесь N_2 и H_2 в соотношении 1:3 (оксид углерода (IV) легко удалять, пропуская газ через холодную воду); высокая температура обеспечивает сжигание части метана. В целом процесс протекает в соответствии с уравнением



Таким образом, на 24 объема H_2 в смеси приходится 8 объемов N_2 :



Задача 16 (В-75). Органическое соединение А содержит 18,18% кислорода. Оно медленно реагирует с металлическим натрием, не изменяется под действием 2%-ного раствора перманганата калия, быстро реагирует с хлороводородом и при сгорании дает только оксид углерода (IV) и воду. Определить А.

Решение.

А содержит только углерод, водород и кислород, так как при его сгорании образуются только оксид углерода (IV) и вода. Химические свойства указывают на то, что это предельный спирт, причем третичный (не окисляется раствором перманганата калия и быстро реагирует с хлороводородом):



Для определения R найдем M_A , воспользовавшись данными о соединении в веществе кислорода. В общем случае для соединения состава $C_xH_yO_z$ справедливо уравнение

$$w_O = \frac{z \cdot M_O}{M_{C_xH_yO_z}} \quad 3$$

В спирте А состава $R-OH$ $z=1$, поэтому

$$w_O = \frac{M_O}{M_A}$$

$$\text{откуда } M_A = \frac{M_O}{w_O}$$

Подставим в полученное выражение приведенное в условии значение $w_O = 0,1818$:

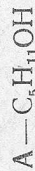
$$M_A = \frac{16 \cdot \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}}{0,1818} = 88 \cdot \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Поскольку спирт предельный, то его молекулярная формула $C_nH_{2n+2}O$. Выразим молярную массу через n (этот прием применяется при решении многих задач):

$$M_A = 88 = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$$

$$14n = 70$$

$$n = 5$$



Существует единственный третичный спирт $C_5H_{11}OH$:



Ответ: А — 2-метилбутанол-2 (трет-амиловый спирт).

Задача 17. Из 24 г ароматического углеводорода, имеющего молекулярную формулу C_9H_{12} , при нитровании получили только одно мононитропроизводное, которое затем восстановили железом в присутствии соляной кислоты и после окончания реакции прибавили избыток щелочи. Какое органическое вещество и в каком количестве образовалось, если на первой стадии выход составил 72%, а на второй — 69,5%?

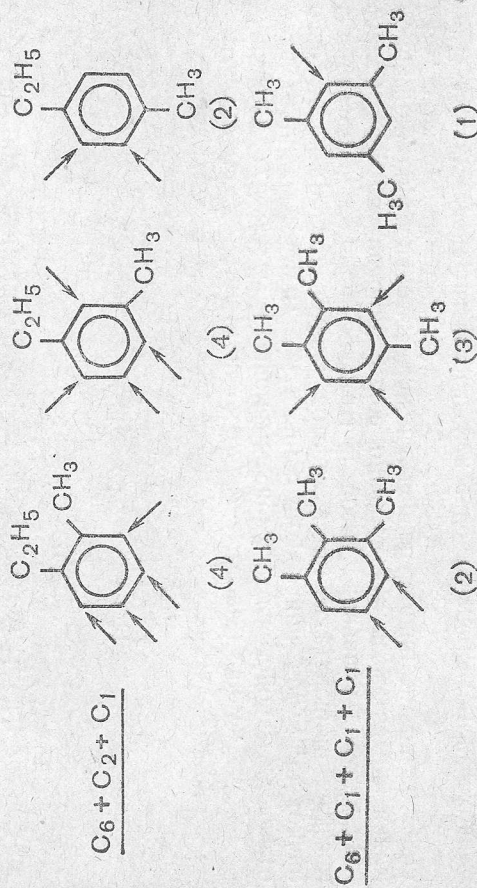
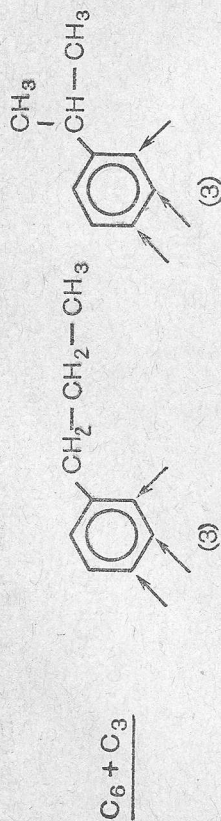
В данной задаче мы встречаемся с новым элементом: необходимо учесть выход вещества.

Если (как в данном случае) даны выходы для нескольких последовательных стадий, то для определения выхода конечного вещества нет необходимости вычислять выход на каждой стадии — достаточно перемножить приведенные в условии цифры, выразив их не в процентах, а в долях единицы.

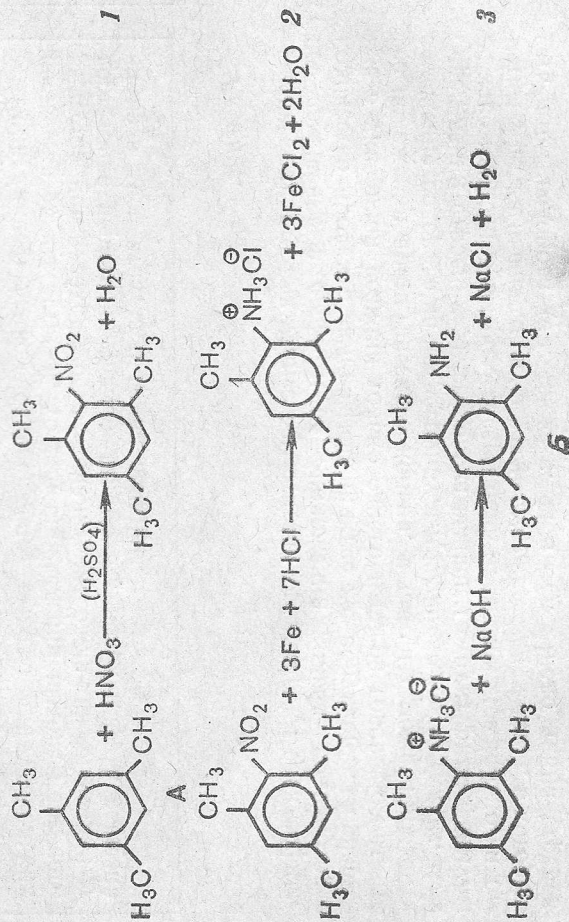
Решение.

Известно, что алкильные заместители ориентируют электрофильное замещение в *орто*- и *пара*-положения кольца, но некоторое количество продукта *мета*-замещения все же получается. Образование в указанной реакции только одного изомера говорит о том, что все положения ароматического кольца, в которых может произойти замещение водорода на нитрогруппу, структурно эквивалентны. Для определения строения углеводорода выпишем структурные формулы всех возможных изомеров, содержащих ароматическое кольцо, и отметим стрелками структурно-различные положения кольца, в которых есть атом водорода (см. также с. 44 и 67). Число таких стрелок

(указано в скобках под формулой) равно числу образующихся изомерных мононитропроизводных:



Условиям задачи удовлетворяет только последний изомер — 1,3,5-триметилбензол (мезитилен).



Конечный продукт — 2,4,6-триметиланилин (обозначен буквой Б). Определим его выход. В соответствии с уравнениями реакций 1—3 при 100%-ном выходе $n_A = n_B$; реальный выход меньше (n'_B):

$$m = n \cdot M$$

$$n_A = 24 \text{ г (по условию)}$$

$$M_A = M_{C_6H_7N} = 120 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$n_A = \frac{24 \text{ г}}{120 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,2 \text{ моль}$$

$$n'_B = n_A \cdot 0,72 \cdot 0,695 = 0,50 n_A$$

$$n'_B = 0,1 \text{ моль}$$

$$m = n \cdot M$$

$$M_B = M_{C_6H_7N} = 135 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$m'_B = 0,1 \text{ моль} \cdot 135 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 13,5 \text{ г}$$

Ответ: образовалось 0,1 моль (13,5 г) 2,4,6-триметиланилина. Задача 18 (В-76). Органическая жидкость А, перегоняющаяся без разложения, по данным элементного анализа содержит 40% углерода, 6,67% водорода, а также кислород. Плотность паров А при некоторой температуре в 3,7 раза ($\pm 5\%$) больше плотности воздуха при той же температуре, причем ее пары не содержат продуктов разложения и полностью конденсируются с образованием исходной жидкости А. Вещество А растворимо в воде. Его водный раствор реагирует как с гидроксидом меди (II), так и с оксидом серебра (I); 0,6 г А может вступить в реакцию с 1,16 г оксида серебра (I). Определить А.

Эта задача — прекрасный пробный камень умения читать условие, анализировать его и делать выводы. Большинство школьников, получив при ее решении простейшую формулу CH_2O и молярную массу $107,2 \pm 5,4$, в замешательстве останавливаются. Далее они, как правило, поступают так: $107,2 \pm 5,4 = 113$; это число ближе всего к 120. Значит, молекулярная формула $A - C_6H_8O_4$. Сделав такой вывод им «помогает» данные о химических свойствах (очень похоже на альдегид), «подтверждаемые» расчетом. И в ответе приводит углерод — тетроза. При всем этом не учитывается, что углерод не перегоняется без разложения и что все они твердые, что молярная масса А в парах меньше 120. Прелесть этой задачи в том, что она может быть решена строго логически (ответ не надо угадывать), имеет «изюминку» и то же время не требует никаких знаний, выходящих за пределы школьного учебника, в котором сказано, что карбоновые кислоты реагируют с оксидами и гидроксидами металлов, что в жидком состоянии они димеры и что пары уксусной кислоты при температуре кипения состоят из смеси молекул CH_3COOH и их димеров. По мнению автора, это одна из лучших и наиболее красивых олимпиадных задач; ее составил сотрудник Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова С. С. Чуранов.

$$m_{\text{Ag}_2\text{O}} = 1,16 \text{ г}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{Ag}_2\text{O}} = \frac{1,16 \text{ г}}{232 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,005 \text{ моль}$$



Пусть $m_{\text{A}} = 100 \text{ г}$, тогда

$$m_{\text{C}} = 40 \text{ г} \quad m_{\text{H}} = 6,67 \text{ г}$$

$$m_{\text{O}} = m_{\text{A}} - (m_{\text{C}} + m_{\text{H}})$$

$$m_{\text{O}} = 100 \text{ г} - (40 + 6,67) \text{ г} = 53,33 \text{ г}$$

В соответствии с уравнением 1

$$n_{\text{C}} = \frac{40 \text{ г}}{12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 3,33 \text{ моль}$$

$$n_{\text{H}} = \frac{6,67 \text{ г}}{1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 6,67 \text{ моль}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{53,33 \text{ г}}{16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 3,33 \text{ моль}$$

$$x:y:z = n_{\text{C}}:n_{\text{H}}:n_{\text{O}} = 3,33:6,67:3,33 = 1:2:1$$

$$\Rightarrow \text{A} - (\text{CH}_2\text{O})_p \text{ или } \text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O}_p$$

Чтобы найти p , необходимо знать M_{A} :

$$p = \frac{M_{\text{A}}}{M_{\text{CH}_2\text{O}}}$$

Для определения M_{A} используем данные о плотности паров по воздуху:

$$M_{\text{A}} = D_{\text{возд.}} \cdot (A) \cdot \bar{M}_{\text{возд.}}$$

$$M_{\text{A}} = 3,7 (\pm 0,05) \cdot 29 = 107,2 \pm 5,4$$

Значение $M_{\text{A}} = 107,2 \pm 5,4$ не кратно 30 (т. е. $M_{\text{CH}_2\text{O}}$). На первый взгляд этого не может быть. Однако такое значение M_{A} получено экспериментально и, значит, отражает реальный факт.

Вывод: в тех условиях, при которых проводилось измерение плотности паров, в газовой фазе одновременно присутствовали молекулы (частицы) с молярной массой как больше, так и меньше 107, т. е. найденная в опыте величина M на самом деле является средней. Это может быть по двум причинам:

1) вещество A в парах частично разлагается, и его истинная молярная масса больше 107 ± 5 ;

2) молекулы вещества A в парах частично ассоциированы (образуют димеры, тримеры и т. д.), так что истинная молярная масса A меньше 107 ± 5 , т. е. $p \leq 3$.

Первый из этих вариантов противоречит условию (пары A не содержат продуктов разложения и полностью конденсируются с образованием исходной жидкости). Поэтому рассмотрим второй вариант ($p \leq 3$).

При $p = 1$ молекулярная формула $\text{A} - \text{CH}_2\text{O}$. Единственное возможное вещество — формальдегид (изомеров нет). Он газообразен, что не соответствует условию задачи.

$$\Rightarrow p \neq 1$$

Далее в принципе следовало бы рассмотреть все вещества с молекулярными формулами $\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O}_2$ ($p = 2$) и $\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O}_3$ ($p = 3$) и выбрать среди них то (те), которое удовлетворяет всем условиям задачи. Так обычно и следует поступать. Однако в данном случае возможен более простой и короткий (но не менее строгий) путь.

Известно, что с оксидом серебра (1) реагируют альдегиды или карбоновые кислоты. Для выяснения того, сколько альдегидных или карбоксильных групп может содержаться в одной молекуле A , определим степень ненасыщенности состава для соединений $\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O}_p$:

$$\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O}_p \rightarrow \text{C}_p\text{H}_{(2p+2)-2 \cdot 1}\text{O}_p$$

$$\Rightarrow k = 1$$

\Rightarrow при любом p в молекулах имеется или 1π-связь, или 1 цикл

Значит, молекулы вещества A могут содержать или одну альдегидную, или одну карбоксильную группу. Запишем в общем виде уравнения их реакций с оксидом серебра (1):



Допустим, что A — альдегид. В соответствии с уравнением 4 $n_{\text{RCHO}} = n_{\text{Ag}_2\text{O}}$, т. е. $n_{\text{RCHO}} = 0,005$ моль. Учитывая, что $m_{\text{A}} = 0,6 \text{ г}$ (по условию), найдем M_{RCHO} :

$$M_{\text{RCHO}} = \frac{0,6 \text{ г}}{0,005 \text{ моль}} = 120 \text{ г/моль}$$

Полученное значение молярной массы A больше 107 ± 5 ($p = 4$). Такой вариант, как было показано выше, не подходит:

\Rightarrow вещество A не является альдегидом

Допустим, что A — карбоновая кислота. В соответствии с уравнением 5 $n_{\text{RCOOH}} = 2n_{\text{Ag}_2\text{O}}$, т. е. $n_{\text{RCOOH}} = 0,01$ моль. По условию $m_{\text{A}} = 0,6 \text{ г}$. Отсюда

$$M_{\text{RCOOH}} = \frac{0,6 \text{ г}}{0,01 \text{ моль}} = 60 \text{ г/моль}$$

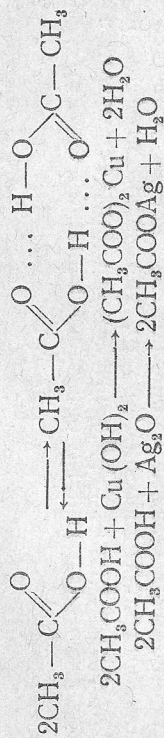
По уравнению 2

$$p = \frac{60}{30} = 2$$

\Rightarrow вещество A — кислота с молекулярной формулой $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Единственная возможность — этановая кислота $\text{CH}_3 - \text{COOH}$; других кислот с молекулярной формулой $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ нет. Это соединение полностью удовлетворяет условиям задачи: хорошо растворимо в воде, в парах состоит из смеси димерных и мономерных молекул

(димеризация осуществляется за счет образования двух водородных связей), реагирует с оксидами и гидроксидами металлов:



Ответ: вещество А — этановая (уксусная) кислота; других реакций задача не имеет.

Примечание

И в этой задаче главное — не получение ответа, а логический путь к нему. Мало найти решение, нужно доказать, что оно единственное (как в математике). Учащиеся же обычно, найдя или угадав ответ (в данном случае — уксусную кислоту), другие варианты не анализируют.

При решении задач на установление структуры вещества мы уже неоднократно встречались с такой ситуацией: найдена простейшая формула, но данных для определения молярной массы в условии нет, так что для нахождения молекулярной формулы требуется проверить разные значения индекса p в формуле $(C_3H_3O)_{p/2}$ (после мысленной замены всех одновалентных атомов на водород, см. с. 27). При этом возможно несколько вариантов, из которых три представляют особый интерес.

Первый вариант: значение $p = 1$ сразу приводит к молекулярной формуле соединения насыщенного состава, например C_6H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{16} , C_4H_{10} , и т. д. Все другие значения индекса $p(2, 3, \dots)$ реальных веществам не соответствуют: с ростом p число атомов водорода увеличивается «слишком быстро», так что часть из них оказывается «лишней». В результате молекулярная формула определяется однозначно (см. задачи 7, 9, 10).

Второй вариант аналогичен первому с той лишь разницей, что насыщенному составу отвечает значение $p=2$, например $(C_2H_6)_p$, $(CH_3O)_p$, $(C_3H_7O_2)_p$ и т. д. Здесь решение также единственное: при $p=1$ число атомов водорода нечетное, что не соответствует устойчивым молекулам, а при $p=2$ получается «лишний водород».

Третий вариант: соотношение $x:y$ составляет 1:2, т. е. молекулярная формула соединения имеет вид $(\text{CH}_2\text{O})_p$, или, что то же, $\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O}_{2p}$. Данный случай уникальный: с ростом p степень ненасыщенности состава не изменяется и остается равной 1 (молекулы содержат или 1л-связь, или 1 цикл). Значит, перебор $p=1, p=2$ и т. д. сам по себе уже не позволяет установить молекулярную формулу, но независимость степеней ненасыщенности состава от p помогает определить класс вещества. И эта информация может оказаться весьма полезной (и даже ключевой!) при решении некоторых задач (см. задачи 15, 20).

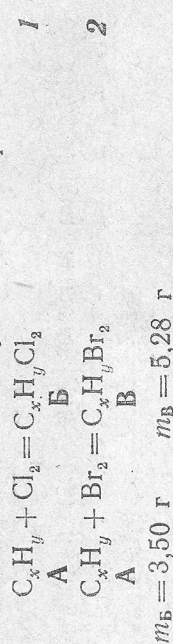
Если же в формуле $(C_xH_y)_{z,p}$ $x:y > \frac{1}{2}$, то с ростом p степень ненасыщенности состава монотонно увеличивается.

Задача 19 (B-71). Некоторое количество ненасыщенного углеводорода при действии на него избытка раствора хлора в тетрагидрометане в темноте дает 3,5 г дихлорида, а при действии избытка раствора брома в дихлорметане в темноте на то же количество исходного углеводорода получается 5,28 г дибромида. Установить структуру углеводорода.

В данной задаче мы встречаемся еще с одним случаем: для определения молярной массы вещества требуется выразить и использовать в расчетах разность молярных масс двух веществ. Такой элемент встречается и в некоторых конкурсных задачах. Решение дается с пояснениями.

Решение.

Из условия задачи ясно, что речь идет о реакции присоединения. В соответствии с п. 1 основного алгоритма решения расчетных задач (с. 53) введем обозначения и запишем уравнения реакций. Исходный углеводород обозначим буквой А. На первый взгляд образование в реакции присоединения дихлорида (дибромиды) при анализе избытка галогена свидетельствует о том, что А — алкен и его молекулярная формула C_nH_{2n} . Но эта простота кажущаяся: условие не содержит непосредственной информации о степени насыщенности состава А. Так, вполне возможно, что в его молекулах имеются ароматические или алициклы, которые в темноте и в отсутствие специального катализатора не присоединяют хлор и бром. Значит, молекулярную формулу А можно записать лишь в самом общем виде: C_xH_y . Дихлорид обозначим буквой Б, а дибромид — В:



Приступаем непосредственно к решению задачи. И сразу обнаруживаем, что в условии отсутствуют данные для прямого определения простейшей или молекулярной формулы A , B или V привычными методами (для получения ответа нужно найти молекулярную формулу любого из них). Что же делать в этом и других подобных случаях? Внимательно еще раз прочесть условие, чтобы суметь обнаружить «зацепку» — то, от чего можно оттолкнуться для развертывания логики задачи. При этом всегда нужно как бы держать перед глазами основную формулу $m = n \cdot M$ (зная две величины, всегда можно найти третью, с. 53).

Проанализировав условие настоящей задачи и особенно уравнения 1 и 2, отмечаем следующие:

$$1. n_A = n_B = n_B$$

Для простоты обозначим эту величину просто буквой n без индекса:

$$n_A = n_B = n_V = n \quad 3$$

2. Разность неизвестных нам молярных масс M_B и M_V равна разности известных молярных масс брома (160 г/моль) и хлора (71 г/моль). При таком вычитании та часть молярной массы, которая соответствует фрагменту C_xH_y , просто сокращается:

$$M_B - M_V = M_{C_xH_yBr_2} - M_{C_xH_yCl_2} = M_{Br_2} - M_{Cl_2} \quad 4$$

$$\text{Отсюда } M_B - M_V = 160 \text{ г/моль} - 71 \text{ г/моль} = 89 \text{ г/моль} \quad 5$$

3. Разность масс образовавшихся соединений B и V нам также фактически известна, поскольку в условии указаны сами эти массы:

$$m_B - m_V = 5,28 \text{ г} - 3,50 \text{ г} = 1,78 \text{ г} \quad 6$$

Таким образом, мы знаем разность масс B и V , разность их молярных масс и тот факт, что эти вещества образовались в одинаковых количествах. Значит, $(m_B - m_V)$ можно выразить через n и $(M_B - M_V)$, причем единственной неизвестной величиной в полученном уравнении будет n :

$$m_B - m_V = n \cdot M_B - n \cdot M_V = n \cdot (M_B - M_V) \quad 7$$

Это и есть та «зацепка», которую мы искали. Найти ее нам опять помогло основное соотношение $m = n \cdot M$, которое и «работает» в уравнении 7.

Дальнейший ход решения является стандартным. Из последнего уравнения 7 выражаем n , после чего, зная m_B и m_V , находим молярную массу любого из этих веществ:

$$n = \frac{m_B - m_V}{M_B - M_V} \quad 8$$

Подставляем значения $(m_B - m_V)$ и $(M_B - M_V)$ из уравнений 5 и 6:

$$n = \frac{1,78 \text{ г}}{89 \text{ г/моль}} = 0,02 \text{ моль}$$

Пользуясь основным соотношением, находим M_B :

$$M_B = \frac{5,28 \text{ г}}{0,02 \text{ моль}} = 264 \text{ г/моль}$$

Итак, $M_B = M_{C_xH_yBr_2} = 264 \text{ г/моль}$

Теперь можем определить $M_{C_xH_y}$, т. е. M_A :

$$M_A = M_{C_xH_y} = M_{C_xH_yBr_2} - M_{Br_2}$$

$$M_{C_xH_y} = 264 \text{ г/моль} - 160 \text{ г/моль} = 104 \text{ г/моль} \quad 9$$

$$\Rightarrow 12x + y = 104 \quad 10$$

Получили одно уравнение с двумя неизвестными. Однако в данном случае найти однозначное решение возможно — для этого следует принять во внимание дополнительные условия:

1) $x < 9$ (поскольку при $x \geq 9$ $12x + y > 104$).

2) $y \leq 2x + 2$ (максимальное число атомов водорода содержится в молекулах алканов C_nH_{2n+2}).

Проверяем возможные значения x .

При $x = 8$

$$y = 104 - 12 \cdot 8 = 8$$

$$8 < 2 \cdot 8 + 2$$

\Rightarrow вариант C_8H_8 подходит

При $x = 7$

$$y = 104 - 12 \cdot 7 = 20$$

$$20 > 2 \cdot 7 + 2$$

углеводород C_7H_{20} не существует.

\Rightarrow молекулярная формула $A - C_8H_8$

Молекулы веществ B и V имеют высокую степень ненасыщенности состава, но при этом не способны в обычных условиях присоединять хлор (бром). Значит, в них содержится ароматическое кольцо, причем бензольное, поскольку атомов углерода всего 8. Видимо, бензольное кольцо содержалось уже в молекулах исходного соединения, а оставшиеся два атома углерода образовывали двойную связь:

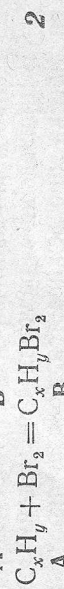


Ответ: стирол (винилбензол).

А теперь разрешите представить вашему вниманию образец записи решения этой задачи, не содержащий лишних слов, но тем не менее полностью раскрывающий логику («логическую лесенку»).

Решение (образец записи ¹).

Из условия задачи ясно, что исходное вещество вступает в реакции присоединения; тип углеводорода нам неизвестен:



$$\frac{m_B = 3,50 \text{ г}}{m_V = 5,28 \text{ г}}$$

Из условия и уравнений 1 и 2 вытекает:

$$n_A = n_B = n_V = n \quad 3$$

$$m = n \cdot M \quad 4$$

¹ Нумерация уравнений новая.

