

ГЛАВА 14

Халькогены

В название главы вынесено довольно редко употребляемое название элементов главной подгруппы VI группы, к которым относятся кислород, сера, селен, теллур и радиоактивный полоний. Все эти элементы имеют электронные конфигурации внешнего валентного слоя типа ns^2np^4 , что обуславливает прежде всего окислительные свойства этих элементов, хотя при переходе от кислорода к полонию их окислительная способность резко ослабляется.

Наибольшей окислительной способностью в виде простых веществ обладают кислород и сера — типичные неметаллы. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, а полоний — типичный металл.

Для всех элементов подгруппы характерна степень окисления -2. Все элементы, за исключением кислорода, образуют также соединения, где степень окисления равна +4 или +6; связано это с существованием свободной d -орбитали на внешней оболочке.

Далее из халькогенов будут рассмотрены главным образом кислород, сера и их соединения. Первый элемент подгруппы — кислород — имеет особое значение не только в науке, но и просто в жизни. На его долю приходится приблизительно половина всей массы земной коры, а также около 90% массы мирового океана. Вместе с азотом и небольшим количеством других газов кислород (в виде O_2) образует воздушную атмосферу Земли.

Кислород — один из важнейших элементов жизни. Во-первых, большую часть массы живых организмов составляет вода, являющаяся внутренней средой жизнедеятельной клетки. Во-вторых, кислород входит в состав молекул белков, углеводов и жиров — веществ, образующих живую материю. Наконец, кислород в виде простого вещества O_2 необходим как окислитель для протекания реакций, дающих клеткам необходимую для жизнедеятельности энергию.

Напомним, что два важных класса неорганических веществ — оксиды и гидроксиды — являются кислородсодержащими соединениями (по определению). Материал, рассмотренный в предыдущих разделах, убедительно показывает, насколько велика роль воды в качестве среды (растворителя), в которой протекает огромное число химических реакций. Кроме оксидов и гидроксидов, кислород входит в состав многих кислот и солей, а также большинства органических соединений. В этой связи свойства кислородсодержащих соединений

подробно рассматриваются в последующих разделах. В главе 12 подробно рассмотрены свойства воды и пероксида водорода.

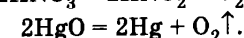
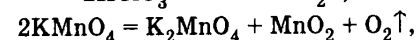
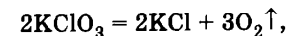
Следующий за кислородом элемент в подгруппе халькогенов — сера — также относится к очень важным химическим элементам. С уверенностью можно утверждать, что по крайней мере одно из многочисленных соединений серы, а именно *серная кислота* H_2SO_4 , после кислорода и поваренной соли (просто соли!) является следующим, которое известно миллионам людей, весьма далеких от химии. Кроме того, нужно обязательно упомянуть сероводород с его «запахом тухлых яиц» (определение, без которого, кажется, не обходится ни один учебник). В данной главе мы подробно рассмотрим свойства как широко известных соединений серы, так и гораздо менее известных ее соединений (полисульфиды, тиосульфаты и др.).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1998, § 10], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 12], [Фримантл, т. 2, гл. 15.4], [Еремина, 1998, § 14], [Бабков, 1998, гл. 10].

§ 14.1. Типовые задачи с решениями

Задача 14-1. Какой объем (при н. у.) занимает кислород, выделившийся из одного моля каждого из веществ: $KClO_3$, $KMnO_4$, KNO_3 , HgO ?

Решение. Все реакции разложения данных веществ протекают при нагревании:



Согласно этим уравнениям из одного моля $KClO_3$ выделяется 1,5 моль O_2 , из одного моля остальных трех веществ — по 0,5 моль O_2 .

Задача 14-2. Воздух, находящийся в сосуде под давлением 100 кПа и температуре 27 °С, содержит 5,11 л O_2 ; 19,57 л N_2 ; 1,25 л CO_2 и 1,25 л Ar. Определите, сколько атомов кислорода содержится в сосуде.

Решение. Используя уравнение Клапейрона—Менделеева $pV = \nu RT$, находим количество вещества каждого из компонентов воздушной смеси:

$$\nu(O_2) = \frac{100 \text{ кПа} \cdot 5,11 \text{ л}}{8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К}} = 0,205 \text{ моль}.$$

Соответственно $\nu(\text{N}_2) = 0,785$ моль, $\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{Ar}) = 0,005$ моль.