В соответствии с уравнениями 3 и 4

$$\begin{aligned} m_B - m_B &= n \cdot M_B - n \cdot M_B = n \cdot (M_B - M_B) & 5 \\ m_B - m_B &= 5,28 \text{ г} - 3,50 \text{ г} = 1,78 \text{ г} & 6 \\ M_B - M_B &= M_{C_xH_yBr_2} - M_{C_xH_yCl_2} = M_{Br_2} - M_{Cl_2} & 7 \end{aligned}$$

Отсюда

$$M_B - M_B = 160 \text{ г/моль} - 71 \text{ г/моль} = 89 \text{ г/моль}$$

Из уравнений 5, 6 и 8 имеем:

$$n = \frac{1,78 \text{ г}}{89 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,02 \text{ моль}$$

В соответствии с уравнением 4

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{5,28 \text{ г}}{0,02 \text{ моль}} = 264 \text{ г/моль} \\ \Rightarrow M_B &= M_{C_xH_yBr_2} = 264 \text{ г/моль} \\ M_A &= M_{C_xH_y} = M_{C_xH_yBr_2} - M_{Br_2} \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} M_{C_xH_y} &= 264 \text{ г/моль} - 160 \text{ г/моль} = 104 \text{ г/моль} \\ \Rightarrow 12x + y &= 104 \end{aligned}$$

Ясно, что $x < 9$ (при $x \geq 9$ $12x + y > 104$); $y \leq 2x + 2$ (насыщенный состав C_xH_{2x+2}).
При $x = 8$

$$\begin{aligned} y &= 104 - 12 \cdot 8 = 8 \\ 8 &< 2 \cdot 8 + 2 \end{aligned}$$

\Rightarrow вариант C_8H_8 подходит

При $x = 7$

$$\begin{aligned} y &= 104 - 12 \cdot 7 = 20 \\ 20 &> 2 \cdot 7 + 2 \end{aligned}$$

Угледород C_7H_{20} не существует.

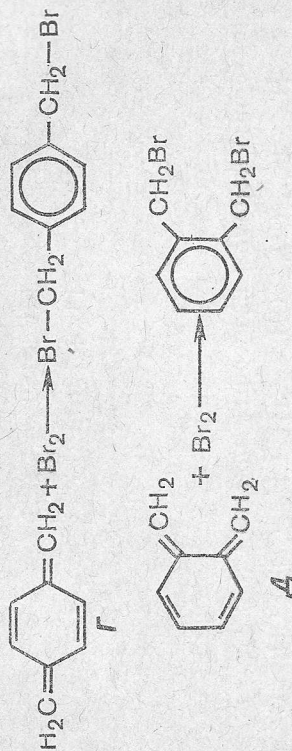
\Rightarrow молекулярная формула $A - C_8H_8$

Дальнейшая запись решения такая же, как на с. 81.
В приведенном решении при максимальной лаконичности записи логика прослеживается совершенно четко. И это при условии, что задача не из самых простых. К такой логике и лаконичности средств ее выражения и следует приучать школьников, но, конечно, на примерах менее сложных задач.

Примечание

Именно такой ответ (стирол) и был предусмотрен для рассмотренной выше задачи в том решении, которое предложило жюри

Всероссийной олимпиады 1971 г. Но один из ее участников нашел еще одно (точнее, даже два) решение:



Вещества Г и Д известны, их реакция с галогенами — тоже, однако Д малоустойчиво.

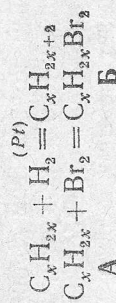
Задача 20 (МГУ). Для каталитического гидрирования этиленового углерода (при нормальных условиях) потребовалось 0,448 л водорода. Это же количество углерода при взаимодействии с бромом превратилось в дибромид с разветвленной углеродной скелетом массой 4,32 г. Определить структурную формулу исходного углерода.

Данная задача содержит уже встречавшиеся ранее элементы, поэтому ее решение приводится без дополнительных пояснений.

Решение (образец записи).

Обозначим исходный угледород А, число атомов углерода в его молекуле x , а образовавшийся дибромид — Б. Тогда молекулярная формула $A - C_xH_{2x}$.

Уравнения реакций:



$$\begin{aligned} n_{H_2} &= \frac{0,448 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,02 \text{ моль} \\ n_{\text{газ}} &= \frac{V}{V_m} \end{aligned}$$

В соответствии с уравнением 1

$$\begin{aligned} n_A &= n_{H_2} \\ \Rightarrow n_A &= 0,02 \text{ моль} \end{aligned}$$

В соответствии с уравнением 2

$$\begin{aligned} n_B &= n_A \\ \Rightarrow n_B &= 0,02 \text{ моль} \end{aligned}$$

$$M = \frac{m}{n}$$

$$m_B = 4,32 \text{ г (по условию)}$$

Выразим M_B через x и подставим в уравнение 4:

$$M_B = M_{C_xH_{2x}Br_2} = (12x + 2x + 2 \cdot 80) \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = (14x + 160) \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$14x + 160 = \frac{4,32}{0,02}$$

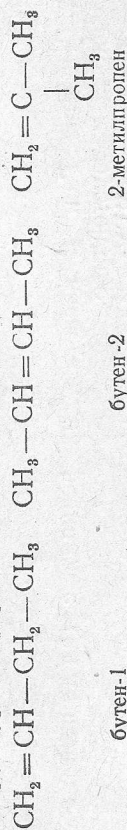
$$14x + 160 = 216$$

$$14x = 56$$

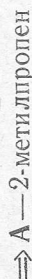
$$x = 4$$

$$\Rightarrow A - C_4H_8$$

Структурные формулы изомерных алкенов C_4H_8 :



По условию **Б** имеет разветвленный скелет. В реакции присоединения брома к алкенам углеродный скелет не изменяется.

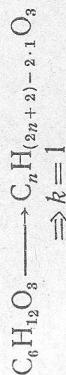


Ответ: 2-метилпропен.

Задача 21 (МХО-76). Органическое вещество **А** с молекулярной формулой $C_6H_{12}O_3$ образует при омылении раствором гидроксида натрия соединения **Б** и **В**. Вещество **Б** можно окислить в две стадии до вещества **Г**. В результате реакции вещества **Г** с бромом образуется продукт замещения **Д**, который в свою очередь омыляется раствором щелочи до того же вещества **В**. При обработке вещества **В** эквивалентным количеством соляной кислоты образуется соединение **Е**, содержащее 40,0% углерода, 6,66% водорода и кислород. Соединение **Е** представляет собой продукт обмена веществ в организмах и занимает поэтому особое место в биологических процессах. При стоянии вещество **Е** путем отщепления 1 моль воды от 2 моль **Е** превращается постепенно в неустойчивое соединение **Ж**. Вещество **Е** может быть получено в одну стадию из вещества **И**, содержащего азот, при обработке его азотистой кислотой. При 100%-ном превращении из 4,45 г вещества **И** получается 4,50 г **Е**. Напишите полные уравнения перечисленных реакций и приведите структурные формулы всех упомянутых органических соединений.

Решение.

Сначала необходимо узнать, к какому классу принадлежит вещество **А**, для чего требуется определить степень ненасыщенности состава:



\Rightarrow в молекулах **А** имеется или 1π-связь, или 1 цикл

Вещество **А** омыляется раствором щелочи; значит, в его молекуле содержится сложноэфирная группа, причем только одна, так как $k = 1$ и атомов кислорода всего три.

Вывод: третий атом кислорода не может участвовать в образовании π-связей и циклов; он входит в состав либо гидроксильной, либо простой эфирной группы.

Однако пока нам неизвестно, в каком фрагменте молекулы находится этот третий атом кислорода — в остатке спирта (в этом случае после омыления образуются соль монокарбоновой кислоты и диол или алкоксиспирт) или в остатке кислоты (тогда после омыления получатся соль окси- или алкоксикислоты и предельный спирт). Поэтому уравнение реакции гидролиза сложного эфира **А** запишем в самом общем виде, учитывая, что какой-то из радикалов (**R** или **R'**) не является углеводородным, а содержит еще и один атом кислорода:



Рассмотрим указанную в условии цепочку превращений:



Она однозначно свидетельствует:

- 1) **Б** — спирт $R' - OH$ (радикал R' углеводородный);
- В** — соль оксикислоты (в радикале **R** имеется один атом кислорода);
- 3) число атомов углерода в молекулах веществ **Б** и **В** одинаково (и равно 3, поскольку молекулярная формула $A - C_6H_{12}O_3$). Следовательно, **Е** представляет собой оксикислоту, которая образуется при взаимодействии ее соли **В** с соляной кислотой:



В условии приведены данные об элементном составе. Кроме того, нам уже известно, что молекулы **Е** содержат по три атома углерода. Этих сведений достаточно для определения молекулярной формулы данного вещества.

Пусть $m_E = 100$ г, тогда

$$m_C = 40 \text{ г} \quad m_H = 6,66 \text{ г}$$

$$m_O = 100 \text{ г} - (40 \text{ г} + 6,66 \text{ г}) = 53,34 \text{ г}$$

$$n = \frac{m}{M} \quad 4$$

$$n_C = \frac{40 \text{ г}}{12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 3,33 \text{ моль}$$

$$n_H = \frac{6,66 \text{ г}}{1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 6,66 \text{ моль}$$

$$n_O = \frac{53,34 \text{ г}}{16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 3,33 \text{ моль}$$

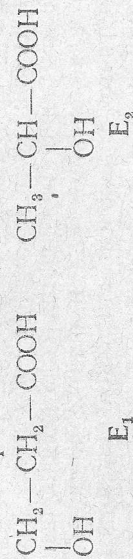
Обозначим молекулярную формулу E $C_xH_yO_z$, тогда:

$$1) x:y:z = n_C:n_H:n_O = 3,33:6,66:3,33 = 1:2:1$$

$$2) x = 3 \text{ (см. выше)}$$

Следовательно, молекулярная формула оксикислоты $E - (CH_2O)_3$, или, что то же, $C_3H_6O_3$.

Возможные изомеры оксикислоты E^1 :



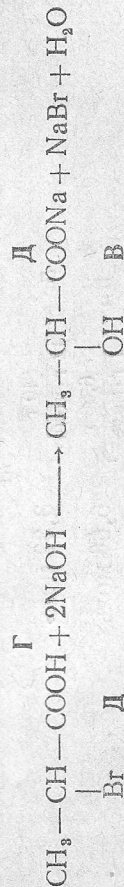
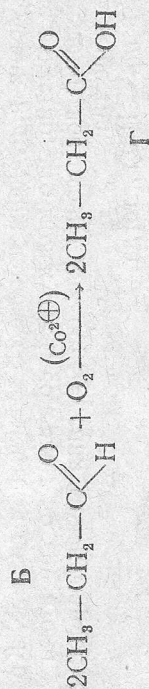
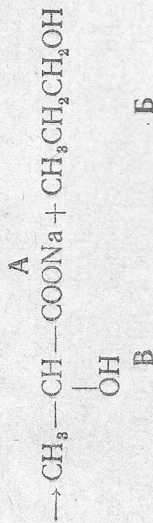
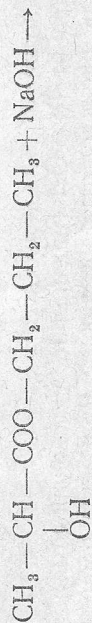
E_1 в живых организмах отсутствует, при стоянии она не изменяется.

E_2 — природное вещество, при стоянии постепенно переходит с отщеплением воды в циклический сложный эфир (лактид).

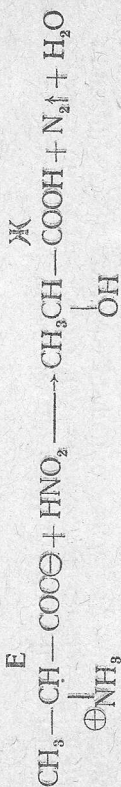
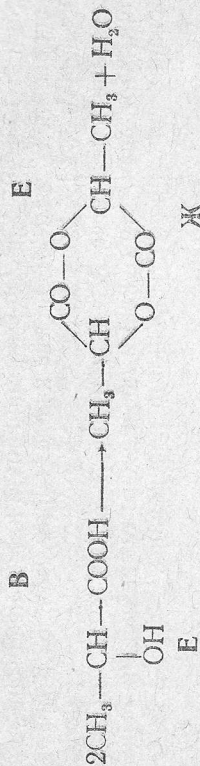
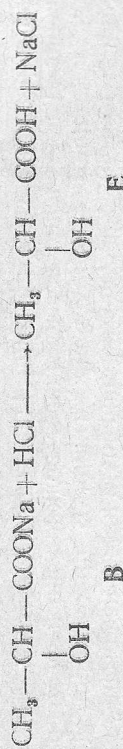


B — пропанол-1

Схемы реакций



¹ Изомерная алкоксикислота $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ не может быть получена из спирта B указанным в условии способом.



Правильность такого решения можно проверить, воспользовавшись указанием, что из 4,45 г I при 100%-ном превращении получается 4,50 г E .

Молекулярная формула $I - C_3H_7NO_2$.

$$M_I = 89 \text{ г/моль} \quad m_I = 4,45 \text{ г}$$

Из уравнения 4

$$n_I = \frac{4,45 \text{ г}}{89 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль}$$

При взаимодействии с азотистой кислотой из 1 моль I образуется 1 моль E :

$$\Rightarrow n_E = n_I = 0,05 \text{ моль}$$

Молекулярная формула $E - C_3H_6O_3$.

$$M_E = 90 \text{ г/моль}$$

Из уравнения 4

$$m_E = 0,05 \text{ моль} \cdot 90 \text{ г/моль} = 4,50 \text{ г}$$

Полученная при проверке цифра совпала с приведенной в условии.

Ответ: A — пропиловый эфир 2-оксипропановой (молочной) кислоты, B — пропанол-1, B — 2-оксипропанол натрия, G — пропановая (пропионовая) кислота, D — 2-бромпропановая (α -бромпропионовая) кислота, E — 2-оксипропановая (молочная) кислота, $Ж$ — лактид молочной кислоты, I — 2-аминопропановая кислота (α -аланин).

Задача 22 (В-83). Газообразное вещество A может быть окислено в соединение B . При нагревании B с 40%-ной серной кислотой отгоняется смесь двух легкокипящих жидкостей B и G . Число атомов углерода в молекулах веществ A , B , B и G одинаково. В присутствии небольших количеств бензолсульфокислоты и при нагревании на водяной бане B реагирует с B в молярном соотношении 1:1 с образованием соединения D . В тех же условиях B и G , также

вступающая в реакцию в соотношении 1:1, дают вещество Е. При 40 °С соединение Д постепенно обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия, Е реагирует аналогично. В присутствии щелочи Д, ни Е при 40 °С раствор перманганата калия не обесцвечивают. При сгорании 23,2 мг Д в кислороде образуется 52,8 мг оксида углерода (IV) и 21,6 мг воды.

Определите вещества А—Е и приведите схемы всех упомянутых реакций, учитывая, что буквами обозначены органические вещества, а неорганические продукты реакций не указаны.

Эта задача составлялась автором настоящей книги специально для XVII Всесоюзной химической олимпиады с целью проверить, насколько уверенно интересующиеся химией школьники владеют стандартными алгоритмами определения простейшей, молекулярной и структурной формул, а также логикой решения задач на установление структуры вещества. Обычно задачи (даже сложные) базируются на очень несложных веществах, и участники олимпиад, многие из которых обладают поистине энциклопедическими знаниями, часто ответ в них сразу «видят», минуя тщательно выстроенный автором задачи логический лабиринт. Решение же они в таких случаях записывают, уже фактически зная ответ («решение под готовый ответ»). Чтобы избежать этого, при подготовке данной задачи вещества и реакции были выбраны так: с одной стороны, достаточно простые (во всяком случае к исходным соединениям А, Б, В, Г это относится безоговорочно), с другой стороны, включающие прямое «угадывание» структуры ключевого соединения. Таким соединением здесь служит Д, молекулярная формула которого $C_6H_{12}O_2$. Школьники должны были, установив с помощью стандартных алгоритмов и логики эту формулу, далее проанализировать, к какому классу может принадлежать Д и какой из них по своей химии соответствует условию. Но большинство учащихся, к сожалению, остановилось на молекулярной формуле Д, так как они привыкли «сразу видеть задачу насквозь», а рассуждать логически, не умело оперируя богатым багажом химических знаний, не привыкли, не научились. Единственный участник, нашедший правильный ответ, все-таки его «увидел», а не пришел к нему с помощью строгой логики, не доказав его единственности. После поступления многих призеров и участников XVII Всесоюзной олимпиады на химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова выяснилось, что причина «осечки» с решением данной задачи заключалась именно в незнании стандартных алгоритмов и логики решения; химию соответствующих классов веществ все они ко времени олимпиады хорошо знали.

Вывод, который отсюда вытекает, очевиден: школьников следует обучать умению «шагать по логической лесенке», активно используя свои химические знания.

Решение.

1. Установление простейшей и молекулярной формул Д.



$$\frac{m_D}{m_D} = 0,0232 \text{ г} \quad m_{CO_2} = 0,0528 \text{ г} \quad m_{H_2O} = 0,0216 \text{ г}$$

$$\frac{m}{n} = \frac{n \cdot M}{n}$$

$$n_{CO_2} = \frac{0,0528 \text{ г}}{44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,0012 \text{ моль}$$

$$n_{H_2O} = \frac{0,0216 \text{ г}}{18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,0012 \text{ моль}$$

$$n_C = n_{CO_2} = 0,0012 \text{ моль}$$

$$n_H = 2n_{H_2O} = 0,0024 \text{ моль}$$

$$m_C = 0,0012 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,0144 \text{ г}$$

$$m_H = 0,0024 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,0024 \text{ г}$$

$$m_O = m_D - (m_C + m_H)$$

$$m_O = 0,0232 \text{ г} - (0,0144 \text{ г} + 0,0024 \text{ г}) = 0,0064 \text{ г}$$

$$n_O = \frac{0,0064 \text{ г}}{16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,0004 \text{ моль}$$

$$x:y:z = n_C:n_H:n_O = 0,0012:0,0024:0,0004 = 12:24:4 = 3:6:1$$

⇒ молекулярная формула Д — $(C_3H_6O)_p$

Определим p .

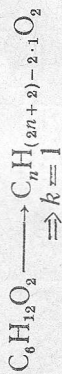
Вещество А — газ, причем в его состав входят углерод, водород и, возможно, кислород.

⇒ число атомов углерода в молекуле А не более 5

Число атомов углерода в соединениях А, Б, В и Г одинаково (по условию); значит, оно также не более 5. Образование в реакции Б с В единственного органического вещества (Д) означает, что число атомов углерода в молекуле Д вдвое больше, чем в Б или В, т. е. оно четное и не превышает 10. Единственная возможность — $p = 2$.

⇒ молекулярная формула Д — $C_6H_{12}O_2$

2. Установление класса Д. Число изомеров с молекулярной формулой $C_6H_{12}O_2$ настолько велико, что поиск их потребует слишком много времени. Поэтому сначала определим, к каким классам веществ может принадлежать Д и какие из этих классов удовлетворяют условиям задачи:



⇒ в молекулах Д имеется либо 1 π-связь ($C=C$ или $C=O$), либо 1 цикл (карбо- или гетероциклический)

Рассмотрим возможные варианты. Классов веществ, имеющих формулу $C_6H_{12}O_2$, довольно много, но все они устанавливаются без труда при учете следующих моментов:

1) связанный двойной связью атом кислорода может входить в состав одной из трех групп: карбонильной, карбоксильной или сложнэфирной;

2) связанный только простыми связями атом кислорода может входить в состав одной из двух групп: спиртовой —ОН или простой эфирной —OR;

3) группы, содержащие по одному атому кислорода (>C=O , —ОН, —OR), могут находиться либо рядом друг с другом, либо через один и более атомов углерода.

Теперь выпишем все классы и для удобства последующего анализа перенумеруем их.

Таблица. Классы веществ с молекулярной формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$

Фрагменты и группы, содержащиеся в молекуле	Взаимное расположение атомов кислорода	Класс соединения	№
>C=C<	Две группы —ОН	Алкениол (непредельный диол)	1
		Не существует (вещество неустойчиво)	
	Две группы —OR	Диалкоксиалкен	2
		Непредельный ацеталь	3
	—ОН и —OR	Алкоксиалкенол	4
>C=O	—ОН	Непредельный полуацеталь	5
		Гидроксикетон	6
	—OR	Гидроксиальдегид	7
		Карбоновая кислота	8
	—OR	Алкоксикетон	9
		Алкоксиальдегид	10
		Сложный эфир	11

Фрагменты и группы, содержащиеся в молекуле	Взаимное расположение атомов кислорода	Класс соединения	№
Карбоцикл	Две группы —ОН	Циклоалкандиол	12
		Не существует (вещество неустойчиво)	
	Две группы —OR	Диалкоксициклоалкан	13
		Карбоциклический ацеталь	14
	—ОН и —OR	Алкоксициклоалканол	15
		Карбоциклический полуацеталь	16
	—ОН	Гетероциклический спирт	17
		Гетероциклический полуацеталь	18
Гетероцикл 1 «О» (один атом кислорода входит в цикл)	—OR	Гетероциклический простой эфир	19
		Гетероциклический ацеталь	20
		Гетероциклический простой эфир	21
		Циклический ацеталь	22

Примечание

Раньше использовали названия «ацетали» и «полуацетали» (образуются из альдегидов), а также «кетали» и «полукетали» (образуются

из кетонов); сейчас и те и другие называют ацетальми или соответственно полуацетальми.

Теперь требуется определить, к какому же из этих 22 классов принадлежит то самое вещество Д, о котором говорится в задаче. Читая условие, так как именно в нем содержится необходимая на этом этапе решения химическая информация: Д при слабом нагревании обесцвечивает раствор перманганата калия в кислой среде, но не обесцвечивает его в щелочной среде.

С учетом этих данных, зная свойства основных классов веществ, можно перейти к анализу указанных в таблице классов:

1) все соединения с двойной связью $C=C$ быстро окисляются перманганатом калия в любой среде и без нагревания.

⇒ классы 1—5 не подходят

2) спирты, альдегиды и полуацетали при слабом нагревании постепенно окисляются перманганатом калия и в кислой, и в щелочной среде.

⇒ классы 6, 7, 10, 12, 15, 16, 17, 18 не подходят

3) карбоновые кислоты (не содержащие других групп) устойчивы к окислению перманганатом калия в любой среде даже при кипячении раствора.

⇒ класс 8 не подходит

4) окисление кетонов перманганатом калия при слабом нагревании в кислой среде практически не идет, но в щелочной среде оно осуществляется с заметной скоростью.

⇒ класс 9 не подходит

5) сложные эфиры как в кислой, так и в щелочной среде гидролизуются; образующийся при этом спирт далее окисляется перманганатом калия.

⇒ класс 11 не подходит

6) простые эфиры (не содержащие других групп) и в кислой, и в щелочной среде устойчивы к гидролизу и к действию перманганата калия.

⇒ классы 13, 19, 21 не подходят

7) ацетали в щелочной среде не подвергаются гидролизу и не окисляются перманганатом калия; в кислой же среде они легко гидролизуются, а продукты их гидролиза (диол и карбонильное соединение) далее окисляются перманганатом калия.

⇒ подходят классы 14, 20, 22

Итак, ситуация упростилась: мы уже знаем, что Д — ацеталь, но пока не знаем, к какому из трех возможных типов он относится

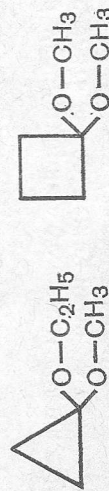
(карбоциклический, гетероциклический с одним атомом кислорода в цикле или гетероциклический с двумя атомами кислорода в цикле, т. е. циклический ацеталь). А может быть, все они удовлетворяют условию задачи? Имеющаяся информация не позволяет решить этот вопрос на уровне соединений с общей формулой $C_nH_{2n}O_2$. Значит, необходимо переходить к анализу непосредственно веществ $C_6H_{12}O_2$, относящихся к классу ацеталей, с точки зрения соответствия их химических свойств и возможностей образования приведенным в условии данным.

3. **Определение структурной формулы Д.** Соединения В и Г содержат по 3 атома углерода. При их взаимодействии в присутствии бензолсульфокислоты (катализатор) образуется циклический ацеталь Д. Значит, при гидролизе молекула Д должна распадаться по связям $C-O$ на два фрагмента с 3 атомами углерода в каждом, причем один из них — обязательно содержащий карбонильную группу (ацетали образуются из карбонильных соединений и спиртов, а при гидролизе в кислой среде вновь превращаются в эти вещества):



Приведенная схема образования и гидролиза ацеталей свидетельствует, что одно из исходных веществ (Б или В) имеет в молекуле две кислородсодержащие группы $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array}$ $C=O$ и $-OH$ или две группы $-OH$, иначе при гидролизе Д получатся не два, а три вещества.