Следовательно, суммарное число молей (количество вещества) атомарного кислорода в данной воздушной смеси

$$\nu(\text{O}) = 2\nu(\text{O}_2) + 2\nu(\text{CO}_2) = 2 \cdot 0,205 + 2 \cdot 0,005 = 0,42 \text{ моль.}$$

Отсюда число атомов кислорода в данной смеси равно

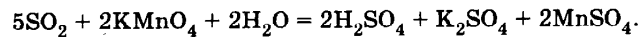
$$n = \nu(\text{O}) \cdot N_A = 0,42 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,53 \cdot 10^{23}.$$

О т в е т. $2,53 \cdot 10^{23}$ атомов O.

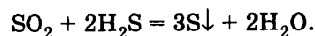
Задача 14-3. Докажите, что оксид серы (IV) является веществом с двойственной окислительно-восстановительной функцией.

Р е ш е н и е. Сера в SO_2 находится в промежуточной степени окисления +4 и может как повышать степень окисления (быть восстановителем), так и понижать ее (быть окислителем).

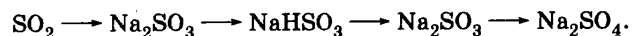
Восстановительные свойства SO_2 проявляет в реакциях с сильными окислителями, например с перманганатом калия:



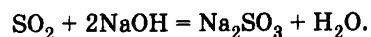
Окислительные свойства SO_2 проявляет, например, в реакции с сероводородом:



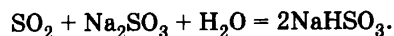
Задача 14-4. Напишите уравнения реакций, характеризующих следующие превращения:



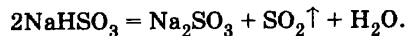
Р е ш е н и е. При пропускании SO_2 через избыток раствора гидроксида натрия образуется сульфит натрия:



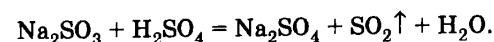
При пропускании избытка SO_2 через раствор сульфита натрия образуется гидросульфит натрия:



Гидросульфит натрия при нагревании разлагается:

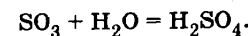


Серная кислота вытесняет сернистую кислоту из сульфитов:



Задача 14-5. Какую массу оксида серы (VI) надо растворить в 100 г 91%-ного раствора серной кислоты для того, чтобы получить 30%-ный олеум?

Р е ш е н и е. Олеум — это раствор SO_3 в 100%-ной H_2SO_4 . Процесс получения олеума разобьем на две стадии. Сначала найдем, сколько надо добавить SO_3 , чтобы 91%-ная серная кислота превратилась в 100%-ную. Уравнение реакции:



В исходной серной кислоте содержалось $100 \cdot 0,09 = 9$ г H_2O , что составляет $9/18 = 0,5$ моль. Для реакции с таким количеством вещества воды необходимо 0,5 моль SO_3 (массой $0,5 \cdot 80 = 40$ г); при этом образуется 0,5 моль H_2SO_4 (массой $0,5 \cdot 98 = 49$ г). Общая масса 100%-ной серной кислоты после добавления 40 г SO_3 станет равна $91 + 49 = 140$ г.

Для получения 30%-ного раствора SO_3 в серной кислоте к 140 г H_2SO_4 надо добавить x г SO_3 , тогда масса олеума станет равна $140 + x$, а массовая доля SO_3 составит

$$\omega(\text{SO}_3) = x/(140 + x) = 0,3,$$

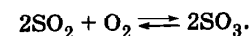
откуда $x = 60$ г. Общая масса добавленного SO_3 равна $40 + 60 = 100$ г.

О т в е т. 100 г SO_3 .

Задача 14-6. В процессе синтеза оксида серы (VI) из оксида серы (IV) и кислорода в замкнутом сосуде давление в реакционной смеси упало на 20,0% (при постоянной температуре). Определите состав образовавшейся газовой смеси (в % по объему), если в исходной смеси содержалось 50% оксида серы (IV) по объему.

Р е ш е н и е. По условию в исходной смеси содержалось равное количество SO_2 и O_2 : $\nu(\text{SO}_2) = \nu(\text{O}_2) = x$, общее число молей $\nu_1 = 2x$.

Реакция образования SO_3 из SO_2 и O_2 — обратимая:



Пусть в реакцию вступило y моль O_2 , тогда израсходовано $2y$ моль SO_2 и образовалось $2y$ моль SO_3 . В полученной смеси содержатся: $\nu(\text{SO}_2) = x - 2y$, $\nu(\text{O}_2) = x - y$, $\nu(\text{SO}_3) = 2y$, общее число молей $\nu_2 = (x - 2y) + (x - y) + 2y = 2x - y$.