Допустим, что Д — карбоциклический ацеталь $C_6H_{12}O_2$. Возможны только два таких вещества:

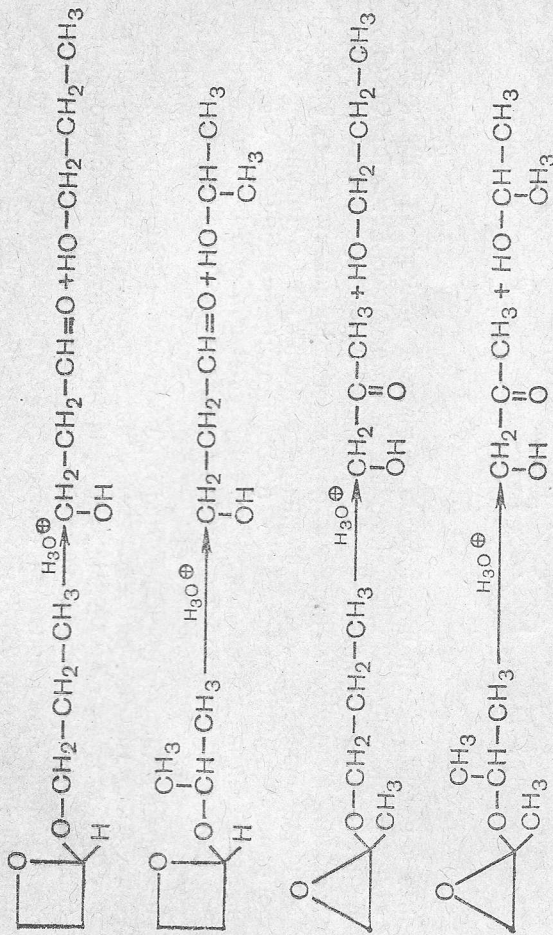


Однако при гидролизе их молекулы распадаются на три фрагмента.

⇒ карбоциклические ацетали не подходят

Из гетероциклических ацеталей $C_6H_{12}O_2$ с одним атомом кислорода в цикле только четыре при гидролизе распадаются на трехуглеродные фрагменты, но образование их из соответствующих веществ

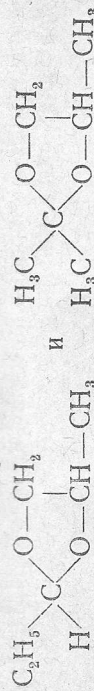
весьма маловероятно (оно требует замыкания трех- или четырехуглеродного цикла):



Все четыре случая противоречат тому, что В образуется из В при нагревании с 40%-ной серной кислотой (вещества, приведенные в схемах справа, не превращаются друг в друга в таких условиях).

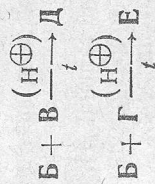
⇒ гетероциклические I «О» ацетали не подходят

Существуют только два ацетала $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ гетероциклического класса 2«О» (их называют циклическими ацетальми), молекулы которых образуются из двух трехуглеродных молекул и распадаются на них в результате гидролиза:

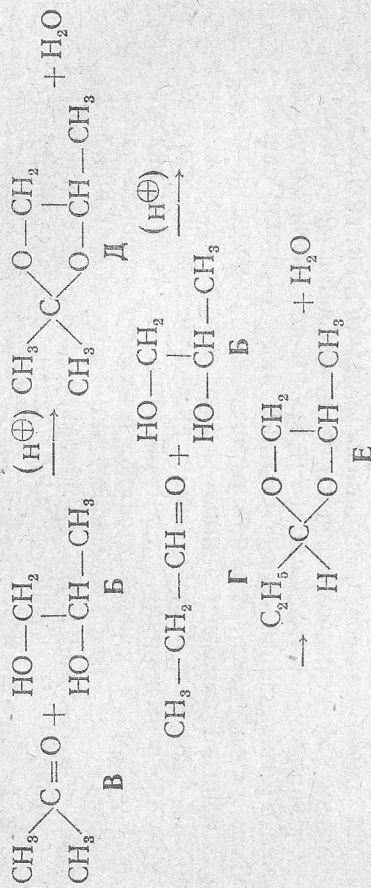


Оба изомера удовлетворяют условиям задачи. Один из них — Д, а другой — Е; сделать выбор между ними на основании приведенных в условии сведений нельзя (далее первому из них присвоено обозначение Е, а второму — Д).

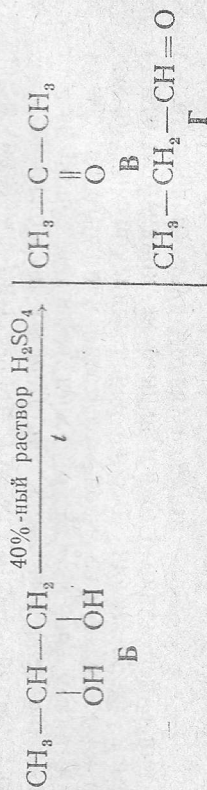
4. Определение веществ А, Б, В, Г. Установленная структура соединений Д и Е позволяет составить уравнения реакций их образования. По условию



Мы видим, что одно из веществ (Б) участвует в обеих реакциях. Это дает возможность точно определить, что Б — пропандиол-1,2:

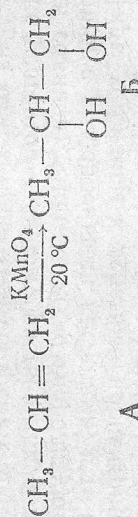


Правильность определения структур веществ Б, В, Г, Д и Е подтверждается тем, что при нагревании с 40%-ной серной кислотой пропандиол-1,2 (Б) действительно превращается в смесь двух летучих жидкостей, представляющих собой изомерные карбонильные соединения — пропанон (В) и пропаналь (Г):



Механизм этой реакции упрощенно можно представить как дегидратацию и последующую изомеризацию образовавшегося енола в карбонильное соединение.

Газообразное соединение А, окисляющееся раствором перманганата калия до пропандиола-1,2, определяется однозначно — это пропен:



Ответ: А — пропен; Б — пропандиол-1,2; В — пропанон; Г — пропаналь; Д — 2,2,4-триметилдиоксолан-1,3; Е — 4-метил-2-этилдиксолан-1,3.

Примечание

Решение данной задачи, представленное жюри XVII Всесоюзной химической олимпиады, по понятным причинам было значительно лаконичнее и не содержало столь подробных пояснений (его, наряду

с решениями остальных задач, в напечатанном виде вручали всем участникам олимпиады и руководителям команд *после окончания этого творческого соревнования*.

▽ Очень сложная задача? На первый взгляд — да, конечно! Но при внимательном рассмотрении обнаруживается, что для ее решения не нужны знания «сверхсложной химии». Требуется знать наиболее важные свойства основных классов органических веществ, владеть элементарными приемами логического анализа и уметь творчески применять их к материалу химии. Эти качества, вместе взятые, химики называют умением «химически мыслить» или «химической логикой». И весьма желательно, чтобы усилия учителей были направлены главным образом именно на то, чтобы сформировать у школьников это умение. А вот гнаться за большим объемом фактического материала не следует. Понимание и соответственное знание основного и умение активно использовать этот относительно небольшой «багаж» гораздо важнее пассивного владения значительным объемом информации. Здесь-то учителю и помогут задачи, в которых для получения ответа требуется выстроить «логическую лесенку из химических знаний». Сначала такие, в которых эта «логическая лесенка» достаточно короткая, а затем, возможно, и подобные только что разобранной задаче.

Несколько слов об эстетике, которые в последней задаче играли роль ключевого класса. С формальной точки зрения их можно отнести к простым эфирам, да и реакции их образования из полуацеталей и спиртов ничем, кроме легкости своего протекания, не отличается от реакции получения простого эфира из двух молекул спирта:



Однако по свойствам ацетали заметно отличаются от простых эфиров. Особенно ярко это проявляется в отношении к одному из самых простых и употребительных в химической практике реагентов — водному раствору кислоты (обычно серной или соляной). Ацетали *легко* гидролизуются при слабом нагревании с разбавленными кислотами, в то время как простые эфиры устойчивы к действию концентрированных соляной и серной кислот даже при 100°C! Разрушить молекулу простого эфира удается лишь продолжительным нагреванием с концентрированной иодистоводородной кислотой. Какова же причина столь резких различий? Она очень проста: в ацеталах оба кислородных атома связаны с *одним атомом углерода*, а в простых эфирах — с *разными*; сопоставьте строение двух изомеров:



Сравнение *свойств* этих веществ (см. выше) дает, пожалуй, наиболее простой и в то же время наиболее наглядный пример взаимного влияния атомов: оказались два атома кислорода у одного атома углерода — и химические свойства сильно изменились. И для объяснения этот случай самый простой. По двум причинам. 1) вполне можно ограничиться рассмотрением строения только исходных молекул (в подавляющем большинстве других случаев *необходимо* также анализировать и строение образующихся промежуточных частиц); 2) здесь нет никакого сопряжения, т. е. отсутствуют мезомерные эффекты — все сводится к действию одних индуктивных эффектов и притом в предельно простом варианте. Отрицательный индуктивный эффект (—I) *одного атома кислорода* приводит к появлению на соседнем атоме углерода не очень большого положительного заряда, а совместное действие *двух атомов кислорода* создает уже гораздо больший положительный заряд — соответственно намного облегчается атака этого атома углерода нуклеофильной частицей (при гидролизе — молекулой воды). Весьма наглядно проявляется и быстрое загущение индуктивного эффекта по цепи σ-связей: в 1,2-диметоксигетане атом углерода отделен от второго атома кислорода всего двумя σ-связями, и вещество при нагревании с раствором кислоты уже не гидролизуется (в отличие от 1,1-диметоксигетана). Приведенный пример имеет еще одно важнейшее достоинство: он корректен с методологической точки зрения. Ведь, строго говоря, демонстрировать проявления взаимного влияния атомов можно путем сравнения свойств только изомерных веществ. Таким образом, ацетали представляют собой наиболее простую и удобную модель для раскрытия основной идеи концепции о взаимном влиянии атомов. Но они и практически очень важны. Достаточно сказать, что моносахариды почти всегда построены как циклические полуацетали, а ди- и полисахариды обязательно содержат в молекулах одну или несколько ацетальных групп; причем химические свойства углеводов в первую очередь определяются свойствами именно этих групп. Школьники могут прочесть об ацеталах и полуацеталах в тех двух учебных пособиях, о которых уже говорилось

△ на с. 25.

2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА СМЕСИ ВЕЩЕСТВ

Основная идея решения задач этого типа очень проста:

Количества веществ в смеси следует принять за неизвестные ($n_A = x$ моль; $n_B = y$ моль и т. д.) и выразить через них те величины, численные значения которых даны в условии, получив

в результате систему математических уравнений. Основной для составления математических уравнений служат коэффициенты в химических уравнениях¹.

Последовательность действий отражается пп. 1—5 общего алгоритма для решения расчетных задач (с. 53).

Дополнительные замечания

1. В принципе за неизвестные величины можно принимать не количества веществ (n_A , n_B и т. д.), а соответствующие массы (m_A , m_B и т. д.). Однако применение такого приема крайне нежелательно не столько потому, что это, как правило, ведет к резкому возрастанию сложности расчетов, сколько по другой, более важной причине: теряется ясно видимая связь с коэффициентами в уравнениях химических реакций. Коэффициенты показывают соотношение между количествами веществ ($n_A:n_B$), а не их массами! Так что далеко не случайно количество вещества определяется как некоторое число частиц; единичей количества вещества выбран моль. Соответственно умение «мыслить в молях» является одним из важнейших элементов химической грамотности и поэтому оно должно быть сформировано у каждого школьника.

2. Часто удобно известные вещества также обозначать буквами. Это позволяет сделать менее громоздкой запись символов многих величин, например: $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_A$.

Рассмотрим сначала простейшую задачу на определение количества состава смеси, не содержащую никаких осложняющих моментов. Ее решение разберем подробно; образец краткой записи решения (но при этом полностью отражающей его логику) приведен на обложке книги.

Задача 23. При сжигании в избытке кислорода 1,10 г. смеси метанола и этанола образовалось 0,896 л оксида углерода (IV), измеренного при нормальных условиях. Определить количественный состав смеси в массовых долях.

Решение.

Действуем согласно общему алгоритму решения расчетных задач (с. 53).

1. Вводим обозначения и составляем уравнения химических реакций:



¹ Поскольку буквы x , y и т. д. используются далее для составления математических уравнений, ими обозначены только численные значения соответствующих величин, размерность которых указана рядом.

3

$$m_A + m_B = 1,10 \text{ г}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 0,896 \text{ л (условия нормальные)}$$

2. Переводим в удобную форму числовые данные из условия задачи.

Определяем количество оксида углерода (IV), занимающее объем 0,896 л:

$$n_{\text{газ}} = \frac{V}{V_m}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{0,896 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,04 \text{ моль}$$

3. Вводим неизвестные:

$$n_A = x \text{ моль} \quad n_B = y \text{ моль}$$

4. Используя соотношения, задаваемые коэффициентами в химических уравнениях 1 и 2, выражаем через x и y массу смеси спиртов и количество оксида углерода (IV) и составляем систему математических уравнений:

$$m = n \cdot M$$

$$M_A = 32 \text{ г/моль} \quad M_B = 46 \text{ г/моль}$$

$$m_A = (32x) \text{ г} \quad m_B = (46y) \text{ г}$$

В соответствии с уравнением 3

7

$$32x + 46y = 1,10$$

Оксид углерода (IV) образовался в результате реакций 1 и 2:

8

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2}^1 + n_{\text{CO}_2}^2$$

В соответствии с уравнением 1

9

$$n_{\text{CO}_2}^1 = n_A = x \text{ моль}$$

В соответствии с уравнением 2

10

$$n_{\text{CO}_2}^2 = 2n_B = 2y \text{ моль}$$

Подставляем значения $n_{\text{CO}_2}^1$ и $n_{\text{CO}_2}^2$ из уравнений 9 и 10 в уравнение 8:

11

$$n_{\text{CO}_2} = (x + 2y) \text{ моль}$$

По условию (см. уравнение 5)

12

$$n_{\text{CO}_2} = 0,04 \text{ моль}$$

12

$$\Rightarrow x + 2y = 0,04$$

Составляем систему из двух математических уравнений с двумя неизвестными:

7

$$\begin{cases} 32x + 46y = 1,10 \\ x + 2y = 0,04 \end{cases}$$

12

99

5. Решаем полученную систему уравнений. Для этого из уравнения 7 вычитаем уравнение 12, обе части которого предварительно помножены на 23 (чтобы сократить y)¹:

$$\begin{array}{r} 32x + 46y = 1,10 \\ - 23x + 46y = 0,92 \\ \hline 9x = 0,18 \\ \Rightarrow x = 0,02 \end{array}$$

В соответствии с уравнением 12

$$\begin{aligned} y &= 0,5 \cdot (0,04 - x) \\ &\Rightarrow y = 0,01 \end{aligned}$$

Итак, $n_A = 0,02$ моль. Находим массу метанола и его массовую долю в смеси:

$$m_A = 0,2 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,64 \text{ г}$$

13

$$\begin{aligned} w_A &= \frac{m_A}{m_{\text{смеси}}} \\ &= \frac{0,64 \text{ г}}{1,10 \text{ г}} \approx 0,5818 \end{aligned}$$

Находим массовую долю этанола в смеси. Для этого в данном случае не обязательно предварительно определять его массу, поскольку смесь состоит только из двух веществ:

$$\begin{aligned} w_B &= 1 - w_A \\ w_B &\approx 1 - 0,5818 \approx 0,4182 \end{aligned}$$

Ответ: $w_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 0,5818$; $w_{\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}} \approx 0,4182$.

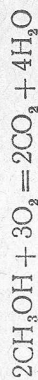
Примечание

Данную задачу можно решить при помощи введения только одного неизвестного, например $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = x$. В этом случае через него нужно последовательно выразить количество этанола (зная массу смеси), а затем количество оксида углерода (IV), получив в результате одно математическое уравнение с одним неизвестным. На первый взгляд так проще: одно неизвестное вместо двух, одно математическое уравнение вместо системы двух уравнений. В действительности же решение оказывается более сложным и, главное, его логика значительно менее очевидна. Сравните.

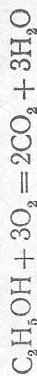
Решение (второй вариант)².

¹ Желательно, чтобы школьники умели решать системы математических уравнений не только «в лоб», подстановкой, но и методом исключения неизвестных путем вычитания одного уравнения из другого (предварительно помножив их, если это требуется, на определенные числа).
² Нумерация уравнений новая.

1. Вводим обозначения и составляем уравнения реакций:



A



B

$$m_A + m_B = 1,10 \text{ г}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 0,896 \text{ л (условия нормальные)}$$

2. Переводим в удобную форму сообщаемые в условии числовые данные.

Определяем количество оксида углерода (IV), занимающее объем 0,896 л:

$$n_{\text{г.з}} = \frac{V}{V_m}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{0,896 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,04 \text{ моль}$$

3. Вводим неизвестные:

$$n_A = x \text{ моль}$$

4. Используя соотношения, задаваемые коэффициентами в химических уравнениях 1 и 2, выражаем количество оксида углерода (IV) через x и через массу смеси спиртов, указанную в условии, и составляем математическое уравнение с одним неизвестным.

Находим массу метанола в смеси:

$$m = n \cdot M$$

$$M_A = 32 \text{ г/моль}$$

$$\Rightarrow m_A = (32x) \text{ г}$$

Выражаем через x массу этанола в смеси, а затем (с помощью уравнения 6) и его количество:

$$\begin{aligned} m_B &= m_{\text{смеси}} - m_A \\ m_B &= 1,10 \text{ г} - (32x) \text{ г} = (1,10 - 32x) \text{ г} \end{aligned}$$

$$M_B = 46 \text{ г/моль}$$

$$\Rightarrow n_B = \frac{(1,10 - 32x) \text{ г}}{46 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = \frac{1,10 - 32x}{46} \text{ моль}$$

Оксид углерода (IV) образовался в результате реакций 1 и 2:

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}_2}$$

В соответствии с уравнением 1

$$n_{\text{CO}_2} = n_A = x \text{ моль}$$

В соответствии с уравнениями 2 и 7

$$n_{\text{CO}_2} = 2n_B = 2 \left(\frac{1,10 - 32x}{46} \right) \text{ моль} = \frac{1,10 - 32x}{23} \text{ моль}$$

101

Подставляем значения n'_{CO_2} и n''_{CO_2} из уравнений 9 и 10 в уравнение 8:

$$n_{\text{CO}_2} = \left(x + \frac{1,10 - 32x}{23} \right) \text{ моль} \quad 11$$

По условию (см. уравнение 5)

$$n_{\text{CO}_2} = 0,04 \text{ моль}$$

12

$$\Rightarrow x + \frac{1,10 - 32x}{23} = 0,04$$

5. Решаем полученное уравнение:

$$\begin{aligned} 23x + 1,10 - 32x &= 0,92 \\ 9x &= 0,18 \\ \Rightarrow x &= 0,02 \end{aligned}$$

Окончание решения такое же, как в первом варианте.

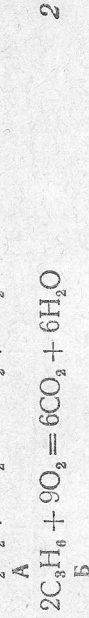
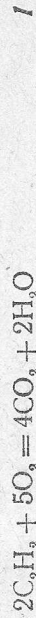
▽ Предлагаю читателям самостоятельно решить задачу третьим способом (обозначив за неизвестные величины массы компонентов смеси: $m_A = x \text{ г}$, $m_B = y \text{ г}$), чтобы убедиться, насколько менее удобными для расчета получаются в этом случае математические уравнения.

△ Задача 24 (М-71). Газы, образовавшиеся при полном сгорании 1,12 л смеси ацетилена и пропена (условия нормальные), пропущены через 0,3 л 0,5 М раствора гидроксида калия. Полученный при этом раствор может поглотить еще 0,448 л оксида углерода (IV). Определить состав исходной смеси в процентах по объему.

Решение.

Действуем согласно общему алгоритму решения расчетных задач (с. 53).

1. Вводим обозначения и составляем уравнения химических реакций:



$$V_A + V_B = 1,12 \text{ л (условия нормальные)}$$

Полученный при сжигании оксид углерода (IV) реагирует с гидроксидом калия. Поскольку раствор может поглотить еще 0,448 л этого газа, значит, в конечном итоге образуется кислая соль:



2. Переводим в удобную форму сообщаемые в условии числовые данные.

Определяем количество вещества в исходной смеси газов.

$$n_{\text{газ}} = \frac{V}{V_m} \quad 4$$

$$n_A + n_B = \frac{1,12 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,05 \text{ моль} \quad 5$$

Определяем количество гидроксида калия:

$$\begin{aligned} n_{\text{KOH}} &= c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{раствора KOH}} \\ n_{\text{KOH}} &= 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,3 \text{ л} = 0,15 \text{ моль} \quad 6 \end{aligned}$$

Общее количество оксида углерода (IV), реагировавшего со щелочью, равно сумме трех частей:

$$n_{\text{CO}_2} = n'_{\text{CO}_2} + n''_{\text{CO}_2} + n'''_{\text{CO}_2} \quad 7$$

где n'_{CO_2} — образовалось при сгорании ацетилена, n''_{CO_2} — образовалось при сгорании пропена, n'''_{CO_2} — дополнительное количество.

Определяем n'''_{CO_2} , используя уравнение 4:

$$n'''_{\text{CO}_2} = \frac{0,448 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,02 \text{ моль} \quad 8$$

3. Вводим неизвестные:

$$n_A = a \text{ моль} \quad n_B = b \text{ моль}$$

4. Используя соотношения, задаваемые коэффициентами в химических уравнениях 1, 2 и 3, выражаем через a и b количество вещества в исходной смеси и количество гидроксида калия и составляем систему математических уравнений.

В соответствии с уравнением 5

$$a + b = 0,05$$

В соответствии с уравнением 1

$$n'_{\text{CO}_2} = 2n_A = 2a \text{ моль} \quad 10$$

В соответствии с уравнением 2

$$n''_{\text{CO}_2} = 3n_B = 3b \text{ моль} \quad 11$$

Подставляем значения n'_{CO_2} , n''_{CO_2} и n'''_{CO_2} из уравнений 10, 11, 8, в уравнение 7:

$$n_{\text{CO}_2} = (2a + 3b + 0,02) \text{ моль} \quad 12$$

В соответствии с уравнениями 3 и 6

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{KOH}} = 0,15 \text{ моль} \quad 13$$

$$\Rightarrow 2a + 3b + 0,02 = 0,15 \quad 14$$

Составляем систему из двух математических уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} a + b = 0,05 \\ 2a + 3b = 0,13 \end{cases}$$

5. Решаем полученную систему уравнений и находим ответ:

$$\frac{3a + 3b = 3 \cdot 0,05}{-2a + 3b = 0,13} \quad a = 0,02$$

В соответствии с уравнением 9

$$b = 0,05 - a = 0,03$$

$$\Rightarrow \begin{cases} a = 0,02 \\ b = 0,03 \end{cases}$$

Итак,

$$n_A = 0,02 \text{ моль} \quad n_B = 0,03 \text{ моль}$$

Определяем объемные доли компонентов смеси. Для газов объемные доли равны мольным долям, поэтому

$$\varphi_A = x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \varphi_B = x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

В соответствии с уравнением 5

$$\varphi_A = \frac{0,02 \text{ моль}}{0,05 \text{ моль}} = 0,40 \quad \varphi_B = \frac{0,03 \text{ моль}}{0,05 \text{ моль}} = 0,60$$

Ответ: 40% ацетилен и 60% пропена (по объему).

Задача 25 (В-67, измененная). При нормальных условиях 0,7 г смеси этана, пропена и ацетилена занимают объем 448 мл и могут обесцветить 40 мл 5%-ного раствора брома в тетрахлорметане ($\rho = 1,6 \text{ г/мл}$). Минимальный объем 1 М раствора гидроксида калия, которым можно химически связать весь оксид углерода (IV), образовавшийся при полном сжигании 1,344 л исходной смеси, равен 150 мл. Определить содержание газов в исходной смеси в объемных долях.

Какими химическими способами можно разделить эту смесь, выделив каждый из газов в чистом виде?

Решение.

1. Вводим обозначения и составляем уравнения химических реакций:



Поскольку в условии говорится о минимальном объеме раствора гидроксида калия, то это значит, что образовалась кислая соль:



2. Переводим в удобную форму сообщаемые в условии числовые данные.