Реакция проводится в замкнутом сосуде, поэтому давление в сосуде при постоянной температуре прямо пропорционально общему количеству газов:

$$p_2/p_1 = 0,8 \text{ (по усл.)} = v_2/v_1 = (2x - y)/2x,$$

откуда $y = 0,4x$. Объемные доли газов в конечной смеси равны их мольным долям:

$$\chi(\text{SO}_2) = v(\text{SO}_2)/v_2 \cdot 100\% = 0,2x/1,6x \cdot 100\% = 12,5\%,$$

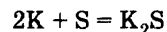
$$\chi(\text{O}_2) = v(\text{O}_2)/v_2 \cdot 100\% = 0,6x/1,6x \cdot 100\% = 37,5\%,$$

$$\chi(\text{SO}_3) = v(\text{SO}_3)/v_2 \cdot 100\% = 0,8x/1,6x \cdot 100\% = 50,0\%.$$

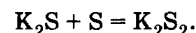
Отв. 12,5% SO_2 , 37,5% O_2 , 50,0% SO_3 .

Задача 14-7. Продукты полного взаимодействия 1,17 г калия и 0,80 г серы осторожно внесли в воду и образовавшийся прозрачный раствор разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений в образовавшемся растворе. Вычислите максимальную массу брома, который может прореагировать с полученным раствором.

Решение. Найдем количества реагирующих веществ: $v(\text{K}) = 1,17/39 = 0,03$, $v(\text{S}) = 0,80/32 = 0,025$. Для образования сульфида калия по уравнению



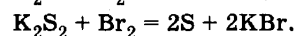
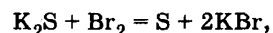
необходимо $0,03/2 = 0,015$ моль серы. Оставшиеся $0,025 - 0,015 = 0,01$ моль серы реагируют с K_2S с образованием дисульфида K_2S_2 :



Количество вещества $v(\text{K}_2\text{S}) = 0,015 - 0,01 = 0,005$, $v(\text{K}_2\text{S}_2) = 0,01$.

При разбавлении раствора до объема 50 мл (0,05 л) молярные концентрации становятся равными: $C(\text{K}_2\text{S}) = 0,005/0,05 = 0,1$ моль/л, $C(\text{K}_2\text{S}_2) = 0,01/0,05 = 0,2$ моль/л.

При добавлении к данному раствору брома происходят следующие реакции:



$v_1(\text{Br}_2) = v(\text{K}_2\text{S}) = 0,005$; $v_2(\text{Br}_2) = v(\text{K}_2\text{S}_2) = 0,01$; $v_{\text{общ}}(\text{Br}_2) = 0,005 + 0,01 = 0,015$; $m(\text{Br}_2) = 0,015 \cdot 160 = 2,4$ г.

Отв. 0,1 М K_2S ; 0,2 М K_2S_2 ; 2,4 г Br_2 .

§ 14.2. Задачи и упражнения

14-1. Какова общая конфигурация внешнего электронного слоя у атомов халькогенов?

14-2. Какие валентности имеют в своих соединениях кислород и сера? Почему кислород не проявляет переменной валентности?

14-3. Какие степени окисления может иметь кислород в своих соединениях? Какая из степеней окисления для него наиболее характерна?

14-4. Перечислите аллотропные модификации, которые образуют кислород и сера. Какие из модификаций термодинамически наиболее устойчивы?

*14-5. Дайте определение *энантиотропных* форм аллотропных модификаций. Приведите примеры энантиотропов.

14-6. Дайте свое объяснение, почему кислород и озон при обычных условиях — газы, а сера — твердое вещество.

14-7. Сколько стабильных изотопов имеет кислород?

14-8. Изобразите структурную формулу молекулы озона.

14-9. Изобразите структурную формулу ромбической серы.

14-10. Жидкий кислород притягивается магнитом, он обладает парамагнитными свойствами. Дайте объяснение этому факту.

14-11. Какова объемная доля кислорода в воздухе?

14-12. Назовите природные процессы, в результате которых в атмосфере Земли образуется озон.

14-13. Почему возможное разрушение озонового слоя Земли (даже частичное) вызывает огромное беспокойство экологов и врачей?