Находим общее количество всех веществ в 448 мл исходной смеси газов:

$$n_{\text{газ}} = \frac{V}{V_m}$$

$$n_{\text{общ}} = \frac{0,448 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,02 \text{ моль}$$

Данные об объеме раствора гидроксида калия относятся не к 0,448 л, а к 1,344 л исходной смеси. Поэтому сделаем перерасчет: определим, сколько раствора гидроксида калия (V') прореагирует с оксидом углерода (IV), образовавшимся при полном сгорании 0,448 л смеси углеводородов А, Б и Д:

$$\frac{V}{V'} = \frac{1,344 \text{ л}}{0,448 \text{ л}}$$

$$V' = V \cdot \frac{0,448 \text{ л}}{1,344 \text{ л}} = \frac{V}{3} = \frac{0,150 \text{ л}}{3} = 0,05 \text{ л}$$

Находим количество гидроксида калия в этом объеме раствора:

$$n_{\text{KOH}} = c_{\text{KOH}} \cdot V'_{\text{раствора KOH}}$$

$$n_{\text{KOH}} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,05 \text{ л} = 0,05 \text{ моль} \quad 9$$

Находим количество брома, прореагировавшего с пропеном и ацетиленом:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m_{\text{Br}_2} = m_{\text{раствора Br}_2} \cdot w_{\text{Br}_2}$$

$$m_{\text{раствора Br}_2} = V_{\text{раствора Br}_2} \cdot \rho$$

$$\Rightarrow m_{\text{Br}_2} = V_{\text{раствора Br}_2} \cdot \rho \cdot w_{\text{Br}_2}$$

В соответствии с уравнениями 10 и 13

$$n_{\text{Br}_2} = \frac{V_{\text{раствора Br}_2} \cdot \rho \cdot w_{\text{Br}_2}}{M_{\text{Br}_2}}$$

По условию

$$w_{\text{Br}_2} = 0,05 \quad \rho = 1,6 \text{ г/мл}$$

$$M_{\text{Br}_2} = 160 \text{ г/моль}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Br}_2} = \frac{40 \text{ мл} \cdot 1,6 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 0,05}{160 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,02 \text{ моль} \quad 14$$

3. Вводим неизвестные (буква x потребуется далее для обозначения мольных долей):

$$n_A = a \text{ моль} \quad n_B = b \text{ моль} \quad n_D = d \text{ моль}$$

4. Используя соотношения, задаваемые коэффициентами в химических уравнениях 1—6, выражаем через a , b , d количество вещества в исходной смеси газов $n_{\text{общ}}$, количество гидроксида калия $n'_{\text{кон}}$ и количество брома n_{Br_2} , и составляем систему математических уравнений.

В соответствии с уравнением 8

$$a + b + d = 0,02$$

15

В соответствии с уравнениями 6 и 9

$$n_{\text{CO}_2} = n'_{\text{кон}} = 0,05 \text{ моль}$$

16

В соответствии с уравнениями 3—5

$$n_{\text{CO}_2} = 3n_A + 2n_B + 2n_D = (3a + 2b + 2d) \text{ моль}$$

$$\Rightarrow 3a + 2b + 2d = 0,05$$

17

В соответствии с уравнениями 1, 2 и 14

$$n_{\text{Br}_2} = n_A + 2n_B = (a + 2b) \text{ моль}$$

$$n_{\text{Br}_2} = 0,02 \text{ моль}$$

$$\Rightarrow a + 2b = 0,02$$

18

Составляем систему из трех математических уравнений с тремя неизвестными:

$$\begin{cases} a + b + d = 0,02 \\ 3a + 2b + 2d = 0,05 \\ a + 2b = 0,02 \end{cases}$$

15

17

18

5. Решаем полученную систему уравнений и находим ответ:

$$\begin{array}{r} a + b + d = 0,02 \\ - a + 2b = 0,02 \\ \hline -b + d = 0 \\ \Rightarrow b = d \\ 3a + 3b + 3d = 3 \cdot 0,02 \\ - 3a + 2b + 2d = 0,05 \\ \hline b + d = 0,01 \end{array}$$

Подставляем $b = d$ (из уравнения 19):

$$\begin{aligned} 2b &= 0,01 \\ b &= 0,005 \\ d &= 0,005 \end{aligned}$$

Найденные значения b и d подставляем в уравнение 15 и определяем a :

$$\begin{aligned} a + 0,005 + 0,005 &= 0,02 \\ a &= 0,01 \end{aligned}$$

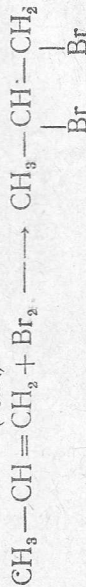
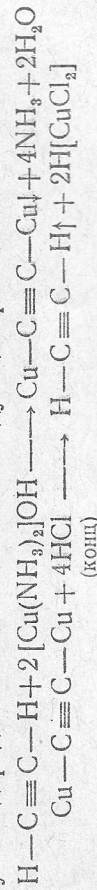
Итак,

$$n_A = 0,01 \text{ моль} \quad n_B = 0,005 \text{ моль} \quad n_D = 0,005 \text{ моль}$$

Определяем объемные доли компонентов исходной газовой смеси. Для газов объемные доли равны мольным долям, поэтому

$$\begin{aligned} \varphi_A = x_A &= \frac{n_A}{n_{\text{общ}}} = \frac{0,01 \text{ моль}}{0,02 \text{ моль}} = 0,50 \\ \varphi_B = x_B &= \frac{n_B}{n_{\text{общ}}} = \frac{0,005 \text{ моль}}{0,02 \text{ моль}} = 0,25 \\ \varphi_D = x_D &= \frac{n_D}{n_{\text{общ}}} = \frac{0,005 \text{ моль}}{0,02 \text{ моль}} = 0,25 \end{aligned}$$

6. В основу химического способа разделения данной смеси углеводородов можно положить следующие реакции:



Подробнее о процессе разделения смеси алкана, алкена и алкина-1, основанного на этих реакциях, см. в задаче 5 (с. 23).

Ответ: объемная доля этана равна 0,25; пропена — 0,50 и ацетилена — 0,25.

Примечание

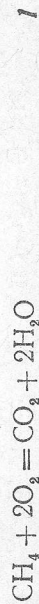
В условии задачи есть избыточная информация: даны и объем смеси углеводородов (448 мл), и ее масса (0,7 г). При решении в принципе можно использовать любую из указанных величин. Однако мы не случайно выбрали объем, поскольку это дало возможность сразу найти общее количество вещества в газовой смеси ($n_{\text{общ}}$) и получить простое уравнение: $a + b + d = 0,02$. Если же исходить из массы смеси, то решение заметно усложнится, особенно расчет. Действительно, потребуются подсчитать молярные массы этана (30), пропена (42) и ацетилена (26), после чего с помощью основного соотношения $m = n \cdot M$ выразить их массы через a , b и d . В результате первое математическое уравнение окажется намного более сложным: $42a + 26b + 30d = 0,7$. Соответственно резко усложняются вычисления при решении системы уравнений (обязательно убедитесь в этом самостоятельно!). Многолетнее использование дан-

ной задачи в работе класса с углубленным изучением химии 171-й школы Москвы показало, что практически все, кто исходил из массы смеси, допускали при расчетах арифметические ошибки. Видимо, методическая комиссия I Всесоюзной олимпиады специально дала в условии лишнюю величину: для умеющих и привыкших «мыслить в молях» задача должна была оказаться гораздо легче, чем для «мыслящих в граммах».

Задача 26 (Обл-74). Газ, образовавшийся при полном сгорании 745,7 мл смеси пропана и метана (740 мм рт.ст., 22°C), может быть поглощен 49,02 мл 5,6%-ного раствора гидроксида калия ($\rho = 1,02 \text{ г/мл}$), причем полученный в результате раствор не дает осадка при добавлении к нему раствора хлорида кальция. Определить состав газовой смеси в объемных долях. Какой объем воздуха (в пересчете на н.у.) потребуется для полного сгорания указанной газовой смеси?

Все элементы, присутствующие в данной задаче, уже встречались нам ранее, поэтому решение приводится в кратком виде. При возникновении затруднений следует обратиться к «Путеводителю по задачам» (с. 7).

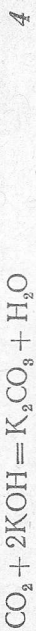
Решение (образец записи).



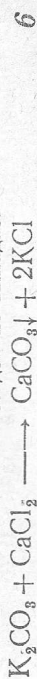
А



Б



осадок не выпадает



\Rightarrow реакция с гидроксидом калия проходит по уравнению 3

$$\Rightarrow n_{\text{CO}_2} = n_{\text{KOH}} \quad 7$$

Находим n_{KOH}

$$n = \frac{m}{M} \quad 8$$

$$n_{\text{KOH}} = m_{\text{раствора KOH}} \cdot w_{\text{KOH}}$$

$$m_{\text{раствора KOH}} = V_{\text{раствора KOH}} \cdot \rho$$

$$\Rightarrow n_{\text{KOH}} = \frac{V_{\text{раствора KOH}} \cdot \rho \cdot w_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}}}$$

По условию

$$w_{\text{KOH}} = 0,056 \quad \rho = 1,02 \text{ г/мл}$$

$$M_{\text{KOH}} = 56 \text{ г/моль}$$

$$n_{\text{KOH}} = \frac{49,02 \text{ мл} \cdot 1,02 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 0,056}{56 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,05 \text{ моль} \quad 9$$

$$\Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 0,05 \text{ моль} \quad 10$$

Находим общее количество вещества в исходной смеси газов:

$$n_{\text{газ}} = \frac{PV}{RT} \quad 11$$

По условию

$$P = 740 \text{ мм рт.ст.} = \frac{740}{760} \text{ атм} = 0,974 \text{ атм} \quad 12$$

$$V = 745,7 \text{ мл} = 0,7457 \text{ л}$$

$$T = (t + 273) \text{ К}$$

$$T = 295 \text{ К}$$

\Rightarrow используем значение R , выраженное в $\frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

$$n_{\text{газ}} = \frac{0,974 \text{ атм} \cdot 0,7457 \text{ л}}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К} \cdot 295 \text{ К}} = 0,03 \text{ моль} \quad 13$$

Пусть $n_A = a \text{ моль}$, $n_B = b \text{ моль}$.

В соответствии с уравнением 13

$$a + b = 0,03$$

14

В соответствии с уравнениями 1, 2 и 10

$$n_{\text{CO}_2} = n_A + 3n_B = (a + 3b) \text{ моль}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,05 \text{ моль}$$

15

$$\Rightarrow a + 3b = 0,05$$

$$\begin{cases} a + 3b = 0,05 \\ a + b = 0,03 \end{cases}$$

$$2b = 0,02$$

$$b = 0,01$$

$$a = 0,03 - b = 0,02$$

Итак,

$$n_A = 0,02 \text{ моль} \quad n_B = 0,01 \text{ моль}$$

Для газов объемные доли равны молярным долям, поэтому

$$\varphi_A = x_A = \frac{n_A}{n_{\text{газ}}} \quad \varphi_A = \frac{0,02 \text{ моль}}{0,03 \text{ моль}} = 0,67$$

$$\varphi_B = x_B = \frac{n_B}{n_{\text{газ}}} \quad \varphi_B = \frac{0,01 \text{ моль}}{0,03 \text{ моль}} = 0,33$$

В соответствии с уравнениями 1 и 2

$$n_{\text{O}_2} = 2n_A + 5n_B$$

$$V_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \cdot V_m$$

$$V_{\text{возд}} = 5V_{\text{O}_2}$$

$$\Rightarrow V_{\text{возд}} = 5V_m (2n_A + 5n_B)$$

$$V_{\text{возд}} = 5 \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} (2 \cdot 0,02 \text{ моль} + 5 \cdot 0,01 \text{ моль}) = 10,1 \text{ л}$$

Ответ: $\varphi_{\text{CH}_4} = 0,67$; $\varphi_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,33$; $V_{\text{возд}} = 10,1 \text{ л}$.

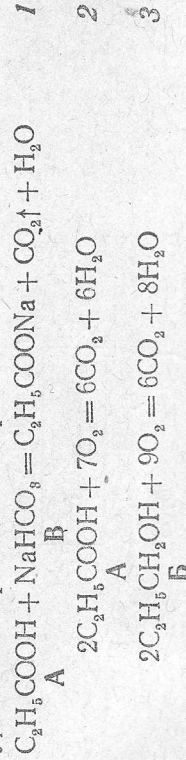
109

Задача 27 (В-73). Свежеприготовленная смесь пропилового спирта и пропионовой кислоты может прореагировать с 100 мл 4,04%-ного раствора гидрокарбоната натрия ($\rho = 1,04$ г/моль). Выделившийся при этом газ занимает в 18 раз меньший объем, чем тот же газ, образующийся при полном сгорании такого же количества исходной смеси (объемы газов измерены при одинаковых условиях). Определить массу исходной смеси и массовые доли составляющих ее веществ. Изменится ли объем выделяющегося газа, если для проведения опытов взять смесь, приготовленную неделю тому назад?

В настоящей задаче в отличие от предыдущих не указана ни масса исходной смеси, ни количество вещества в ней. Для составления второго математического уравнения здесь необходимо использовать информацию о том, что в одной реакции выделилось в 18 раз меньше оксида углерода (IV), чем в другой. В решении этот новый элемент отмечен вертикальной чертой на полях; он нередко встречается в олимпиадных и конкурсных задачах. В остальном задача совершенно стандартная, поэтому предлагаемый образец решения содержит только необходимые пояснения.

Решение (образец записи).

С раствором гидрокарбоната натрия реагирует только кислота. Составим уравнения протекающих реакций:



Определяем $n_{\text{В}}$:

$$\begin{aligned} n &= \frac{m}{M} \\ n_{\text{В}} &= n_{\text{раствора В}} \cdot V_{\text{В}} \\ n_{\text{В}} &= \frac{m_{\text{раствора В}} \cdot \rho}{M_{\text{В}}} \end{aligned}$$

По условию

$$\begin{aligned} w_{\text{В}} &= 0,0404 \quad \rho = 1,04 \text{ г/мл} \\ M_{\text{В}} &= 84 \text{ г/моль} \\ n_{\text{В}} &= \frac{100 \text{ мл} \cdot 1,04 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 0,0404}{84 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,05 \text{ моль} \end{aligned}$$

Пусть $n_{\text{А}} = a$ моль, $n_{\text{Б}} = b$ моль.

В соответствии с уравнениями 1 и 5

$$n_{\text{В}} = n_{\text{А}} = a = 0,05 \text{ моль}$$

В соответствии с уравнением 1

$$n'_{\text{CO}_2} = n_{\text{А}} = a \text{ моль}$$

В соответствии с уравнениями 2 и 3

$$n''_{\text{CO}_2} + n''_{\text{CO}} = 3n_{\text{А}} + 3n_{\text{Б}} = (3a + 3b) \text{ моль}$$

По условию и в соответствии с законом Авогадро

$$18n'_{\text{CO}_2} = n''_{\text{CO}_2} + n''_{\text{CO}}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 18a = 3a + 3b \\ 15a = 3b \\ a = 0,05 \\ b = 0,25 \end{cases}$$

Итак,

$$\begin{aligned} n_{\text{А}} &= 0,05 \text{ моль} \quad n_{\text{Б}} = 0,25 \text{ моль} \\ m_{\text{смеси}} &= m_{\text{А}} + m_{\text{Б}} \\ M_{\text{А}} &= 74 \text{ г/моль} \quad M_{\text{Б}} = 60 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

В соответствии с уравнением 4

$$\begin{aligned} m_{\text{А}} &= 0,05 \text{ моль} \cdot 74 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 3,7 \text{ г} \\ m_{\text{Б}} &= 0,25 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 15,0 \text{ г} \\ m_{\text{смеси}} &= 3,7 \text{ г} + 15,0 \text{ г} = 18,7 \text{ г} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{\text{А}} &= \frac{m_{\text{А}}}{m_{\text{смеси}}} = \frac{3,7 \text{ г}}{18,7 \text{ г}} = 0,198 \\ w_{\text{Б}} &= \frac{m_{\text{Б}}}{m_{\text{смеси}}} = \frac{15,0 \text{ г}}{18,7 \text{ г}} = 0,802 \end{aligned}$$

Карбоновые кислоты и спирты взаимодействуют друг с другом с образованием сложного эфира (реакция этерификации):



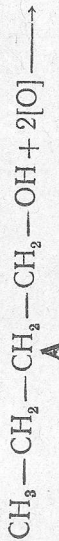
Однако в отсутствие катализатора (сильной кислоты) эта реакция идет очень медленно, так что за неделю эфира образуется немного. Сложные эфиры при 20°C не реагируют с раствором гидрокарбоната натрия, поэтому через неделю при взаимодействии смеси с этим раствором газа выделится меньше, но ненамного. При сгорании такой смеси образуется столько же оксида углерода (IV), как и при сгорании свежей смеси.

$$\text{Ответ: } m_{\text{смеси}} = 18,7 \text{ г; } w_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,802; w_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} = 0,198.$$

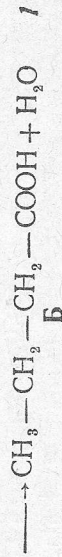
Задача 28 (В-70). Навеска смеси двух изомерных бутиловых спиртов массой 22,2 г была количественно подвергнута окислению в условиях, исключающих разрыв углеродной цепи. После окисления получено 23,2 г органических продуктов реакций. Установите количественный состав смеси. Если задача имеет несколько решений или условий недостаточно для установления строения взятых спиртов, проанализируйте эти решения и предложите простейшие дополнительные исследования, позволяющие выбрать однозначный ответ.

Решение.

Всего существует четыре изомерных спирта C_4H_9OH : два первичных, один вторичный и один третичный. В мягких условиях первичные спирты окисляются до карбоновых кислот, вторичные — до кетонов, а третичные — не окисляются. Согласно условию задачи масса продуктов окисления больше массы исходной смеси спиртов. Значит, нужно составить уравнения реакций окисления и определить, в каком (каких) случае молярная масса продукта больше, чем у исходного спирта. Окислитель в приведенных ниже уравнениях показан условно. Молярная масса всех спиртов C_4H_9OH одинакова и равна 74 г/моль:

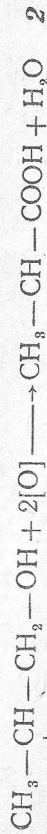


А

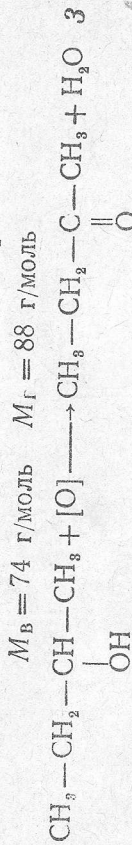


Б

$$M_A = 74 \text{ г/моль} \quad M_B = 88 \text{ г/моль}$$



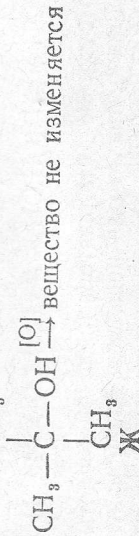
В



Д

$$M_D = 74 \text{ г/моль} \quad M_E = 72 \text{ г/моль}$$

Е



$$M_J = 74 \text{ г/моль}$$

Вывод: увеличение массы происходит только при окислении первичных спиртов, поэтому возможны только такие сочетания спиртов в исходной смеси: первичный + вторичный; первичный + третичный. Всего четыре варианта: первый — А и Д, второй — В и Д, третий — А и Ж, четвертый — В и Ж.

По условию $m_{\text{смеси}} = 22,2 \text{ г}$.

Определим общее количество вещества в исходной смеси:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_{C_4H_9OH} = \frac{22,2 \text{ г}}{74 \text{ г/моль}} = 0,3 \text{ моль}$$

1. Допустим, что смесь состоит из первичного и вторичного спиртов (первый и второй варианты). Дальнейший расчет не зависит от того, какой первичный спирт (А или В) присутствует в смеси, поэтому проведем его для первого варианта.

Пусть $n_A = x \text{ моль}$, $n_D = y \text{ моль}$.

В соответствии с уравнением 6

$$x + y = 0,3$$

В соответствии с уравнениями 1 и 3

$$n_B = n_A = x \text{ моль} \quad n_E = n_D = y \text{ моль}$$

В соответствии с уравнением 5

$$m_B = (88x) \text{ г} \quad m_E = (72y) \text{ г}$$

По условию

$$m_B + m_E = 23,2 \text{ г}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 88x + 72y = 23,2 \\ 88x + 72y = 23,2 \\ x + y = 0,3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = 0,1 \\ y = 0,2 \end{cases}$$

Итак,

$$n_A = 0,1 \text{ моль} \quad n_D = 0,2 \text{ моль}$$

В соответствии с уравнением 5

$$m_A = 0,1 \text{ моль} \cdot 74 \text{ г/моль}^{-1} = 7,4 \text{ г}$$

$$m_D = 0,2 \text{ моль} \cdot 74 \text{ г/моль}^{-1} = 14,8 \text{ г}$$

$$\begin{matrix} \frac{m_A}{m_{\text{смеси}}} & \frac{m_D}{m_{\text{смеси}}} \\ \frac{7,4 \text{ г}}{22,2 \text{ г}} & \frac{14,8 \text{ г}}{22,2 \text{ г}} \\ \frac{m_A}{m_D} & \frac{m_D}{m_A} \\ \frac{0,33}{0,67} & \frac{0,67}{0,33} \end{matrix}$$

Для второго варианта

$$m_B = 7,4 \text{ г} \quad m_D = 14,8 \text{ г}$$

$$m_B = 0,33 \quad m_D = 0,67$$

2. Допустим, что смесь состоит из первичного и третичного спиртов (третий и четвертый варианты). Дальнейший расчет не зависит от того, какой первичный спирт присутствует в смеси, поэтому проведем его для третьего варианта.

Третичный спирт не подвергается изменению, так что все увеличение массы в этом случае связано только с окислением первичного спирта:

$$\begin{aligned} m_A + m_{\text{ж}} &= 22,2 \text{ г} \\ m_B + m_{\text{ж}} &= 23,2 \text{ г} \\ \Rightarrow m_B - m_A &= 1,0 \text{ г} \end{aligned}$$

Пусть $n_A = z$ моль.

В соответствии с уравнением 1

$$n_B = n_A = z \text{ моль}$$

В соответствии с уравнениями 5 и 10

$$m_B - m_A = z \cdot M_B - z \cdot M_A = z(M_B - M_A)$$

В соответствии с уравнением 9

$$z(88 - 74) = 1,0$$

$$z = 0,0713$$

Итак,

$$n_A = 0,0713 \text{ моль}$$

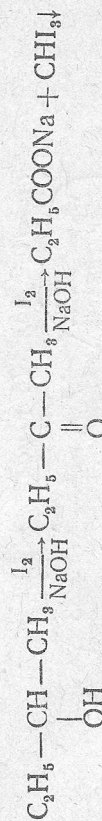
В соответствии с уравнением 5

$$m_A = 0,0713 \text{ моль} \cdot 74 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 5,28 \text{ г}$$

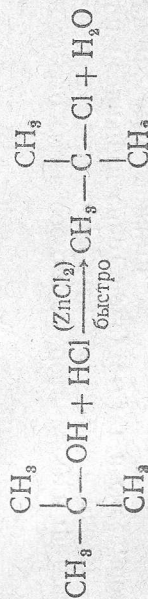
$$\begin{aligned} W_A &= \frac{m_A}{m_{\text{смеси}}} = \frac{5,28 \text{ г}}{22,2 \text{ г}} = 0,238 \\ W_{\text{ж}} &= 1 - W_A = 1 - 0,238 = 0,762 \end{aligned}$$

3. Чтобы определить, какой спирт, кроме первичного, содержится в смеси, можно воспользоваться следующими простыми качественными реакциями.

Бутанол-2, как и все вторичные алканола-2, при действии иода в щелочной среде образует желтый осадок иодоформа: сначала происходит окисление до кетона, который затем дает галоформную реакцию:



Третичные спирты определяют с помощью реактива Лукаса (раствора хлорида цинка в концентрированной соляной кислоте): при его добавлении к третичному спирту сразу наблюдается помутнение раствора за счет образования нерастворимого в воде и в соляной кислоте галогеналкана:



Вторичные спирты дают помутнение с реактивом Лукаса только после нагревания в течение некоторого времени, а первичные — не реагируют даже в этих условиях.

Различить два изомерных первичных бутановых спирта (бутанол-1 и 2-метилпропанол-1) при помощи простых качественных реакций нельзя.

Ответ: 33% первичного и 67% вторичного спиртов или 23,8% первичного и 76,2% третичного спиртов.