14-14. Слово «халькоген» происходит от двух греческих слов, означающих «медь» и «рожденный». Почему такое словосочетание стало символом элементов именно VI группы?

14-15. С какими простыми веществами кислород непосредственно не взаимодействует?

14-16. Какие реакции принято называть реакциями *горения*?

14-17. Приведите примеры реакций, показывающих, что O_3 — более сильный окислитель, чем O_2 .

14-18. Напишите *качественную* реакцию для обнаружения озона.

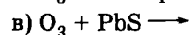
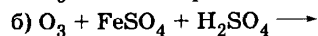
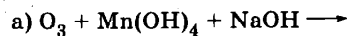
*14-19. При взаимодействии этилена с озоном образуется *озонид* этилена, который легко гидролизуеться, образуя формальдегид и пероксид водорода. Последние, в свою очередь, реагируют между собой

с образованием муравьиной кислоты. Напишите соответствующие уравнения реакций.

*14-20. Сколько литров озона (н. у.) потребуется для получения 230 г муравьиной кислоты из этилена (см. предыдущую задачу)?

14-21. Определите объем озонированного кислорода, массовая доля озона в котором составляет 5%, который потребуется для сжигания 1,68 л бутена (при н. у.).

14-22. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



14-23. Какое простое газообразное вещество будет легче второго члена гомологического ряда предельных аминов, но тяжелее первого члена того же ряда? Приведите пример соединения, в котором атом элемента, образующего это вещество, был бы в положительной степени окисления.

14-24. Простое неустойчивое газообразное вещество А превращается в другое простое вещество В, в атмосфере которого стораеет металл С, продуктом этой реакции является оксид, в котором металл находится в двух степенях окисления. Что из себя представляют вещества А, В, С? Приведите уравнения всех реакций.

14-25. Плотность смеси озона и кислорода по гелию равна 10. Рассчитайте объемные доли газов в этой смеси.

14-26. Приведите примеры соединений, содержащих кислород и представляющих шесть различных классов органических соединений.

*14-27. Какой из дезоксирибонуклеозидов имеет наименьшее число атомов кислорода в молекуле? Напишите его структурную формулу.

*14-28. Какой из рибонуклеозидов имеет наибольшее число атомов кислорода в молекуле? Напишите его структурную формулу.

14-29. Какой объем воздуха (н. у.) необходим для полного сгорания 4,4 г сероводорода?

14-30. Один из оксидов водорода содержит 94,12% кислорода. Установите формулу оксида.

*14-31. При полном разложении нитрата щелочного металла масса выделившегося кислорода составила 8,2% от исходной массы нитрата. Установите формулу нитрата.

14-32. Как получают кислород в промышленности?

14-33. К какому классу относятся вещества, которые обычно образуются при окислении кислородом металлов и неметаллов?

14-34. Какое из перечисленных ниже соединений нужно взять, чтобы при термическом разложении их одинаковых масс получить максимальное количество O_2 : BaO_2 , $KMnO_4$, $NaNO_3$, $KClO_3$?

14-35. Какова роль кислорода в природных процессах?

14-36. В лаборатории озон получают, пропуская через поток кислорода электрический разряд. При этом получают смесь кислорода и озона («озонированный кислород»), в которой содержится до 10% озона (по объему). Рассчитайте выход реакции озонирования (в % по объему).

*14-37. На космических орбитальных станциях регенерируют кислород с помощью супероксида KO_2 . Считая, что каждый космонавт в течение суток выдыхает 1,1 кг углекислого газа и зная, что на борту станции находится 355 кг KO_2 , определите, в течение скольких суток гарантирована жизнедеятельность экипажа, состоящего из двух человек.

14-38. Приведите примеры уравнений реакций, в которых сера выступает: а) в качестве окислителя; б) в качестве восстановителя.

14-39. Охарактеризуйте отношение серы к кислотам и щелочам. Составьте уравнения соответствующих реакций.

14-40. Предложите пять разных способов получения элементарной серы.

14-41. Какая реакция является качественной на сероводородную кислоту и ее растворимые соли?

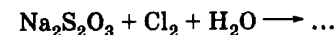
14-42. Приведите уравнения с участием сероводорода, в которых: а) сера не меняет степени окисления; б) сера меняет степень окисления.

14-43. Почему масляные краски, в состав которых входят свинцовые белила ($PbCO_3$), со временем темнеют (чернеют)?

14-44. Укажите не менее четырех способов получения SO_2 .