2.4. ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ МЕЖДУ ГАЗАМИ

При постоянных давлении и температуре объемы газов пропорциональны количествам содержащихся в них веществ.

Коэффициенты в уравнениях реакций с участием газов показывают соотношение не только между количествами веществ, но и между объемами газов, как вступающих в реакцию, так и образовавшихся в ее результате.

Математически для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ это выражается следующим образом:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{a}{b} \quad \frac{V_A}{V_C} = \frac{a}{c} \quad \frac{V_B}{V_D} = \frac{b}{d}$$

В подобных случаях для нахождения искомого объема нет необходимости использовать значение молярного объема при нормальных условиях ($V_m = 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$) и пропорции типа

$$\frac{x \text{ л}}{22,4 \text{ л}} = \frac{10 \text{ л}}{44,8 \text{ л}}$$

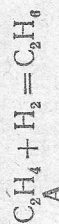
Если же объемы газов измерялись не при нормальных условиях, то применение в расчетах V_m вообще невозможно.

Задача 29 (Р-66). К 1 л смеси этана и этилена добавили 1 л водорода и полученную смесь пропустили над никелевым катализатором. Объем смеси после этого при тех же условиях составил 1,3 л. Установить состав исходной смеси в процентах по объему.

Решение.

Действуем согласно общему алгоритму решения расчетных задач (с. 53).

1. Вводим обозначения и составляем уравнения химических реакций. В присутствии никеля водород присоединяется к этилену (А); исходный этан (Б) остается при этом без изменений; кроме того, в результате реакции также образуется этан:



Общий объем до реакции: $V_1 = 2$ л. Общий объем после реакции: $V_2 = 1,3$ л.

В соответствии с уравнением 1 в данную реакцию вступают равные объемы этилена и водорода. По условию исходный объем водорода (1 л) больше исходного объема этилена (1 л смеси этилена и этана):

\Rightarrow водород в избытке, этилен прореагирует полностью

2. В данном случае нет необходимости переводить сообщаемые в условии числовые данные в другую форму.

3. Вводим неизвестные. Пусть в исходной смеси

$$V_A = x \text{ л} \quad V_B = y \text{ л}$$

4. Используя коэффициенты в химическом уравнении 1, выражаем через x и y исходный и конечный объем смеси.

Исходный объем:

$$x + y = 1$$

В реакцию 1 вступят x л этилена и x л водорода с образованием x л этана. Значит, в конечной смеси будет содержаться $(1-x)$ л не прореагировавшего водорода (избыток) и $(y+x)$ л этана:

$$\begin{cases} 1-x+y+x=1,3 \\ 1+y=1,3 \\ x+y=1 \end{cases} \quad \begin{cases} x=0,7 \\ y=0,3 \end{cases}$$

Определяем объемные доли компонентов в исходной смеси углеводородов:

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V_{\text{смеси}}} = \frac{0,7 \text{ л}}{1 \text{ л}} = 0,7 \quad \varphi_B = \frac{V_B}{V_{\text{смеси}}} = \frac{0,3 \text{ л}}{1 \text{ л}} = 0,3$$

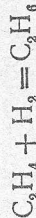
Ответ: 70% этилена и 30% этана (по объему).

Примечание

Рассмотрено стандартное решение задачи. Однако ее можно решить проще, введя только одного неизвестного. Запись второго варианта решения дается в кратком виде.

Решение (второй вариант).

С водородом реагирует только этилен:



В данную реакцию вступают равные объемы этилена и водорода; исходный же объем водорода (1 л) больше исходного объема этилена

(1 л смеси этилена и этана):

\Rightarrow водород в избытке

Все изменение объема вызвано протеканием реакции 1. Пусть в нее вступило x л этилена, тогда прореагирует x л водорода и образуется x л этана. Найдем изменение объема:

$$\Delta V = (x-2x) \text{ л} = -x \text{ л}$$

По условию

$$\begin{aligned} \Delta V &= 1,3 \text{ л} - 2 \text{ л} = -0,7 \text{ л} \\ \Rightarrow -x &= -0,7 \\ x &= 0,7 \end{aligned}$$

Окончание решения как в первом варианте.

Задача 30 (В-76). В сосуд вместимостью 1 л при 20°C к 1 л смеси бутана с бутadiеном добавили 1 л бромоводорода. Через некоторое время давление в сосуде упало от 2 до 1,4 единицы давления и перестало меняться. Определить объемную долю бутана в исходной смеси.

Решение.

Бутан с бромоводородом не реагирует. К бутadiену присоединяется либо одна молекула бромоводорода (если он в недостатке), либо 2 молекулы (при избытке бромоводорода):



Допустим, что прореагировал весь бромоводород. В этом случае конечное давление будет меньше единицы, так как по крайней мере часть бутadiена тоже вступит в реакцию. Значит, бромоводород взят в избытке и его взаимодействие с бутadiеном прошло по уравнению 2.

Приведенное в задаче условие идентично следующему: при постоянных температуре и давлении объем газов уменьшился от 2 л до 1,4 л. В этом случае задача оказывается аналогичной предыдущей.

Все изменение объема связано с протеканием реакции 2, причем в нее вступают два газообразных вещества, а образуется жидкое. Поскольку бутadiен реагирует нацело, обозначим его объем в исходной смеси с бутаном за a л:

$$V_{C_4H_6} = a \text{ л}$$

Тогда в реакции 1 прореагирует $2a$ л бромоводорода, так что общее уменьшение объема газов составит:

$$-\Delta V = (a + 2a) \text{ л} = 3a \text{ л}$$

По условию

$$\begin{aligned} \Delta V &= 1,4 \text{ л} - 2 \text{ л} = -0,6 \text{ л} \\ \Rightarrow 3a &= 0,6 \\ a &= 0,2 \end{aligned}$$

Итак, в исходной смеси

$$\begin{aligned} V_{C_4H_{10}} &= 0,2 \text{ л} & V_{\text{смеси}} &= 1 \text{ л} \\ \Rightarrow V_{C_4H_{10}} &= 1 \text{ л} - 0,2 \text{ л} = 0,8 \text{ л} \\ \varphi_{C_4H_{10}} &= \frac{V_{C_4H_{10}}}{V_{\text{смеси}}} = \frac{0,8 \text{ л}}{1,0 \text{ л}} = 0,8 \end{aligned}$$

Ответ: в исходной смеси содержалось 80% бутана (по объему).

Примечание

Данную задачу можно решать с применением понятия «парциальное давление газа», p_i . В этом случае не придется перепаразировать условие.

Решение (второй вариант).

Начало (до вывода о том, что бромоводород в избытке) — как в первом варианте решения.

Уменьшение давления связано с тем, что в реакцию 2 вступают два газообразных вещества (причем бутандиен нацело), а образуется в ее результате нелетучая жидкость, давлением паров которой можно пренебречь.

Обозначим парциальное давление бутандиена в исходной смеси за b :

$$p_{C_4H_6} = b$$

Тогда уменьшение давления в соответствии с уравнением 2 будет равно:

$$\begin{aligned} -\Delta P &= b + 2b = 3b \\ \Delta P &= 1,4 - 2 = -0,6 \\ \Rightarrow 3b &= 0,6 \\ b &= 0,2 \end{aligned}$$

По условию

Парциальные давления равны объемным (и мольным) долям компонентов смеси газов. Поэтому

$$\begin{aligned} \varphi_{C_4H_6} &= b = 0,2 \\ \varphi_{C_4H_{10}} &= 1 - \varphi_{C_4H_6} \\ \varphi_{C_4H_{10}} &= 1 - 0,2 = 0,8 \end{aligned}$$

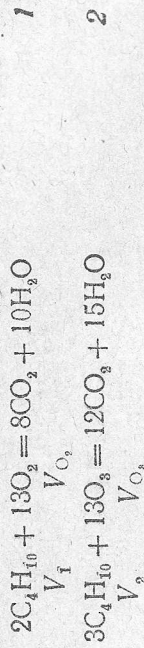
Ответ: $\varphi_{C_4H_{10}} = 0,8$.

Задача 31 (М-73, измененная). В каких объемных отношениях надо смешать смесь бутанов с озонированным кислородом, имеющим плотность 1,50 г/л (условия в пересчете на нормальные), чтобы углеводороды сгорели полностью?

Решение.

Обозначим объем бутана, вступившего в реакцию с кислородом, за V_1 , а объем бутана, провзаимодействовавшего с озоном, за V_2 .

Уравнения реакций:



Определим количественный состав смеси кислорода с озоном. Пусть мольная доля кислорода в этой смеси равна a :

$$x_{O_2} = a$$

Тогда

$$x_{O_3} = 1 - a$$

Средняя молярная масса смеси газов \bar{M} определяется молярными массами компонентов и их мольными долями в смеси:

$$\bar{M} = a \cdot M_{O_2} + (1 - a) M_{O_3}$$

$$M_{O_2} = 32 \text{ г/моль} \quad M_{O_3} = 48 \text{ г/моль}$$

$$\bar{M} = (32a + 48 - 48a) \text{ г/моль} = (48 - 16a) \text{ г/моль} \quad 3$$

В условии указана плотность смеси кислорода с озоном. Значит, можно найти численное значение \bar{M} :

$$\bar{M} = \rho \cdot V_m \quad 4$$

$$\bar{M} = 1,50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = 33,6 \text{ г/моль} \quad 5$$

В соответствии с уравнениями 3 и 5

$$48 - 16a = 33,6$$

$$a = 0,9$$

Итак, в смеси кислорода с озоном мольные доли компонентов равны:

$$x_{O_2} = 0,9 \quad x_{O_3} = 0,1$$

Обозначим объем озонированного кислорода, полностью вступившего во взаимодействие со смесью бутанов, за V . Тогда

$$V_{O_2} = a \cdot V = 0,9V \quad V_{O_3} = (1 - a) \cdot V = 0,1V$$

Выразим через V объем бутана, вступившего в реакцию с кислородом (V_1) и озоном (V_2).

В соответствии с уравнениями 1 и 2

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{V_{O_2}} &= \frac{2}{13} & \frac{V_2}{V_{O_3}} &= \frac{3}{13} \\ V_1 &= \frac{2}{13} V_{O_2} & V_2 &= \frac{3}{13} V_{O_3} \end{aligned}$$

Подставляем значения V_{O_2} и V_{CO_2} :

$$V_1 = \frac{2}{13} \cdot 0,9V = \frac{1,8}{13}V$$

$$V_2 = \frac{3}{13} \cdot 0,1V = \frac{0,3}{13}V$$

Выразим через V общий объем бутана, прореагировавшего с озонированным кислородом:

$$V_{C_4H_{10}} = V_1 + V_2 = \frac{1,8}{13}V + \frac{0,3}{13}V = \frac{2,1}{13}V = \frac{V}{6,19}$$

Найдем искомое отношение объемов:

$$\frac{V_{C_4H_{10}}}{V} = \frac{V}{6,19V} = \frac{1}{6,19}$$

Ответ: на один объем смеси бутанов нужно взять 6,19 объемов озонированного кислорода.

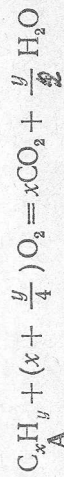
Задача 32 (Обл-70)¹. Смесь 5 мл газообразного углеводорода с 12 мл кислорода поместили в эвдиометр и взорвали. После приведения условий к первоначальному объем газовой смеси составил 7 мл, а после ее пропускания через раствор щелочи уменьшился до 2 мл, причем оставшийся газ поддерживал горение. Определить формулу углеводорода.

Решение.

Поскольку в условии сказано, что оставшийся после пропускания через раствор щелочи газ поддерживал горение, значит, это кислород:

⇒ кислород в избытке, углеводород сгорел полностью

Обозначим молекулярную формулу углеводорода C_xH_y , а сам углеводород буквой A и составим уравнение его реакции с кислородом (полное сгорание):



Щелочью поглотился оксид углерода (IV). Найдем его объем:

$$V_{CO_2} = 7 \text{ мл} - 2 \text{ мл} = 5 \text{ мл}$$

Найдем объем вступившего в реакцию горения кислорода:

$$V_{O_2} = 12 \text{ мл} - 2 \text{ мл} = 10 \text{ мл}$$

В соответствии с уравнением I

$$\frac{V_A}{V_{O_2}} = \frac{1}{x + \frac{y}{4}} \quad \frac{V_A}{V_{CO_2}} = \frac{1}{x}$$

Подставляем найденные значения V_{CO_2} и V_{O_2} , а также данное в усло-

¹ Эта задача предлагалась учащимся VIII класса.

вин задачи значение V_A (как мы уже выяснили, углеводород вступил в реакцию I полностью):

$$\frac{5}{10} = \frac{1}{x + \frac{y}{4}} \quad \frac{5}{5} = \frac{1}{x}$$

$$\begin{cases} x + \frac{y}{4} = 2 \\ x = 1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} x &= 1 & y &= 4 \\ &\Rightarrow A &= CH_4 \end{aligned}$$

Ответ: метан.

Примечание

В ответе — метан. На первый взгляд это кажется естественным, поскольку задача-то предлагалась учащимся VIII класса, ни о каких других углеводородах еще не знающих. Но ведь для решения данной задачи это вовсе и не требуется: знать необходимо только логику решения задач на объемные соотношения в реакциях между газами, вытекающие из закона Авогадро, и соответствующие формулы для расчетов. По мнению автора, следовало бы даже специально «построить задачу» на другом углеводороде, скажем C_3H_8 (изменились бы только цифры). В таком случае участник олимпиады самостоятельно пришел бы к новому и неожиданному (для него) результату, т. е. сам добыл новые знания. И уж обязательно бы запомнил их... А может, с этой «ненормальной» формулы началось бы его увлечение органической химией?

Задача 33 (Респ-65). Существуют ли газообразные углеводороды, смеси которых с избытком кислорода или воздуха после взрыва (полное сгорание) в герметичном сосуде имеют то же давление, что и до опыта, если давление до и после взрыва измерялось при постоянной температуре выше 100°C ?

Решение.

Обозначим молекулярную формулу углеводорода C_xH_y и составим уравнение реакции его полного сгорания в кислороде:



В данной реакции все исходные и конечные вещества — газы (вода выше 100°C находится в парообразном состоянии).

Давление останется таким же, как и до взрыва, если объемы (количества) газообразных продуктов реакции будут равны объемам (количествам) вступивших в реакцию газов. Это условие окажется выполненным в том случае, когда суммы всех коэффициентов в ле-

вой и правой частях химического уравнения 1 будут равны между собой:

$$1 + \left(x + \frac{y}{4}\right) = x + \frac{y}{2}$$

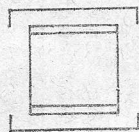
$$\Rightarrow y = 4$$

x — любое число

Итак, условие задачи выполняется для углеводородов, содержащих в молекуле четыре атома водорода и любое число атомов углерода (но не более пяти, так как углеводороды — газы).

Возможные варианты (примеры):

$x = 1$	CH_4	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	метан
$x = 2$	C_2H_4	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$	этен
$x = 3$	C_3H_4	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$	пропин
		$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$	пропадиен (аллен)
$x = 4$	C_4H_4		бутадиенин
			(винилацетилен)



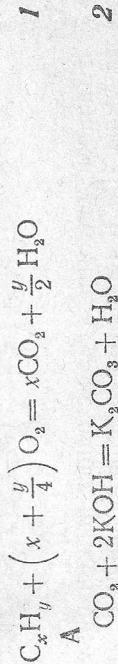
циклобутадиен, неустойчив, в индивидуальном состоянии не существует



метиленциклопропен, высокореакционноспособен, в индивидуальном состоянии не выделен

Задача 34 (МХО-69). 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. Установить формулу углеводорода.

Решение.



Разность объемов до и после встряхивания со щелочью (65 мл и 25 мл) равна объему образовавшегося при сгорании оксида углерода (IV):

$$V_{\text{CO}_2} = 40 \text{ мл}$$

3

Возможны два варианта: кислород в избытке и кислород в недостатке. Рассмотрим их.

1. Кислород в избытке, углеводород сгорел полностью. Газ, оставшийся после пропускания продуктов реакции через раствор щелочи, представляет собой избыток кислорода. Найдем объем кислорода, вступившего в реакцию:

$$V_{\text{O}_2} = 70 \text{ мл} - 25 \text{ мл} = 45 \text{ мл}$$

В соответствии с уравнением 1

$$\frac{V_{\text{A}}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{1}{x + \frac{y}{4}} \quad \frac{V_{\text{A}}}{V_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{x}$$

Подставляем численные значения V_{A} (из условия задачи), V_{O_2} (из уравнения 4) и V_{CO_2} (из уравнения 3):

$$\frac{10}{45} = \frac{1}{x + \frac{y}{4}} \quad \frac{10}{40} = \frac{1}{x}$$

$$\begin{cases} 10x + 2,5y = 45 \\ x = 4 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = 4 \\ y = 2 \end{cases}$$



Единственная возможность:



2. Кислород в недостатке. В этом случае часть углеводорода сгорела, а часть разложилась с образованием более простых по составу углеводородов, водорода и сажи. Объем газов после реакции становится неопределенным.

Проверим этот вариант.

Для того чтобы кислород оказался в недостатке, молекулы углеводорода А должны содержать больше атомов углерода и (или) водорода, чем C_4H_2 , найденный в первом варианте решения. Проверим сначала углеводороды, имеющие в молекуле четыре атома углерода (они все газообразные, как того и требует условие задачи). Максимальное число атомов водорода содержится в молекулах насыщенного углеводорода, поэтому составим уравнение сгорания бутана C_4H_{10} в расчете на 1 моль углеводорода (в этом случае допустимы дробные коэффициенты):



В соответствии с полученным уравнением

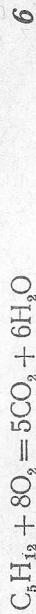
$$\frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{A}}} = 6,5$$

По условию

$$\frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{A}}} = 7,0$$

\Rightarrow кислород в избытке (см. первый вариант)

Проверяем углеводороды с пятью атомами углерода в молекуле (некоторые из них газообразны). Максимальное количество кислорода требуется для сжигания предельного углеводорода (при том же числе атомов углерода, что и непредельные, он содержит больше атомов водорода, см. выше). Один из пентанов C_5H_{12} газообразен — это неопентан. Составляем уравнение реакции горения:



В соответствии с уравнением 6

$$\frac{V_{O_2}}{V_A} = 8 \quad 7$$

По условию

$$\frac{V_{O_2}}{V_A} = 7$$

⇒ кислород в недостатке

Продолжаем анализ данного варианта. Допустим, что весь кислород пошел на образование оксида углерода (IV), т. е. соответствующая часть углеводорода V'_A сгорела полностью. Определим V'_A , используя уравнение 7:

$$V'_A = \frac{1}{8} V_{O_2}$$

Подставляем V_{O_2} , указанный в условии:

$$V'_A = \frac{1}{8} 70 \text{ мл} = 8,75 \text{ мл}$$

Значит, не вступить в реакцию с кислородом (V'_A) могло максимум 1,25 мл неопентана (всего до реакции его было 10 мл). При горении развивается высокая температура, что приводит к разложению части углеводорода, не вступившего в реакцию с кислородом. Объем газообразных продуктов будет максимальным при полном разложении до углерода и водорода:



В соответствии с уравнением 8

$$V_{H_2} = 6V'_A \\ V'_A = 10 \text{ мл} - 8,75 \text{ мл} = 1,25 \text{ мл} \\ V_{H_2} = 6 \cdot 1,25 \text{ мл} = 7,5 \text{ мл}$$

Полученное значение меньше указанного в условии конечного объема газов после пропускания их через раствор щелочи (25 мл).

Если часть кислорода израсходуется на образование продуктов неполного окисления, то в реакцию с ним вступит больше неопентана и, следовательно, разложится меньше, чем 1,25 мл данного углеводорода. Это приведет к тому, что объем продуктов разложения также уменьшится. К тому же (уменьшению объема газообразных продуктов) ведет и неполное разложение.

Вывод: при поджигании смеси 10 мл неопентана C_5H_{12} и 70 мл кислорода объем газовой смеси после пропускания ее через раствор щелочи будет меньше 25 мл.

При меньшем содержании в молекуле водорода (C_5H_{10} , C_5H_8 и т. д.) сгорит больше углеводорода, чем 8,75 мл, поскольку уменьшится недостаток кислорода. Соответственно еще меньше, чем 7,5 мл, будет и объем продуктов разложения, как по причине меньшего объема углеводорода, подвергшегося разложению, так и по причине меньшего содержания водорода в его молекулах.

Все углеводороды C_5H_z жидкие.

⇒ кислород не может быть в недостатке

Ответ: неизвестный углеводород — бутадин; других решений нет.

Примечание

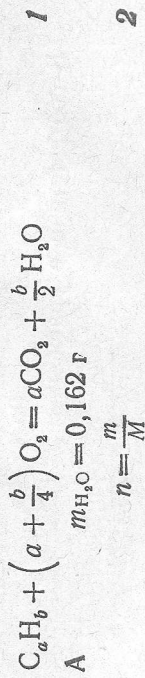
В данной задаче установить формулу неизвестного углеводорода (бутадин) нетрудно. На этом многие и останавливаются. Случай «кислород в недостатке» не рассматривают, полагая, что газ, полученный после пропускания продуктов реакции через раствор щелочи, состоит только из непрореагировавшего углеводорода, объем которого, конечно, меньше 25 мл. При этом забывают, что сгорание в недостатке кислорода приводит к разложению части углеводорода, на чем, например, основан один из методов промышленного получения водорода и сажи из метана. Главная трудность в приведенной задаче состоит в доказательстве того, что кислород обязательно в избытке.

При разборе подобных задач на сгорание органических веществ учитель обязательно должен обращать внимание школьников на необходимость анализа обоих вариантов (кислород в избытке и кислород в недостатке) и на то, что при недостатке кислорода часть вещества подвергнется неполному окислению и разложению.

Задача 35 (МХО-73). В сосуде вместимостью 1 л при температуре 406,5 К и давлении 1 атм находится смесь газообразного углеводорода и кислорода, который взят в двукратном избытке по отношению к необходимому для полного сгорания количеству. После сгорания углеводорода давление в сосуде, измеренное при той же самой температуре, повысилось на 5%. Масса полученной при сгорании воды равна 0,162 г. Определить углеводород.

Решение.

Обозначим неизвестный углеводород буквой А, его молекулярную формулу C_aH_b , и составим уравнение полного сгорания в кислороде:



$$n_{H_2O} = \frac{0,162 \text{ г}}{18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,009 \text{ моль}$$

Находим общее количество газообразных веществ в исходной смеси (n_1):

$$n_{\text{газ}} = \frac{pV}{RT} \quad 4$$

Поскольку давление указано в атмосферах, а объем в литрах, используем значение газовой постоянной R в соответствующих единицах — л·атм·моль⁻¹·К⁻¹:

$$n_1 = \frac{1 \text{ атм} \cdot 1 \text{ л}}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 1,406,5 \text{ К}} \quad 5$$

$$n_1 = 0,03 \text{ моль}$$

По условию давление в сосуде после сгорания поднялось (при постоянном объеме и той же температуре) на 5%. Это значит, что на 5% увеличилось суммарное количество газообразных веществ. При 406,5 К (123,4°C) вода находится в парообразном состоянии, т.е. все продукты сгорания при этой температуре — газы. Обозначим общее количество газообразных веществ, находившихся в сосуде после сгорания, n_2 ; тогда

$$n_2 = 1,05 \cdot n_1 \quad 6$$

Теперь выразим n_1 и n_2 через введенные неизвестные (a и b) и подставим их в уравнения 5 и 6, получим систему из двух математических уравнений с двумя неизвестными. Это основная идея решения.