14-45. Приведите по два примера реакций с участием SO_2 , в которых степень окисления серы: а) повышается; б) понижается; в) не изменяется.

14-46. Марлевые повязки, пропитанные раствором тиосульфата натрия, использовали для защиты органов дыхания от отравляющего вещества хлора в первую мировую войну. Напишите соответствующее уравнение возможной реакции:



14-47. Бесцветный газ А с резким характерным запахом окисляется кислородом в присутствии катализатора в соединение В, представляющее собой летучую жидкость. В, соединяясь с негашеной известью, образует соль С. Что из себя представляют вещества А, В, С? Приведите уравнения всех реакций.

14-48. При нагревании раствора соли А образуется осадок В. Этот же осадок образуется при действии щелочи на раствор соли А. При действии кислоты на соль А выделяется газ С, обесцвечивающий раствор перманганата калия. Что из себя представляют вещества А, В и С? Напишите уравнения реакций.

14-49. При окислении газа А концентрированной серной кислотой образуются простое вещество В, сложное вещество С и вода. Растворы веществ А и С реагируют между собой с образованием осадка вещества В. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

14-50. При пропускании душливого газа А через бромную воду выпадает осадок простого вещества В, которое растворяется в концентрированном растворе сульфата натрия с образованием соли С. При приливании раствора соли С к осажденным галогенидам серебра образуется прозрачный раствор. Назовите вещества А, В, С. Напишите уравнения реакций.

14-51. В результате взаимодействия сероводорода с оксидом серы (IV) образовалось 100 г серы. Какой объем сероводорода (н. у.) вступил в реакцию?

14-52. Через раствор, содержащий 5 г едкого натра, пропустили 6,5 л сероводорода (н. у.). Какая образовалась соль и какова ее масса?

14-53. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены 53 мл 16% -ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,18 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида бария.

14-54. Смесь сульфида железа (II) и пирита массой 20,8 г подвергли обжигу, при этом образовалось 6,72 л газообразного продукта (при н. у.). Определите массу твердого остатка, образовавшегося при обжиге.

14-55. Смесь сульфида железа (II) и пирита массой 20,8 кг подвергли обжигу, при этом образовалось 16 кг твердого остатка. Определите объем выделившегося газа.

*14-56. Продукты полного взаимодействия 0,69 г натрия и 0,80 г серы осторожно внесли в воду, и образовавшийся прозрачный раствор разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концент-

рации соединений в образовавшемся растворе. Вычислите максимальную массу брома, который может прореагировать с полученным раствором.

14-57. Имеется 2 л смеси оксида серы (IV) и кислорода. В результате реакции между ними образовалось 0,17 г оксида серы (VI). Определите состав (в л) исходной смеси, учитывая, что оксид серы (IV) вступил в реакцию полностью.

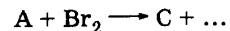
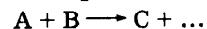
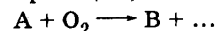
14-58. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены 57,4 мл 20% -ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида кальция.

14-59. Чем отличается действие разбавленной и концентрированной серной кислоты на металлы?

14-60. Какая из кислот является более сильной и почему: а) H_2SO_4 или H_2SO_3 ; б) H_2SO_4 или H_2SeO_4 ?

14-61. Почему нельзя сушить сероводород, пропуская его через концентрированную серную кислоту?

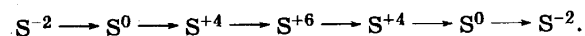
14-62. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:



Напишите полные уравнения реакций.

14-63. В реакции соединения двух жидких при обычной температуре оксидов А и В образуется вещество С, концентрированный раствор которого обугливает сахарозу. Приведите формулы А, В, С и уравнения всех реакций.

14-64. Напишите уравнения реакций (укажите условия), соответствующие следующей последовательности изменения степени окисления серы:



14-65. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: серная кислота \longrightarrow оксид серы (IV) \longrightarrow сульфит кальция \longrightarrow сульфат кальция.

14-66. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) сульфидом аммония и сульфатом алюминия в водной среде;

2. Неорганическая химия

- 2) сульфидом железа (II) и серной кислотой;
3) оксидом серы (IV) и фенолятом натрия;
4) сульфатом железа (III) и магнием.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают.

14-67. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CaSO}_4 + \text{SO}_2$;
2) $\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
3) $\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$?

Напишите полные уравнения реакций.