Выражаем количества газообразных веществ в исходной смеси:

$$n_1 = n_A + n_{O_2} \quad 7$$

В соответствии с химическим уравнением 1

$$\frac{n_A}{n_{H_2O}} = \frac{1}{0,5b}$$

Отсюда

$$n_A = \frac{n_{H_2O}}{0,5b}$$

Подставляем найденное значение n_{H_2O} из уравнения 3:

$$n_A = \frac{0,009}{0,5b} \text{ моль} = \frac{0,018}{b} \text{ моль} \quad 8$$

Чтобы найти n_{O_2} , сначала надо определить количество кислорода, необходимое для полного сгорания A (n'_A), поскольку в условии сказано, что кислород взят в двухкратном избытке по отношению к этому количеству:

$$n_{O_2} = 2n'_A \quad 9$$

В соответствии с уравнением 1

$$\frac{n'_{O_2}}{n_{H_2O}} = \frac{a+0,25b}{0,5b}$$

$$n'_{O_2} = \frac{a+0,25b}{0,5b} \cdot n_{H_2O} \quad 10$$

Подставляем известное значение n_{H_2O} :

$$n'_{O_2} = \frac{(a+0,25b) \cdot 0,009}{0,5b} \text{ моль} = \frac{0,018a+0,25 \cdot 0,018b}{b} \text{ моль} \quad 11$$

$$n_{O_2} = 2 \cdot n'_{O_2} = \frac{0,036a+0,5 \cdot 0,018b}{b} \text{ моль} \quad 12$$

Подставляем значения n_A (из уравнения 8) и n_{O_2} (из уравнения 12) в уравнение 7:

$$n_1 = \left(\frac{0,018}{b} + \frac{0,036a+0,5 \cdot 0,018b}{b} \right) \text{ моль} \quad 13$$

В соответствии с уравнениями 5 и 13

$$0,03 = \frac{0,018}{b} + \frac{0,036a+0,5 \cdot 0,018b}{b}$$

Умножаем обе части полученного математического уравнения на b и делим на 0,003:

$$10b = 6 + 12a + 3b$$

$$7b - 12a = 6 \quad 14$$

Выражаем количества газообразных веществ в смеси после сгорания:

$$n_2 = (n_{O_2} - n'_{O_2}) + n_{CO_2} + n_{H_2O}$$

Подставляем значение $n_{O_2} = 2n'_{O_2}$:

$$n_2 = n_{O_2} + n_{CO_2} + n_{H_2O}$$

В соответствии с уравнением 1

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O}} = \frac{a}{0,5b}$$

$$n_{CO_2} = \frac{a}{0,5b} \cdot n_{H_2O}$$

Подставляем известное значение n_{H_2O} :

$$n_{CO_2} = \frac{0,009a}{0,05b} \text{ моль} = \frac{0,018a}{b} \text{ моль} \quad 16$$

Подставляем значения n_{O_2} (из уравнения 11), n_{CO_2} (из уравнения 16) и известное значение n_{H_2O} в уравнение 15:

$$n_2 = \left(\frac{0,018a+0,25 \cdot 0,018b}{b} + \frac{0,018a}{b} + 0,009 \right) \text{ моль} \quad 17$$

В соответствии с уравнениями 5, 6 и 17

$$\frac{0,018a+0,25 \cdot 0,018b}{b} + \frac{0,018a}{b} + 0,009 = 1,05 \cdot 0,03$$

Умножаем обе части последнего уравнения на b и делим на 0,003:

$$6a + 0,25 \cdot 6b + 6a + 3b = 10,5b$$

$$12a + 4,5b = 10,5b$$

$$12a = 6b$$

$$2a = b$$

Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} 7b - 12a = 6 \\ b - 2a = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow a = 3, b = 6$$

Ответ: углеводород А имеет молекулярную формулу C_6H_6 ; это либо пропен, либо циклопропан (всего два возможных изомера).

3. ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ КОМБИНИРОВАННОГО ХАРАКТЕРА

Задача 36 (МХО-72). Органическое кислородсодержащее вещество А, способное при нагревании отщеплять воду, содержит 41,38% углерода и 3,45% водорода. При нагревании с этанолом в присутствии кислоты оно превращается в соединение Б, содержащее 55,81% углерода, 6,97% водорода и кислород. Соединение А при соединении с бромоводородом с образованием вещества В, которое при кипячении с водой превращается в соединение Г, содержащее 35,82% углерода, 4,48% водорода и кислород. Известно, что 2,68 г вещества Г полностью реагируют с 20 мл 2М раствора гидроксида калия. Определить строение веществ А—Г и привести уравнения всех реакций.

Данная задача — на установление структуры веществ. Однако она далеко не стандартная, поскольку при ее решении невозможно определить не только строение, но даже молекулярную формулу для каждого вещества по отдельности. Ключом к решению здесь служит анализ индексов в молекулярных формулах искоемых веществ, числа карбоксильных групп в молекуле и т. д.

Решение.

1. Определение простейших формул веществ А, Б, Г. По условию Б содержит только углерод, водород и кислород и образуется из А при его взаимодействии с этанолом. Значит, в состав А также входят только эти три элемента.

$$\%O = 100\% - 41,38\% - 3,45\% = 55,17\%$$

Пусть $m_A = 100$ г, тогда

$$m_C = 41,38 \text{ г} \quad m_H = 3,45 \text{ г} \quad m_O = 55,17 \text{ г}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n'_C = \frac{41,38 \text{ г}}{12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 3,45 \text{ моль}$$

$$n'_H = \frac{3,45 \text{ г}}{1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 3,45 \text{ моль}$$

$$n'_O = \frac{55,17 \text{ г}}{16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 3,45 \text{ моль}$$

$$n'_C : n'_H : n'_O = 3,45 : 3,45 : 3,45 = 1 : 1 : 1$$

$$\Rightarrow A - (CHO)_p \text{ или } C_pH_pO_p$$

$$\%O = 100\% - 55,81\% - 6,97\% = 37,22\%$$

Пусть $m_B = 100$ г, тогда

$$m'_C = 55,81 \text{ г} \quad m'_H = 6,97 \text{ г} \quad m'_O = 37,22 \text{ г}$$

В соответствии с уравнением 1

$$n''_C = \frac{55,81 \text{ г}}{12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 4,65 \text{ моль}$$

$$n''_H = \frac{6,97 \text{ г}}{1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 6,97 \text{ моль}$$

$$n''_O = \frac{37,22 \text{ г}}{16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 2,32 \text{ моль}$$

$$n''_C : n''_H : n''_O = 4,65 : 6,97 : 2,32 = 2 : 3 : 1$$

$$\Rightarrow B - (C_2H_3O)_t \text{ или } C_{2t}H_{3t}O_t$$

$$\%O = 100\% - 35,82\% - 4,48\% = 59,70\%$$

Пусть $m_\Gamma = 100$ г, тогда

$$m'''_C = 35,82 \text{ г} \quad m'''_H = 4,48 \text{ г} \quad m'''_O = 59,70 \text{ г}$$

В соответствии с уравнением 1

$$n'''_C = \frac{35,82 \text{ г}}{12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 2,98 \text{ моль}$$

$$n'''_H = \frac{4,48 \text{ г}}{1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 4,48 \text{ моль}$$

$$n'''_O = \frac{59,70 \text{ г}}{16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 3,73 \text{ моль}$$

$$n'''_C : n'''_H : n'''_O = 2,98 : 4,48 : 3,73 = 1 : 1,50 : 1,25 = 4 : 6 : 5$$

$$\Rightarrow \Gamma - (C_4H_6O)_t \text{ или } C_{4t}H_{6t}O_{5t}$$

2. Определение молекулярных формул А, Б, Г. Взаимодействие А с этанолом в присутствии кислоты с образованием соединения Б, в котором отношение $n_C : n_H : n_O$ больше, чем в А, дает основание предположить, что А — карбоновая кислота, а Б — соответствующий

меньше

сложный эфир. Присоединение бромоводорода свидетельствует о наличии в молекуле А по меньшей мере одной кратной углерод-углеродной связи. При кипячении В с водой образовалось вещество, в котором бром отсутствует, но не А (с более высоким, чем в А, содержанием кислорода). Значит, произошло не отщепление брома на водорода, а что-то другое, возможно, замещение атома брома на гидроксильную группу. Существовало, что в реакциях $A \rightarrow B \rightarrow \Gamma$ число атомов углерода в молекуле не изменяется.

Отсюда следуют важные выводы:

1) число атомов углерода в молекулах веществ А и Г одинаково:

$$4t = p$$

2) число карбоксильных групп в молекулах веществ А и Г одинаково.

Наличие в молекулах Г карбоксильных групп подтверждается тем, что оно реагирует с разбавленным раствором щелочи.

Обозначим число карбоксильных групп в молекуле А через x . Одна карбоксильная группа содержит 2 атома кислорода; в молекуле А, кроме карбоксильных, могут быть и другие группы с атомами кислорода. Поэтому (см. формулу 2)

$$2x \leq p$$

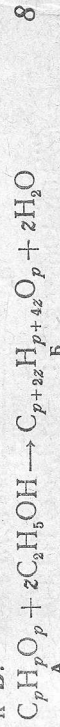
Пусть в реакции А с этанолом z карбоксильных групп превратились в сложное эфиры:

$$z \leq x$$

Запишем в общем виде уравнение реакции этерификации этанолом монокарбоновой кислоты:



Из приведенного уравнения видно, что молекула сложного эфира содержит на 2 атома углерода и на 4 атома водорода больше, чем молекула карбоновой кислоты. Значит, если этерификации подвергнется z карбоксильных групп, то по составу молекулы сложного эфира будут отличаться от исходных молекул кислоты на $(C_2H_4)_z$. На основании этого составим уравнение реакции А с этанолом, приводящей к Б:



Сравнивая полученную формулу Б с формулой 3, составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} 2f = p + 2z \\ 3f = p + 4z \\ f = p \end{cases}$$

Эти три уравнения не являются независимыми, так что определить численные значения неизвестных нельзя. Но можно найти соотношения между ними. Подставляем $f = p$ в уравнение 9;

$$2p = p + 2z$$

$$p = 2z$$

Подставляем $p = 2z$ в неравенство 6;

$$2x \leq 2z$$

Получаем неравенство

$$x \leq z$$

Однако в соответствии с неравенством 7

$$x \geq z$$

$$\Rightarrow x = z$$

Это означает, что этерификации подверглись все карбоксильные группы молекулы А.

В соответствии с уравнением 12

$$p = 2x$$

Значит, все атомы кислорода в молекуле А входят в состав карбоксильных групп и молекулярную формулу А можно записать так:



Перейдем к реакции Г с раствором щелочи. Сначала определим количество гидроксида калия в этом растворе:

$$n_{\text{KOH}} = c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{раствора KOH}}$$

$$n_{\text{KOH}} = 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,020 \text{ л} = 0,04 \text{ моль}$$

Число карбоксильных групп в молекулах А и Г одинаково, и оно обозначено буквой x (см. уравнение 7). Запишем в общем виде уравнение реакции Г с гидроксидом калия:



$$n_{\Gamma} = \frac{1}{x} \cdot n_{\text{KOH}}$$

В соответствии с уравнением 1

$$m_{\Gamma} = \frac{1}{x} \cdot n_{\text{KOH}} \cdot M_{\Gamma}$$

По условию

$$m_{\Gamma} = 2,68 \text{ г}$$

В соответствии с уравнениями 16, 18 и 19

$$M_r \cdot \frac{0,04}{x} = 2,68 \text{ г/моль}$$

$$M_r = \frac{2,68}{0,04} \cdot x = (67x) \text{ г/моль}$$

В соответствии с формулой 4

$$M_r = t \cdot M_{C_4H_6O_6}$$

$$M_r = (134t) \text{ г/моль}$$

В соответствии с уравнениями 22 и 23

$$67x = 134t$$

$$x = 2t$$

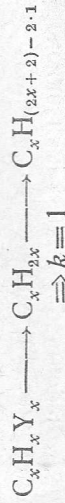
Учитывая, что число карбоксильных групп в молекуле Г равно x или (в соответствии с уравнением 25) $2t$, запишем молекулярную формулу Г 4 в виде, аналогичном формуле 14:



Теперь проанализируем для обоих веществ характер той части молекулы, к которой присоединены карбоксильные группы. Каждую такую группу можно рассматривать как одновалентный заместитель Y:

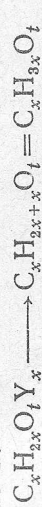


Мысленно заменяем одновалентные группы Y на водород и определяем степень ненасыщенности состава полученных соединений. В случае А



Значит, в молекуле А имеется только одна двойная связь $C=C$, по которой может присоединиться только одна молекула бромоводорода (с образованием В). Последующий гидролиз В приведет к появлению в молекуле только одного атома кислорода, который в составе гидроксильной группы заместит атом брома.

Вывод: в формуле 26 $t=1$. Однако этот ответ пока нельзя считать достоверным, поскольку он получен исходя из предположения о том, что при нагревании В с водой происходит замещение брома на гидроксил. Проверим ответ независимым путем. Для этого осуществим операцию мысленной замены карбоксильных групп на водород в случае Г:



Предельному составу отвечает формула $C_xH_{2x+2}O_t$:

$$\Rightarrow 3x \leq 2x + 2$$

$$x \leq 2$$

В соответствии с уравнением 25

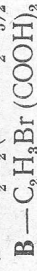
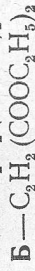
$$2t \leq 2$$

$$\Rightarrow t \leq 1$$

Поскольку t — натуральное число, решение оказывается единственным:

$$t = 1$$

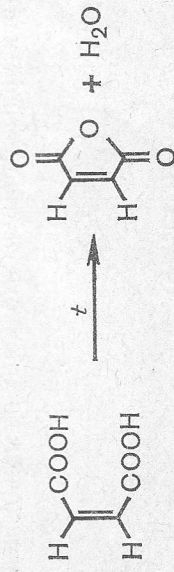
Молекулярные формулы веществ:



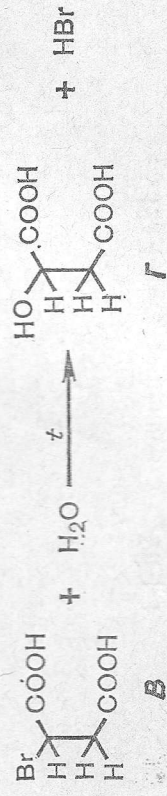
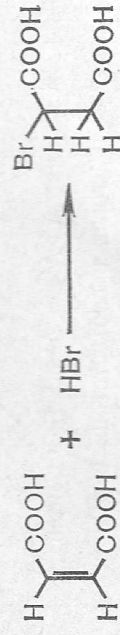
3. Определение структурных формул А, В, В и Г. Итак, А — этендикарбоновая кислота. Из двух возможных пространственных изомеров только *цис*-изомер (малеиновая кислота) при нагревании теряет воду, превращаясь в циклический ангидрид:

\Rightarrow А — малеиновая кислота

Уравнения реакций:



А



В

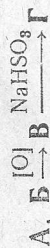
Ответ: А — малеиновая (этендикарбоновая) кислота, Б — ее диэтиловый эфир, В — 2-бромбутандиовая кислота, Г — яблочная (2-гидроксипропановая) кислота.

Задача 37 (МХО-74). Дана смесь двух кислородсодержащих органических веществ А и Б, которые представляют собой жидкости, смешивающиеся между собой во всех отношениях. При окислении смеси на холоду в растворе остается только одно соединение, реагирующее с гидросульфитом натрия. В результате реакции с гидросульфитом натрия молекулярный вес продукта реакции возрастает по сравнению с молекулярным весом исходного соединения до 279,31%. При сжигании в эвдиометре смеси паров веществ А и Б в присутствии стехиометрического количества воздуха (состав — 20% кислорода и азот) получается смесь газов, объем которых после приведения к нормальным условиям равен 5,432 л, а после пропускания этих газов через раствор гидроксида бария объем газа уменьшается на 15,46%. Определите структурные формулы и содержание веществ А и Б в смеси.

Дополнительно следует решить задачу такого же содержания, но в предположении, что одно из веществ является углеводородом (при тех же молярных количествах).

В данной задаче в отличие от предыдущих требуется определить не только количественный состав смеси, но и (до этого) ее качественный состав, т. е. структурные формулы входящих в смесь веществ.

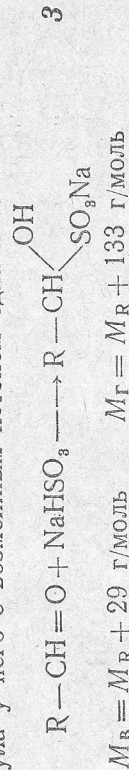
Решение.



По условию

$$M_r(G) = 2,7931 M_r(B) \\ \Rightarrow M_r = 2,7931 M_B$$

Вещество В дает гидросульфитное производное. Значит, оно является карбонильным соединением — альдегидом или изомерным ему кетоном. Проведем расчет для альдегида, поскольку молекулярная формула у него с возможным кетоном одна и та же:



Обозначим $M_R = x$ г/моль, тогда в соответствии с уравнением 2

$$x + 133 = 2,7931(x + 29) \\ x + 133 = 2,7931x + 81 \\ 1,7931x = 52 \\ x = 29$$

$$R-C_nH_b \\ M_R = (12a + b) \text{ г/моль} \\ \Rightarrow 12a + b = 29, \text{ причем } b \leq 2a + 1$$

При $a=1$ $b=17$, что не имеет смысла.
При $a=2$ $b=5$, тогда $R-C_2H_5$, а формула альдегида C_2H_5-CHO .
При $a \geq 3$ $M_R > 29$.

Итак, В — карбонильное соединение с молекулярной формулой C_3H_6O , т. е. ацетон или пропионовый альдегид.

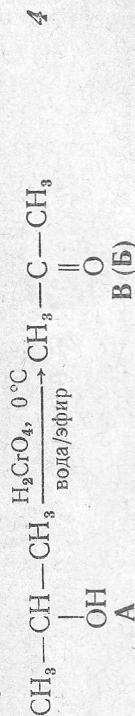
Ацетон может быть получен окислением на холоду только одного кислородсодержащего соединения — пропанола-2. Единственная возможность, при которой после окисления в растворе останется лишь одно вещество, это: А — пропанол-2, Б — ацетон (Б и В идентичны); ацетон окисляется труднее пропанола-2.

Вывод: ацетон удовлетворяет условиям задачи (вещество В).

Пропионовый альдегид может быть получен окислением пропанола-1, но сам он окисляется легче спирта. Дальнейшее окисление можно предотвратить, применяя повышенную температуру для отгонки образующегося альдегида. При низкой температуре в растворе после окисления обязательно будет содержаться карбоновая кислота, которая не реагирует с гидросульфитом натрия.

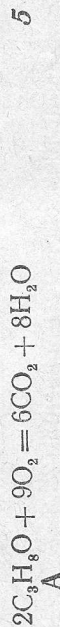
Вывод: пропионовый альдегид не удовлетворяет условиям задачи. Итак, А — пропанол-2, Б и В — ацетон.

Уравнение реакции окисления А до В (Б):



Перейдем к рассмотрению данных по сгоранию смеси в эвдиометре.

Уравнения реакций:



Вводим обозначения:

$$n_A = y \text{ моль} \quad n_B = z \text{ моль}$$

Находим общее количество веществ в газовой смеси после реакции:

$$n_{газ} = \frac{V}{V_m}$$

$$n = \frac{5,432 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,2425 \text{ моль}$$

Эта смесь состоит из оксида углерода (IV) и азота (воздух был взят в стехиометрическом количестве, так что органические вещества и кислород полностью вступили в реакцию).

В соответствии с уравнениями 5 и 6

$$n_{CO_2} = 3n_A + 3n_B$$

$$n_{O_2} = 4,5n_A + 4n_B$$

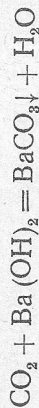
В воздухе 20% кислорода (по объему), поэтому

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= 4n_{O_2} = 4 \cdot (4,5n_A + 4n_B) \\ n &= n_{CO_2} + n_{N_2} = 3n_A + 3n_B + 18n_A + 16n_B \\ n &= 21n_A + 19n_B \end{aligned}$$

Подставляем значения n (из уравнения 8), n_A и n_B :

$$21y + 19z = 0,2425$$

После пропускания смеси газов через раствор гидроксида бария останется только азот:



По условию при этом объем газа уменьшился на 15,46%. Объемы газов пропорциональны количествам веществ, поэтому

$$n_{CO_2} = 0,1546n$$

В соответствии с уравнениями 8 и 14

$$n_{CO_2} = 0,1546 \cdot 0,2425 \text{ моль} = 0,0375 \text{ моль}$$

Подставляем найденное значение n_{CO_2} , а также n_A и n_B в уравнение 9:

$$3y + 3z = 0,0375$$

Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} 21y + 19z = 0,2425 \\ 3y + 3z = 0,0375 \end{cases}$$

Вычитаем уравнение 12 из уравнения 16, предварительно умножив обе его части на 7:

$$\begin{array}{r} 21y + 19z = 0,2425 \\ - 21y + 19z = 0,2425 \\ \hline 2z = 0,0200 \\ z = 0,01 \end{array}$$

В соответствии с уравнением 16

$$\begin{aligned} y &= \frac{0,0375 - 3z}{3} \\ y &= \frac{0,0375 - 0,0300}{3} = \frac{0,0075}{3} = 0,0025 \end{aligned}$$

Итак,

$$\begin{aligned} n_A &= 0,0025 \text{ моль} & n_B &= 0,01 \text{ моль} \\ m &= n \cdot M \\ M_A &= 60 \text{ г/моль} & M_B &= 58 \text{ г/моль} \\ m_A &= 0,0025 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,15 \text{ г} \\ m_B &= 0,01 \text{ моль} \cdot 58 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,58 \text{ г} \\ m_{\text{смеси}} &= m_A + m_B \\ m_{\text{смеси}} &= 0,15 \text{ г} + 0,58 \text{ г} = 0,73 \text{ г} \\ w_A &= \frac{m_A}{m_{\text{смеси}}} = \frac{0,15 \text{ г}}{0,73 \text{ г}} = 0,2055 \\ w_B &= \frac{m_B}{m_{\text{смеси}}} = \frac{0,58 \text{ г}}{0,73 \text{ г}} = 0,7945 \end{aligned}$$

Ответ: исходная смесь состоит из пропанола-2 (20,55%) и ацетона (79,45%), масса смеси равна 0,73 г.

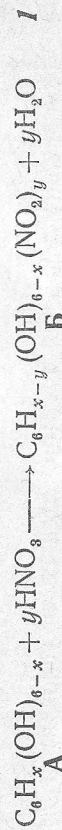
Второй вариант задачи (одно из веществ является углеводородом) предлагаю читателям рассмотреть самостоятельно.

Задача 38 (МХО-73). При нитровании гидроксипроизводного бензола получается соединение, содержащее 49% кислорода. Для полного электрохимического восстановления 0,458 г этого соединения необходимы 4350 Кл электричества при выходе по току 80%. Найти эмпирическую и структурную формулы соединения, если известно, что продуктом его восстановления является ароматическое аминогидроксипроизводное. Число Фарадея принять равным 96 500 Кл/моль.

В этой задаче мы встречаемся с электролизом. Все общие подходы к решению, о которых говорилось ранее, применимы и здесь; необходимо только составить уравнение электролиза (или, если этим можно ограничиться, уравнение катодного или анодного процесса), по которому и вести расчет. Появляется новый элемент; он состоит в использовании числа Фарадея F (заряд 1 моль электронов).

Решение.

Обозначим исходное соединение буквой А, число атомов водорода в бензольном кольце его молекулы — буквой x , тогда число гидроксильных (фенольных) групп будет равно $(6-x)$. Продукт нитрования обозначим Б, а число нитрогрупп в его молекуле — y . Составим уравнение реакции нитрования:



В условии сказано, что Б содержит 49% кислорода, т. е. $w_O = 0,49$. Значит, в соответствии с молекулярной формулой Б справедливо следующее уравнение:

$$w_O = \frac{M_O \cdot (6-x+2y)}{M_B} = 0,49$$

Выразим M_B через неизвестные x и y и подставим в уравнение 2:

$$M_B = [12 \cdot 6 + (x - y) + 17 \cdot (6 - x) + 46y] \text{ г/моль}$$

$$M_B = (174 + 45y - 16x) \text{ г/моль}$$

$$0,49 = \frac{(6 - x + 2y) \cdot 16 \text{ г/моль}^{-1}}{(174 + 45y - 16x) \text{ г/моль}^{-1}}$$

$$85,26 + 22,05y - 7,84x = 96 - 16x + 32y$$

$$8,16x - 9,95y = 10,74$$

Делим обе части уравнения на 9,95:

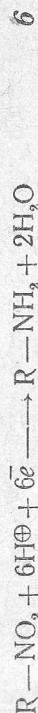
$$0,819x - y = 1,08$$

$$y = 0,819x - 1,08$$

Для составления второго математического уравнения (ведь неизвестных два: x и y) используем данные по электролизу соединения Б. По условию $Q = 4350 \text{ Кл}$ при выходе по току 80%. Если бы выход по току был равен 100%, то потребовалось бы меньше электричества:

$$Q' = 0,80 \cdot 4350 \text{ Кл} = 3480 \text{ Кл}$$

Составляем уравнение восстановления (катодный процесс) для мононитросоединений:



Значит, для электрохимического восстановления одной нитрогруппы требуется 6 электронов. В молекулах вещества Б содержится по y нитрогрупп, поэтому для восстановления каждой такой молекулы нужно $6y$ электронов. Определяем количество электричества, необходимое для восстановления n_B соединения Б при выходе по току 100%:

$$Q' = (n_B \cdot 6y \cdot F) \text{ Кл}$$

$$\Rightarrow n_B = \frac{Q'}{6y \cdot F} \text{ моль}$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

Подставляем значения m_B (приведенное в условии) и M_B (из уравнения 3):

$$n_B = \frac{0,458}{174 + 45y - 16x} \text{ моль}$$

В соответствии с уравнениями 8 и 10

$$\frac{Q'}{6y \cdot F} = \frac{0,458}{174 + 45y - 16x}$$

Подставляем значение Q' (из уравнения 5) и число Фарадея:

$$\frac{3480}{6y \cdot 96500} = \frac{0,458}{174 + 45y - 16x}$$

$$3480(174 + 45y - 16x) = 6y \cdot 96500 \cdot 0,458$$

Делим обе части уравнения на 3480:

$$174 + 45y - 16x = 27,72 \cdot 0,458 \cdot 6y$$

$$174 + 45y - 16x = 76,12y$$

$$16x + 31,12y = 174$$

Делим обе части уравнения на 31,12:

$$0,515x + y = 5,60$$

Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} 0,819x - y = 1,08 \\ 0,515x + y = 5,60 \end{cases}$$

Складываем уравнения 4 и 12:

$$1,334x = 6,68$$

$$x = 5$$

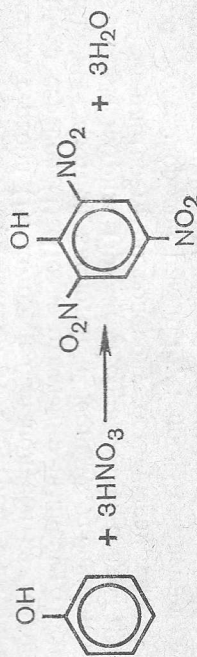
В соответствии с уравнением 4-а

$$y \approx 3,015$$

$$\Rightarrow y = 3$$

Поскольку y — число нитрогрупп в молекуле, то оно целое:

Итак, исходное соединение А имеет молекулярную формулу C_6H_3OH , а продукт его нитрования Б — $C_6H_2(NO_2)_3(OH)_2$. Это фенол и 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



Ответ: 2,4,6-тринитрофенол.

Примечание

Выше приведено стандартное решение: ввели два неизвестных (x и y) и составили систему двух математических уравнений. Но эту задачу можно решить гораздо проще, «изящнее», причем решение будет не менее строгим.

Получив уравнение 4-а, проанализируем его: x и y — натуральные числа меньше 5, так как число атомов водорода в бензольном кольце производного бензола не может быть больше 5, причем $x > y$ (иначе $0,819x - y < 0$). Составим таблицу в соответствии с уравнением 4-а:

x	$0,819x$	$y = 0,819x - 1,08$	Вывод
1	0,819	< 0	Не подходит
2	1,638	0,558	»
3	2,457	1,377	»
4	3,276	2,196	»
5	4,095	$3,015 \approx 3$	Подходит

Итак, $x = 5$, исходное вещество — фенол. Ответ получен, данные по электролизу оказались ненужными!

При использовании этой задачи на подготовительных сборах к Международной химической олимпиаде 1985 г. автором были получены от кандидатов в команду СССР на МХО еще два варианта простого решения: один из них без учета данных по электролизу, а другой, наоборот, с учетом только этих данных. Попробуйте найти эти решения самостоятельно.

Задача 39 (МХО-73). Газовую смесь двух соседних в гомологическом ряду углеводородов объемом 16,8 л подвергли гидратации. Продукты реакции поглотили водой, причем получилось 350 г раствора. Пробу этого раствора массой 10 г нагрели с аммиачным раствором оксида серебра (I), который был получен из 70 мл 1М раствора нитрата серебра (I). После отделения выпавшего осадка фильтрат подкислили азотной кислотой и к нему добавили в избытке раствор бромид натрия. При этом образовался осадок массой 9,4 г. Относительная плотность по водороду оставшейся смеси непрореагировавших углеводородов равна 14,4; после смешения ее с избытком водорода и пропускания над платиновым катализатором она уменьшила свой объем на 11,2 л (все объемы газов измерены при нормальных условиях).

Определите углеводороды и их содержание в исходной смеси в процентах по объему.

Определите выход продуктов гидратации по отношению к соответствующим углеводородам.

Выразить химическими уравнениями описанные процессы.

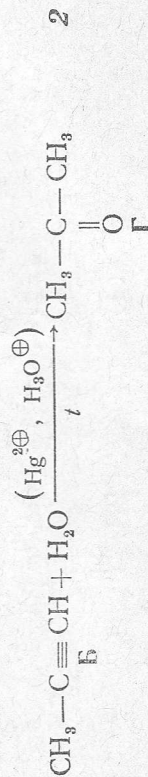
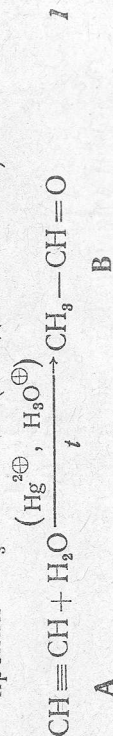
Решение.

1. Обозначим углеводороды буквами А и Б. Они являются неперекрещенными, т. е. содержат либо двойные, либо тройные связи, поскольку при обычной температуре присоединяют водород в присутствии платины. Гидратация алкенов приводит к спиртам, алкинов — к карбонильным соединениям; причем только из этина образуются альдегид, а из всех других алкинов получают кетоны (присоединение воды к алкинам — реакция Кучерова — происходит в соответствии с правилом Марковникова). Альдегиды в отличие от спиртов и кетонов окисляются аммиачным раствором оксида серебра (I) с выделением осадка металлического серебра. Выпадение осадка при взаимодействии данного реагента с продуктами гидратации углеводородов А и Б однозначно свидетельствует о том, что один из них — этин (ацетилен).

Итак,

А — этин $\text{CH} \equiv \text{CH}$

Б — пропин $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (соседний гомолог)



Обозначим количества веществ А и Б в исходной смеси одним штрихом, вступившие в реакции гидратации (1 и 2) — двумя штрихами, непрореагировавшие количества А и Б — тремя штрихами:

$$\begin{aligned} n_{\text{исх}} &= n' = n_A + n_B \\ n_{\text{конеч}} &= n'' = n_A'' + n_B'' \\ n''' &= n' - n'' \\ n'' &= n_A'' + n_B'' \end{aligned}$$

В соответствии с уравнением 1

$$n_A'' = n_B$$

Находим общее количество веществ в исходной газовой смеси (n'):

$$n' = \frac{16,8 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,75 \text{ моль}$$

2. Определяем состав и количество конечной смеси А и Б:

$$\bar{M}''' = D_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2}$$

По условию $D_{H_2} = 14,4$

$$\Rightarrow \bar{M}''' = 28,8 \text{ г/моль}$$

$$M_{C_2H_2} = 26 \text{ г/моль}$$

$$M_{C_3H_4} = 40 \text{ г/моль}$$

$$M_{C_2H_2} < \bar{M}''' < M_{C_3H_4}$$

\Rightarrow А и Б — это действительно этин и пропин

Обозначим мольную долю А в конечной смеси буквой a :

$$x_A''' = a$$

Тогда

$$\bar{M}''' = a \cdot M_A + (1-a) \cdot M_B$$

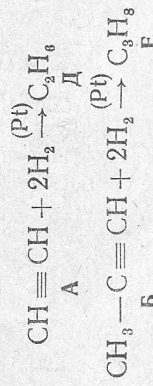
Подставляем значения известных величин и буквенное обозначение неизвестной величины:

$$28,8 = 26a + 40 - 40a$$

$$14a = 11,2$$

$$a = 0,8$$

Составим уравнения реакций А и Б с водородом:



По условию $-\Delta V = 11,2 \text{ л}$.

В соответствии с уравнениями 13 и 14

$$-\Delta V = V_A + V_B + V_{H_2} - V_D - V_E$$

$$V_A = V_D \quad V_B = V_E$$

$$\Rightarrow -\Delta V = V_{H_2} = 11,2 \text{ л}$$

В соответствии с уравнением 8

$$n_{H_2} = \frac{11,2 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,5 \text{ моль}$$

В соответствии с уравнениями 13 и 14

$$n_{H_2} = 2n_A''' + 2n_B''' = 2(n_A''' + n_B''') = 2n'''$$

$$n''' = 0,5n_{H_2}$$

$$\Rightarrow n''' = 0,25 \text{ моль}$$

$$n_A''' = a \cdot n''' \quad n_B''' = (1-a) \cdot n'''$$

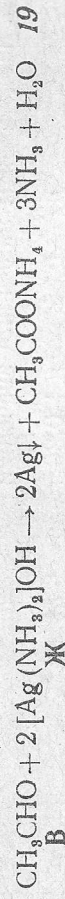
$$n_A''' = 0,8 \cdot 0,25 \text{ моль} = 0,20 \text{ моль}$$

$$n_B''' = (1-0,8) \cdot 0,25 \text{ моль} = 0,05 \text{ моль}$$

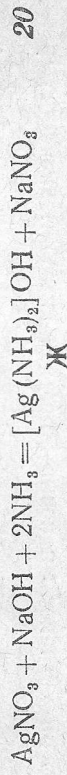
3. Определяем количества веществ А и Б, вступивших в реакцию гидратации. В соответствии с уравнениями 5, 9 и 15

$$n'' = 0,75 \text{ моль} - 0,25 \text{ моль} = 0,50 \text{ моль}$$

В реакцию с аммиачным раствором оксида серебра (1) вступил только альдегид В:



Образование реагента Ж:

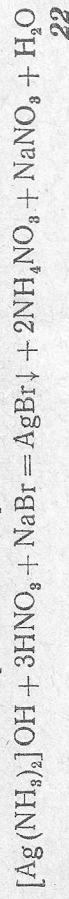


$$n'_J = n_{\text{AgNO}_3} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{раствора AgNO}_3}$$

Подставляем приведенные в условии данные:

$$n'_J = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,07 \text{ л} = 0,07 \text{ моль}$$

В реакцию 19 вступило n_J , а избыток (n_J) прореагировал при подкислении с бромидом натрия:



$$n_J''' = n_{\text{AgBr}} = \frac{m_{\text{AgBr}}}{M_{\text{AgBr}}}$$

$$m_{\text{AgBr}} = 9,4 \text{ г (по условию)}$$

$$M_{\text{AgBr}} = 188 \text{ г/моль}$$

$$\Rightarrow n_J''' = \frac{9,4 \text{ г}}{188 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,05 \text{ моль}$$

$$n_J'' = n_J - n_J'''$$

В соответствии с уравнениями 21 и 23

$$n_J'' = 0,07 \text{ моль} - 0,05 \text{ моль} = 0,02 \text{ моль}$$

В соответствии с уравнением 1

$$n_B'' = n_A''$$

Однако для проведения реакции 19 было взято 10 г раствора соединений В и Г из полученных 350 г, поэтому с реагентом Ж прореагировало в 35 раз меньше В, чем его образовалось из А, т. е.

$$n_B' = \frac{1}{35} \cdot n_A'$$

В соответствии с уравнениями 19, 24 и 26

$$n_B' = 0,5 \cdot n_J''$$

$$n_A'' = 35 \cdot n_B' = 35 \cdot 0,5 \cdot n_J''$$

$$n_A'' = 35 \cdot 0,5 \cdot 0,02 \text{ моль} = 0,35 \text{ моль}$$

$$n''_B = 0,50 \text{ моль} - 0,35 \text{ моль} = 0,15 \text{ моль}$$

$$n'_A = n''_A + n_A \quad n'_B = n''_B + n_B$$

Подставляем найденные значения:

$$n'_A = 0,35 \text{ моль} + 0,20 \text{ моль} = 0,55 \text{ моль}$$

$$n'_B = 0,15 \text{ моль} + 0,05 \text{ моль} = 0,20 \text{ моль}$$

4. Определяем состав исходной смеси в процентах по объему и выход в реакциях гидратации 1 и 2. Для газов объемные доли равны молярным долям, поэтому

$$\varphi'_A = \frac{n'_A}{n'} \quad \varphi'_B = \frac{n'_B}{n'}$$

$$\varphi'_A = \frac{0,55 \text{ моль}}{0,75 \text{ моль}} = 0,733$$

$$\varphi'_B = \frac{0,20 \text{ моль}}{0,75 \text{ моль}} = 0,267$$

Выход в реакции 1 равен:

$$\frac{n''_A}{n_A} \cdot 100\% = \frac{0,35 \text{ моль}}{0,55 \text{ моль}} \cdot 100\% = 63,7\%$$

Выход в реакции 2 равен:

$$\frac{n''_B}{n_B} \cdot 100\% = \frac{0,15 \text{ моль}}{0,20 \text{ моль}} \cdot 100\% = 75\%$$

Ответ: исходная смесь состояла из 73,3% этина и 26,7% пропина (по объему); гидратация этина прошла с выходом 63,7%, а гидратация пропина — с выходом 75,0%.

Как уже говорилось во введении, уровень сложности международных химических олимпиад за последние годы сильно вырос. Появилось много задач по физической химии и биохимии. Задачи же по органической химии стали требовать более глубокого знания химии, как таковой, — умение делать то, о чем рассказывается в настоящей книге (определять молекулярную формулу вещества, состав смеси и т. д.), давно уже перешло в разряд «азбучных истин». В качестве примера далее приводится задача, предлагавшаяся участникам XVI Международной химической олимпиады (1984 г., ФРГ, Франкфурт-на-Майне).

Задача 40 (МХО-84). Технически важный углеводород А состава C_6 выделяют за счет его димеризации из первой фракции перегонки продуктов пиролиза бензина. Для этого полученную C_6 -фракцию нагревают под давлением при 140—150 °С или выдерживают несколько часов при 100 °С, после чего осуществляют перегонку в вакууме. Из остатка этой перегонки при нагревании его выше 200 °С отгоняется углеводород А.

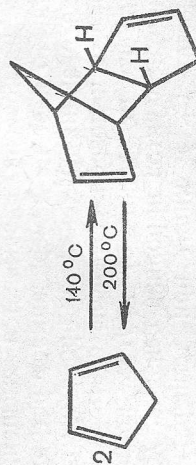
Реакция углеводорода А с надуксусной (пероксоуксусной) кислотой в нейтральной среде (в присутствии ацетата натрия и карбоната натрия) в дихлорметане при 20 °С приводит к образованию вещества Б. При взаимодействии Б с водным раствором карбоната натрия получаются два изомерных вещества В и Г с молекулярной формулой $C_6H_8O_2$. Основной продукт В является хиральным и содержит три типа структурно-различных атомов углерода; в продукте, который образуется в меньшем количестве, все пять атомов углерода структурно неэквивалентны.

Вопросы.

1. Как называется реакция, на которой основан способ выделения А из продуктов пиролиза бензина? Какие стереохимические правила существуют для нее? Приведите структуру продукта этой реакции с учетом стереохимических особенностей.
2. Определите вещества А—Г, приведите их пространственные формулы и схемы всех реакций.
3. Приведите механизм образования В и Г из Б.
4. Какого типа изомерами являются друг по отношению к другу В и Г?
5. Сколько стереоизомеров В и Г может в принципе существовать (вне зависимости от возможных путей синтеза)? Объясните их стереохимические отношения и приведите соответствующие пространственные формулы.

Решение.

1. Углеводород А — циклопентадиен. Он димеризуется за счет протекания диенового синтеза (реакция Дильса—Альдера):

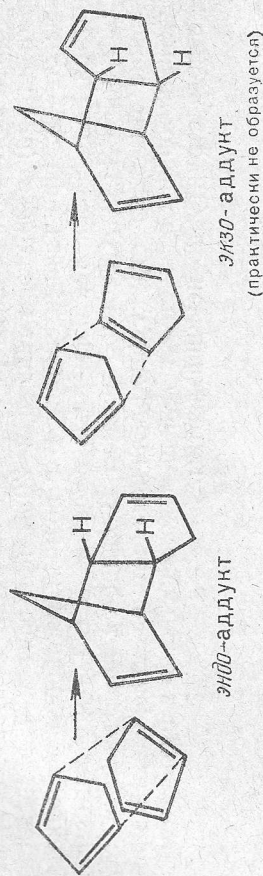


Диеновый синтез относится к электроциклическим реакциям и представляет собой (4+2) циклоприсоединение. Образующиеся в результате вещества называют аддуктами диенового синтеза.

По отношению как к диену, так и к диенофилу реакция проходит как *цис*-присоединение (супраповерхностное присоединение).

Обычно (как и при димеризации цикlopentadiена) возможно образование двух пространственных изомеров аддуктов: *эндо* и *экзо*.

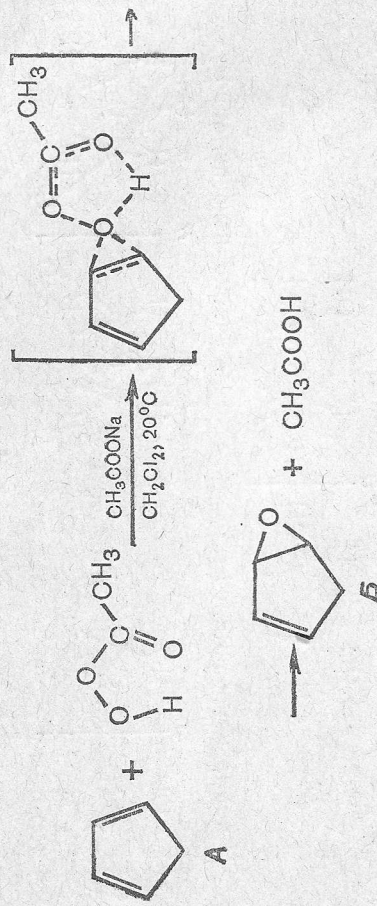
Если реакция протекает как необратимая (т. е. в условиях кинетического контроля), то преимущественно образуется как правило *эндо*-аддукт. Так происходит и при димеризации цикlopentadiена:



Причина этого заключается в следующем. При образовании *эндо*-изомера ненасыщенные группировки молекулы диенофила (в данном случае — вторая двойная связь) направлены в сторону диена. Это снижает энергию переходного состояния, поскольку при таком расположении возникает *дополнительное связывающее взаимодействие* между заполненными и свободными орбиталями диена и диенофила. Соответственно снижается энергия активации и скорость *эндо*-присоединения.

Экзо-изомер обычно обладает более низкой энергией, так как в его молекуле меньше пространственное напряжение. Поэтому при повышенных температурах основным продуктом может стать *экзо*-аддукт за счет того, что реакция становится обратимой и приводит к образованию термодинамически более устойчивого изомера (термодинамический контроль). В подобных случаях возможна изомеризация *эндо*-аддукта в *экзо*-аддукт при его нагревании. Если же при высокой температуре равновесие оказывается смещенным в сторону исходных веществ, то идет не димеризация, а ретродиеновый распад аддукта (обратная реакция). Именно так происходит в случае димера цикlopentadiена, что и позволяет использовать димеризацию этого углеводорода для его отделения от других компонентов первой фракции перегонки продуктов пиролиза бензина. Димер цикlopentadiена имеет состав C_{10} и кипит при температуре значительно выше, чем для углеводородов состава C_6 , так что при их отгонке он остается. Последующее нагревание выше $200^\circ C$ приводит к разложению димера на две молекулы цикlopentadiена.

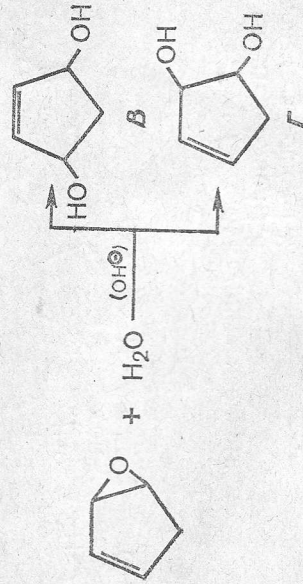
2. Реакция Прилежаева (эпоксирирование); она протекает как синхронный процесс и приводит к продукту *цис*-присоединения:



Раскрытие эпoxидов в щелочной среде:

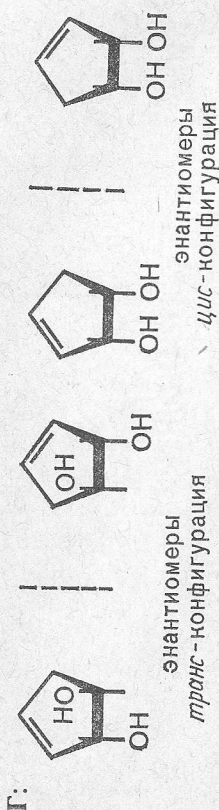


Молекулярная формула веществ В и Г соответствует цикlopentендиолу. «Обычное» раскрытие эпoxидного кольца в соединении В приводит к веществу с пятью структурно неэквивалентными атомами углерода в молекуле — это Г. Наличие в молекуле В трех типов структурно-различных углеродных атомов свидетельствует о том, что имеются две пары структурно-эквивалентных атомов (всего в молекуле пять атомов углерода). Такой вариант возможен только в случае цикlopenten-4-диола-1,3:



Транс-конфигурация молекул В следует из того, что данный изомер хирален (соответствующие молекулы с *цис*-конфигурацией ахиральны из-за наличия плоскости симметрии); *транс*-конфигурация молекул Г следует из механизма его образования (см. далее). Таким образом, вещества В, В и Г имеют следующее пространственное строение:

Молекулы с *цис*- и *транс*-конфигурацией по отношению друг к другу диастереомеры.



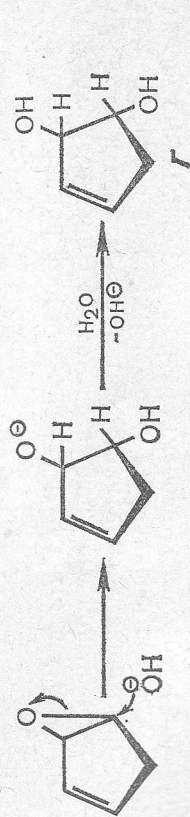
Любая молекула из первой пары энантиомеров по отношению к любой молекуле из второй пары энантиомеров является диастереомером.

ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ

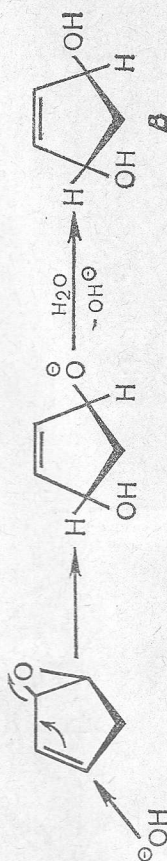
У некоторых читателей может возникнуть вопрос: «А нужно ли в каждом случае записывать решение так подробно, выделяя все этапы?» Действительно, надо ли добиваться, чтобы при нахождении массы вещества m учащиеся сначала записывали основное соотношение $m = n \cdot M$ и лишь затем подставляли цифры? Аналогичные вопросы могут относиться и ко многим другим этапам вычислений, а также к некоторым качественным элементам, например поиску изомеров: если изомеров немного и все они очевидны, надо ли сначала определять степень ненасыщенности состава k , затем все возможные в данном случае скелеты и т. д.? Ответ однозначен: надо!

Пусть в простом случае ученик сразу может привести формулы всех изомеров, но в чуть более сложной ситуации без знания и уверенного владения логикой поиска он уже не достигнет успеха. То же самое можно сказать и о подходе к решению других типов задач. Но главное даже не в том, найдет ли школьник правильный ответ в *данной задаче*. Цель обучения химии — не формальное знание, не механическое выполнение тех или иных действий и операций, а *знания и умения, основанные на понимании*. Приобретение как раз таких знаний и умений и обеспечивают предлагаемые в пособии приемы: основанная на логике последовательность действий, грамотное применение принятых обозначений, лаконичная, наглядно отражающая логику решения форма записи (см. обложку). При их постоянном использовании учащиеся не только приобретут хорошие навыки в решении задач, но одновременно твердо усвоят, буквально «прочувствуют» смысл многих важнейших понятий химии и научатся активно их применять. Это: «количество вещества», «молярная масса», «молярный объем», «простейшая, молекулярная, структурная и простейшая формулы», «изомерия», ее типы и виды, «классы веществ», «гомология» и др. Значит, химия предстанет перед взором школьника уже не как набор отдельных сведений, а в виде цельной картины.

3. Реакция проходит по механизму S_N2 при атаке нуклеофила с «тыла»:



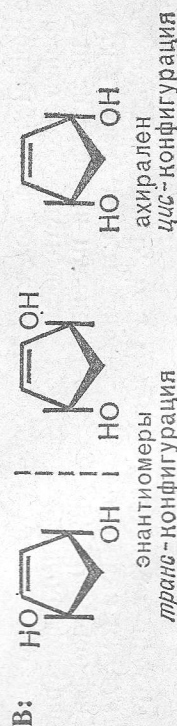
Образование В происходит с переносом реакционного центра:



4. Вещества В и Г — структурные изомеры:

В — циклопентен-4-диол-1,3
Г — циклопентен-3-диол-1,2.

5. Все возможные стереоизомеры соединений В и Г:



В соответствии с уравнением 4

$$n_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1}{3} \cdot n_{\text{SO}_2} = \frac{1}{3} \cdot x \text{ моль}$$

Отсюда

$$x \text{ моль} = 3 \cdot n_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7},$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$M_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 262 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 104,8 \text{ г (по условию)}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{104,8 \text{ г}}{262 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,4 \text{ моль}$$

$$\Rightarrow n_{\text{S}} = n_{\text{Zn}} = x \text{ моль} = 3 \cdot 0,4 \text{ моль} = 1,2 \text{ моль}$$

$$M_{\text{S}} = 32 \text{ г/моль } M_{\text{Zn}} = 65 \text{ г/моль}$$

В соответствии с уравнением 9 и учитывая, что 24 г серы было в избытке:

$$m_{\text{S}} = 24 \text{ г} + 1,2 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 62,4 \text{ г}$$

$$m_{\text{Zn}} = 1,2 \text{ моль} \cdot 65 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 78 \text{ г}$$

$$m_{\text{смеси}} = 62,4 \text{ г} + 78 \text{ г} = 140,4 \text{ г}$$

Ответ: смесь содержала 62,4 г серы и 78 г цинка.

Задача 42 (сборник тренировочных задач для подготовки к XI Международной химической олимпиаде 1979 г., проходившей в СССР). Сколько миллилитров 62%-ной серной кислоты плотностью 1,52 г/мл необходимо добавить к 220 г 30%-ного олеума для получения 10%-ного олеума?

Задача хороша тем, что никаких знаний, выходящих за пределы школьной программы, она не требует, но для получения ответа эти знания должны использоваться осмысленно и активно, с применением «химической логики». Обычно задачи на смешение растворов вызывают у школьников большие затруднения; попытаемся вскрыть их причины.

Для решения задач на смешение растворов разной концентрации существует «правило креста». Составители сборника и строят решение таким образом, чтобы оказалось возможным применить это правило. Вот это решение.

Решение (первый вариант).

Олеум — раствор SO_3 в H_2SO_4 (100%-ной). Вычислим процентное содержание SO_3 в 30%-ном, 10%-ном олеуме и 62%-ной серной кислоте.

В 98 г 100%-ной H_2SO_4 содержится 80 г SO_3 , или 81,63%.

В 100 г 30%-ного олеума — 30 г SO_3

в 220 г 30%-ного олеума — $x_1 = 66$ г SO_3

220 г — 66 г = 154 г (100%-ной H_2SO_4)

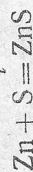
$$154 \text{ г} \cdot 0,8163 = 125,71 \text{ г } \text{SO}_3$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕКОМЕНДУЕМЫХ В КНИГЕ МЕТОДОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

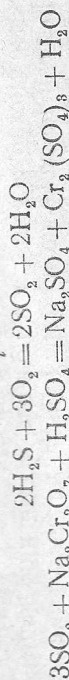
Задача 41 (МГУ). Смесь веществ, полученных после прокаливания смеси цинка и серы без доступа воздуха, обработали избытком соляной кислоты. При этом осталось 24 г нерастворимого вещества и выделился газ, при сжигании которого в избытке кислорода образуется новый газ, способный восстановить 104,8 г дихромата калия, подкисленного серной кислотой. Определить состав исходной смеси цинка и серы.

Решение (образец записи).

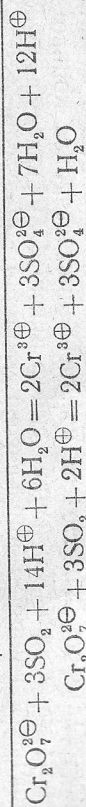
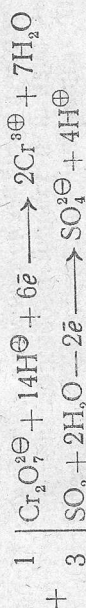


Цинк и сульфид цинка растворяются в соляной кислоте, а сера не растворяется:

\Rightarrow сера в избытке (24 г), весь цинк вступил в реакцию 1



Определение коэффициентов в уравнении 4:



Пусть в смеси содержалось x моль цинка:

$$n_{\text{Zn}} = x \text{ моль}$$

Тогда в реакцию 1 вступило также x моль серы:

$$n_{\text{S}} = n_{\text{Zn}} = x \text{ моль}$$

В соответствии с уравнением 3

$$n_{\text{SO}_2} = n_{\text{S}} = x \text{ моль}$$

Общее содержание SO_3 в 220 г равно:

$$125,71 \text{ г} + 66 \text{ г} = 191,71 \text{ г, или } 87,14\%$$

в 100 г 10%-ного олеума — 10 г SO_3 и 90 г 100%-ной H_2SO_4

Содержание SO_3 равно:

$$90 \cdot 0,8163 + 10 = 83,47\%$$

В 100 г 62%-ной серной кислоты содержится 62 г H_2SO_4

Содержание SO_3 равно: $62 \cdot 0,8163 = 50,61\%$

По правилу смешения («правило креста»):

$$87,14\% \longleftrightarrow 32,86 \text{ мас. ч.}$$

$$\nearrow 83,47\% \nwarrow$$

$$50,61\% \longleftrightarrow 3,67 \text{ мас. ч.}$$

Объем 62%-ной H_2SO_4 равен:

$$\frac{220 \cdot 3,67}{32,86} = 24,57$$

$$24,57 \text{ г} : 1,52 = 16,16 \text{ мл}$$

Ответ: 16,2 мл.

Такое решение вызывает неудовлетворение. Причины этого следующие:

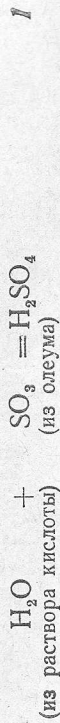
1) В нем нелегко разобратся, поскольку отсутствует в явном виде выраженная логика решения: трудно догадаться, что следует за очередным этапом и почему на этом этапе производятся именно эти вычисления (после прочтения первых трех строк так и хочется спросить: «А зачем?»).

2) Оно требует знания «правила креста»; это формальное знание, совершенно не обязательное для понимания химии (при специальном опросе многих ученых-химиков оказалось, что подавляющее большинство из них помнили о существовании такого правила, но сформулировать и записать его не могли); кроме того, само это правило формулируется для растворов в одном растворителе, здесь же растворители разные (в 62%-ной серной кислоте это вода, а в олеуме — серная кислота), что делает применение данного правила еще менее очевидным; можно возразить, что «правило креста» отражает логику решения и его можно вывести. Но тогда это будет уже не использование правила, как такового, а основанное на химической логике решение задачи.

Решение должно быть логичным и понятным. Для этого следует обозначить за неизвестное искомую величину (или, если это более удобно, другую, близкую к ней) и составить относительно нее математическое уравнение. Для всех величин необходимо использовать принятые обозначения (n , m , M , w и т. д.) с соответствующими подстрочными индексами, указывающими, к какому веществу (или элементу) данная величина относится.

Решение (второй вариант).

При смешении растворов произойдет химическая реакция:



Вода вступает в эту реакцию полностью, поскольку получается олеум.

Требуется получить 10%-ный олеум. Значит, нужно исходить из того, что в конечном растворе $w_{\text{SO}_3} = 0,1$, т. е. отношение массы оксида серы (VI), содержащегося в растворе, к массе всего раствора равно 0,1:

$$m_{\text{SO}_3} = 0,1 \cdot m_{\text{раствора SO}_3}$$

Это ключевое уравнение. Теперь следует выразить входящие в него массы через указанные в условии численные значения и введенную неизвестную величину, за которую в данном случае *удобно* принять массу 62%-ного раствора серной кислоты (а не его объем).

Масса конечного раствора равна сумме масс исходных растворов (30%-ного олеума и 62%-ной серной кислоты). Масса оксида серы (VI) в конечном растворе будет меньше массы этого вещества в исходном олеуме на столько, сколько оксида серы (VI) прореагирует с водой по реакции 1.

Теперь переведем все это на язык математики: введем обозначения, выразим через них все необходимые величины и составим математическое уравнение.

Для 30%-ного олеума:

$$m_1 = 220 \text{ г (по условию)}$$

$$w_{\text{SO}_3} = w_1 = 0,3 \text{ (по условию)}$$

$$m'_{\text{SO}_3} = m_2 = w_1 \cdot m_1$$

$$m_2 = 0,3 \cdot 220 \text{ г} = 66 \text{ г}$$

Для 62%-ной серной кислоты:

$$m_3 = x \text{ г}$$

$$w_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,62 \text{ (по условию)}$$

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - w_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,38$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = w_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_3$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г/моль}$$

$$\Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{w_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_3}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,38x}{18} \text{ моль} = (0,0211x) \text{ моль}$$

Для 10%-ного олеума:

m_4 — масса конечного раствора

$$m_{\text{SO}_3} = m_5$$

В соответствии с условием задачи

$$m_5 = 0,1 \cdot m_4$$

В соответствии с законом сохранения массы

$$m_4 = m_1 + m_3$$

Подставляем значения m_1 и m_3 из уравнений 3 и 6:

$$m_4 = (220 + x) \text{ г}$$

Пусть в реакцию 1 вступило m_{SO_3}'' , тогда

$$m_5 = m_{\text{SO}_3}' - m_{\text{SO}_3}''$$

В соответствии с уравнением 9

$$\begin{aligned} m_{\text{SO}_3}' &= n_{\text{SO}_3}'' \cdot M_{\text{SO}_3} \\ M_{\text{SO}_3} &= 80 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

В соответствии с химическим уравнением 1 и уравнением 10

$$\begin{aligned} n_{\text{SO}_3}'' &= n_{\text{H}_2\text{O}} = (0,0211x) \text{ моль} \\ \Rightarrow m_{\text{SO}_3}' &= 80 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot (0,0211x) \text{ моль} = (1,69x) \text{ г} \end{aligned}$$

Подставляем значения $m_{\text{SO}_3}' = m_2 = 66 \text{ г}$ (из уравнения 5) и m_{SO_3}'' (из уравнения 15) в уравнение 13:

$$m_5 = 66 \text{ г} - (1,69x) \text{ г} = (66 - 1,69x) \text{ г}$$

Подставляем m_4 (из уравнения 12) и m_5 (из уравнения 16) в основное уравнение 2-а:

$$66 - 1,69x = 0,1(220 + x)$$

Получили одно уравнение с одним неизвестным. Решаем его:

$$\begin{aligned} 66 - 1,69x &= 22 + 0,10x \\ 1,79x &= 44 \\ x &= 24,57 \end{aligned}$$

Итак, $m_3 = 24,57 \text{ г}$

$$V_3 = \frac{m_3}{\rho}$$

По условию для 62%-ного раствора кислоты $\rho = 1,52 \text{ г/мл}$, поэтому

$$V_3 = \frac{24,57 \text{ г}}{1,52 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}} = 16,2 \text{ мл}$$

Ответ: 16,2 мл 62%-ного раствора серной кислоты.

Примечание

Решение можно было бы записать значительно короче; здесь же автор ставил цель достаточно подробно раскрыть его логику.

Задача 43 (В-84). Вещество X растворили в воде и подвергли электролизу с инертными электродами. Газы при этом не выделялись, а по окончании электролиза оба электрода увеличили свою массу, причем привес катода был в 1,79 раз больше, чем анода, а общее изменение массы электродов равно массе взятого вещества X. Вещество Y, отложившееся на аноде, растворили в разбавленной серной кислоте и вновь подвергли электролизу; при этом на аноде выделялся кислород, а на катоде — то же вещество, что и в первом опыте, но во вдвое меньшем количестве. Определите, что такое X и Y, объясните результаты экспериментов.

Для этой задачи жюри XVIII Всесоюзной химической олимпиады специально привело (после окончания соревнования) два варианта решения: «изящное» (авторское) и стандартное.

Решение 1 (дано автором задачи А. Н. Ведерниковым).

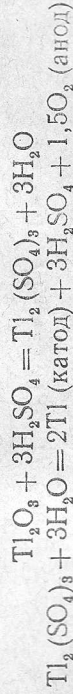
Твердый продукт, выделившийся на катоде, может быть только металлом. Осаждение металла на катоде во втором опыте свидетельствует о том, что в состав анодного осадка также входит металл, т. е. во время первого опыта шел процесс анодного окисления содержащихся в растворе ионов металла с образованием нерастворимого продукта, который может быть либо оксидом, либо гидроксидом (первое более вероятно). По условию в одной части оксида содержится 0,895 частей металла (1,79:2). Если валентность металла в X равна a , а в Y — b , то при восстановлении на катоде в первом опыте выделяется $\frac{1}{a}$ моль металла, а на аноде окисляется $\frac{1}{b-a}$ моль металла, поэтому

$$\frac{b-a}{a} = 2$$

Отсюда $\frac{b}{a} = 3$, т. е. Y — оксид трех- или шестивалентного металла. Найдем его эквивалент:

$$\frac{0,895}{0,105} = \frac{\mathcal{E}x}{8} \quad \mathcal{E}x = \frac{204,6}{3}$$

Значит, металл в Y трехвалентен (поскольку элементы с атомной массой 409 не существуют), а в X — одновалентен. Следовательно, это таллий, X — соединение таллия, Y — Tl_2O_3 . Вариант $\text{Tl}(\text{OH})_3$ не подходит, так как тогда эквивалент металла в Y равен 434,7/3, что не соответствует реальным величинам. Итак, во втором опыте шли следующие процессы:



Определим состав X. Поскольку масса взятого вещества X равна

сумме масс образовавшихся таллия и его оксида (III), их мольное отношение равно 4:1. Следовательно, X — это Tl_2O . Итак,



Образование оксида таллия (III) на аноде в первом опыте и кислорода во втором связано с нерастворимостью оксида таллия (III) в щелочах и с изменением окислительных свойств иона Tl^{3+} в щелочной и щелочной средах (в щелочной среде они выражены слабее).

Решение 2 (дано автором настоящего пособия).

Твердый продукт, выделившийся на катоде, может быть только металлом. Осаждение металла на катоде во втором опыте свидетельствует о том, что в состав анодного осадка также входит металл, т. е. во время первого опыта шел процесс анодного окисления содержащихся в растворе ионов металла с образованием нерастворимого продукта (скорее всего, оксида, но возможен и гидроксид). Пусть валентность металла в оксиде Y равна a , тогда его формула Me_2O_a .

Обозначим:

$$M_{Me_2O_a} = M_1 \quad n_{Me_2O_a} = n_1 \quad m_{Me_2O_a} = m_1 = n_1 \cdot M_1$$

n_2 и m_2 — количество и масса металла, выделившегося на катоде в первом опыте;

n_3 и m_3 — количество и масса металла, выделившегося на катоде во втором опыте.

Тогда по условию

$$m_2 = 1,79 \cdot m_1 \quad n_2 = 2 \cdot n_3$$

Поскольку весь содержащийся в Me_2O_a металл во втором опыте отложился на катоде, то

$$n_3 = 2 \cdot n_1$$

Отсюда

$$n_2 = 2 \cdot 2 \cdot n_1 = 4 \cdot n_1$$

$$m_2 = n_2 \cdot M_{Me} = 4 \cdot n_1 \cdot M_{Me}$$

$$M_1 = (2M_{Me} + 16a) \text{ г/моль}$$

$$m_1 = n_1 \cdot M_1$$

$$\Rightarrow 4n_1 \cdot M_{Me} = 1,79 \cdot n_1 (2M_{Me} + 16 \cdot a)$$

$$4M_{Me} = 3,58 \cdot M_{Me} + (28,64 \cdot a) \text{ г/моль}$$

$$0,42 \cdot M_{Me} = (28,64 \cdot a) \text{ г/моль}$$

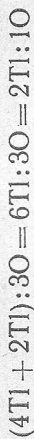
$$M_{Me} = \left(\frac{28,64}{0,42} \cdot a \right) \text{ г/моль} = (68,19 \cdot a) \text{ г/моль}$$

Случаям $a = 1$, $a = 2$, $a \geq 4$ реальные металлы не соответствуют. Итак,

$$a = 3 \quad M_{Me} = 204,57 \text{ г/моль}$$

Металл — таллий (для него истинное значение $M_{Me} = 204,4 \text{ г/моль}$), а на аноде в первом опыте отложился оксид таллия (III).

Определим вещество X. Поскольку масса взятого X равна сумме масс образовавшихся таллия и его оксида (III), а мольное соотношение $n_{Tl} : n_{Tl_2O_3} = n_2 : n_1 = 4 : 1$, то состав X будет выражаться так:



Значит, X — это Tl_2O (уравнения реакций см. в решении 1).

Проверка аналогичным способом варианта $Me(OH)_3$ показывает, что он не удовлетворяет условиям задачи.

Ответ: X — Tl_2O , Y — Tl_2O_3 .

Теперь сравним оба решения. Первое, что и говорить, красивое, но даже разобравшись в нем сможет далеко не каждый, и из последних лишь немногие сумеют применить использованный прием для решения других задач. Второе решение стандартное и этим «скучное», однако разобравшись в нем нетрудно: примененный подход с использованием обозначений n_i , n_i , M_i и соотношения $m_i = n_i \cdot M_i$ универсален и своей логикой сам «ведет по решению». Усвоить его легко; владея им, можно смело браться за любую расчетную задачу, какой бы сложной она ни была. Думаю, что приведенные в данном пособии примеры достаточно убедительно это доказывают.

Справка: один из участников Всесоюзной олимпиады решил задачу третьим способом — тоже через эквиваленты, но еще изящнее, чем в первом решении, и значительно проще. Попробуйте найти это решение самостоятельно.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА

Нижне приведены тексты двух задач, которые были составлены автором настоящей книги для XIX и XX Всесоюзных химических олимпиад. Они конструировались по схеме, принятой в последние годы для большинства задач международных олимпиад: сначала основное условие, в котором приведена как химическая информация, так и необходимые сведения количественного характера, после чего — ряд вопросов. Но на этом сходство и заканчивается. Обе задачи основаны на изучаемых в школе реакциях очень несложных по строению и одновременно имеющих большое практическое значение веществ.

Набор вопросов в каждом случае представляет собой систему, организованную так, чтобы выполнялись следующие условия:

- 1) для ответа на все вопросы достаточно знаний в объеме школьного и факультативного курсов (большинство вопросов исчерпываются материалом школьного учебника);
- 2) возможность комплексной проверки знаний на одних и тех же сложных веществах и их реакциях: строение, изомерия, номенклатура, основные реакции, промышленные способы получения ряда важнейших веществ и сравнение разных способов, закономерности протекания химических реакций, сравнение реакционной способности двух веществ, предсказание направления протекания реакции;
- 3) возможность проверки не только знаний самих по себе, но и умения их творчески применять;

1. Установите вещества **A** и **B**, а также их массы (*a* и *b*).
2. Какое органическое вещество (**B**) образовалось в реакции? Назовите его и приведите уравнение реакции.
3. Приведите механизм реакции образования вещества **B**. Укажите тип реакции.
4. Почему вещества **A** и **B** не реагируют в темноте даже при 100 °С?
5. Возможно ли взаимодействие **A** и **B** с образованием других веществ (не **B**)? Если да, то укажите условия реакции, ее тип, приведите уравнение реакции и механизм процесса.
6. Как в настоящее время получают углеводород **A** в промышленности?
7. Какое применение нашло вещество **B**? Какова причина его высокой биологической активности (предположительно)?
8. Чему равно общее число пространственных изомеров **B**? Изобразите их.
9. Какие из указанных в п. 8 изомеров **B** хиральны (оптически активны)? Изобразите наиболее вероятные конформации молекул этих хиральных изомеров (для каждого из оптических антиподов).

Задача 45 (B-86). Вещество **A** с плотностью по воздуху 2,16 сжиги в избытке кислорода и газообразные продукты сгорания пропустили через избыточные количества раствора нитрата серебра (склянка 1) и известковой воды (склянка 2). При этом продукты сгорания полностью поглотились, а в обоих сосудах выпали осадки. Если поместить последовательность растворов поглотителей, то в склянке 2 осадок выпадет, а в склянке 1 — нет. В промышленности соединение **A** получают из вещества **B** (старый способ) или из вещества **B** (новый способ).

Вопросы:

1. Определите вещество **A**, назовите его и приведите уравнения всех упомянутых реакций.
2. Назовите вещества **B** и **B**, приведите схемы реакций синтеза из них вещества **A**; в чем преимущества нового способа получения?
3. Как получают в промышленности **B** и **B**?
4. Что производят из соединения **A**? Приведите механизм процесса. Каково строение продукта? Где он используется?
5. Вещества **B** и **B** способны взаимодействовать с одним из газов, образующимся при сгорании **A**. Приведите схемы реакций. С каким из веществ (**B** или **B**) реакция осуществляется легче и почему? Назовите получающиеся вещества, считая, что в обоих случаях взаимодействие осуществляется в соотношении 1:1. Какое из этих веществ обладает меньшим дипольным моментом и почему?

Ответы:

Задача 44. **A** — бензол, **B** — хлор, **B** — 1, 2, 3, 4, 5, 6-гексахлорциклогексан (всего имеет 9 пространственных изомеров: 8 диастереомеров, один из которых хирален).

Задача 45. **A** — хлорэтен (хлорвинил), **B** — этин (ацетилен), **B** — этен (этилен).

- 4) расположение вопросов в порядке нарастания сложности;
- 5) на первый вопрос — относящийся непосредственно к основному условию, — в котором требуется определить одно или два вещества, должны ответить почти все участники состязания (так оно и оказалось);
- 6) на каждый из последующих вопросов должны дать правильный и исчерпывающий ответ меньшее число школьников, а на все вопросы только единицы из них — разбирающиеся в химии очень хорошо;

таким образом, задача в целом призвана в максимальной степени выявить различия в уровне, глубине и системности знаний участников олимпиады, умения применять общетеоретические знания к конкретным веществам и процессам, владении основными приемами химических расчетов и мыслительной деятельности.

Основное условие составлялось так, чтобы проверить наиболее важные — и в то же время наиболее простые! — знания и умения, владение техникой стандартных расчетов в химии; в то же время оно (в обеих задачах) содержит скрытую «зацепку», которую надо суметь найти.

Учитывая большой объем данных задач и, соответственно, необходимость больших затрат времени на их полное решение, жюри установило для них больше баллов, чем для других задач того же года в **X** классе.

Именно такого типа задачи автор считает по-настоящему комбинированными, поскольку они позволяют одновременно:

- 1) выявить объем и глубину знаний сразу по нескольким важным разделам химии и даже смежных наук (физики, биологии);
- 2) узнать, насколько эти знания системны (составляют ли они в голове школьника некую цельную картину представлений);
- 3) проверить уровень основных практических и мыслительных умений.

И очень важно, что все это — на простейших веществах и реакциях. Надеюсь, что приведенные задачи окажутся полезными учителям в их практической деятельности как на уроках, так и на факультативах или иных внеклассных химических мероприятиях.

Задача 44 (B-85). В прозрачный сосуд (1), объемом 2,00 л, поместили при 20 °С *a* г жидкого углеводорода **A**, после чего ввели *b* г газообразного простого вещества **B**. Сосуд соединили с манометром, герметично закрыли и нагрели до 100 °С — манометр показал 1 атм (101 325 Па). Выдерживание при этой температуре в течение 24 ч в темноте не привело к изменению давления в сосуде. Затем сосуд в течение 0,5 ч при 100 °С освещали УФ-лампой, после чего охладили до 20 °С и открыли кран, соединяющий сосуд (1) с точно таким же сосудом (2), предварительно заполненным воздухом при 20 °С. В результате давление в сосуде (2) упало в 2 раза при неизменной температуре. Вещества **A** и **B** имеют близкие молекулярные веса (отличие не превышает 10%).

При расчетах пренебречь давлением паров твердых веществ при 20 °С и отклонением свойств газов от идеальных.

Вопросы:

Владимир Иванович Дайнско

КАК НАУЧИТЬ ШКОЛЬНИКОВ
РЕШАТЬ ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Зав. редакцией А. Н. Соколов

Редактор Л. И. Соколова

Художник А. Н. Бобровиц

Художественный редактор В. А. Галкин

Технический редактор Л. Б. Володина

Корректор Е. В. Чамаева

ИБ № 10438

Сдано в набор 02.09.86. Подписано к печати 22.07.87. Формат 60×90^{1/8}. Бум. типограф. № 2. Гарнит. Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 10,0. Усл. кр.-отт. 10,25. Уч.-изд. л. 8,12. Тираж 80 000 экз. Заказ 1583. Цена 20 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.

129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано с матриц Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первой Образцовой типографии» им. А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113054, Москва, Валовая, 28.

Областная ордена «Знак Почета» типография им. Смирнова Смоленского облуправления издательств, полиграфии и книжной торговли, 214000, г. Смоленск, проспект им. Ю. Гагарина, 2.