14-68. Какой объем оксида серы (IV) (н. у.) выделится при нагревании 100 мл 98%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) с избытком железа?

14-69. Вычислите объемные доли газов в смеси, образовавшейся при действии горячей концентрированной серной кислоты на хлорид серы S_2Cl_2 .

14-70. При поглощении оксида серы (VI) 55,6 мл раствора серной кислоты (массовая доля кислоты 91%, плотность раствора 1,8 г/мл) массовая доля кислоты в образовавшемся растворе составила 96,3%. Определите массу поглощенного оксида серы (VI).

14-71. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 100 мл 8%-ного раствора сульфата натрия (плотность 1,07 г/мл), чтобы удвоить массовую долю вещества в растворе?

14-72. К 40 г 12%-ного раствора серной кислоты добавили 4 г оксида серы (VI). Вычислите массовую долю вещества в новом растворе.

14-73. Какую массу воды следует добавить к 300 г олеума, содержащего 40% серного ангидрида, чтобы получить водный раствор с массовой долей серной кислоты 70%?

14-74. Вычислите массу серы, требующуюся для получения 300 г 15%-ного раствора SO_3 в H_2SO_4 .

14-75. Смешали 14 г 14%-ного олеума, 20 г кристаллического карбоната натрия (кристаллизуется с 10 молекулами воды) и 56 г 8%-ного раствора гидросульфита натрия. Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.

*14-76. Имеется смесь меди, углерода и оксида железа (III) с молярным соотношением компонентов 4 : 2 : 1 (в порядке перечисле-

Глава 15. Подгруппа азота

ния). Какой объем 96%-ной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) нужен для полного растворения при нагревании 2,2 г такой смеси?

*14-77. Для окисления 3,12 г гидросульфита щелочного металла потребовалось добавить 50 мл раствора, в котором молярные концентрации дихромата натрия и серной кислоты равны 0,2 моль/л и 0,5 моль/л соответственно. Установите состав и массу остатка, который получится при выпаривании раствора после реакции.

ГЛАВА 15

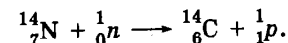
Подгруппа азота

Главную подгруппу V группы составляют азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Каждый из элементов имеет электронную конфигурацию на внешнем уровне ns^2np^3 и может проявлять в своих соединениях степень окисления от -3 до +5. Азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк проявляет и металлические свойства, сурьма и висмут — типичные металлы. Наибольшее значение из элементов данной группы имеют азот и фосфор. Оба этих элемента входят в состав живых организмов и очень важны для эффективного роста растений. Азот является одним из химических элементов белков, а фосфор — нуклеиновых кислот. Хорошо известно, что соединения азота и фосфора в составе удобрений вносят в почву для повышения урожайности.

Мышьяк, сурьма и висмут значительно менее распространены и не имеют такого жизненно важного значения, как азот и фосфор. Мышьяк знаменит тем, что образует очень ядовитые химические соединения. Оксид мышьяка As_2O_3 («белый мышьяк») используют в стоматологии. Висмут входит в состав особо легкоплавких сплавов. Далее в настоящей главе будут рассмотрены только азот и фосфор и их соединения.

Азот — основной компонент воздуха (78% по объему).

Азот при обычных условиях — газ без цвета и запаха, состоящий из двухатомных молекул N_2 . Природный азот состоит из двух изотопов: ^{14}N (99,6%) и ^{15}N (0,4%). Первый из них играет важную роль в ядерных реакциях, протекающих в атмосфере под воздействием космических лучей:



Измерение активности образующегося радиоактивного углерода используют в археологии для определения «возраста» углеродсодержащих веществ (см. задачу 2-12 § 2.1).

Выше мы уже отметили, что для получения хороших урожаев приходится вносить соединения азота в почву в виде удобрений. Возникает вопрос — почему же растения, находящиеся в атмосфере воздуха, непосредственно из него не «извлекают» и не используют азот так, как это они проделывают с кислородом? Ответ в том, что азот N_2 исключительно нереакционноспособен и почти ни с чем не реагирует при обычных условиях; это — следствие наличия в молекуле N_2 прочной тройной связи $N \equiv N$ (две π -связи и одна σ -связь). Для того чтобы азот мог прореагировать, необходимо разорвать между атомами азота (хотя бы частично) тройную связь. Энергия связи $N \equiv N$ чрезвычайно велика (945 кДж/моль), и большинство реакций с участием молекулярного азота имеют высокую энергию активации и требуют для их проведения высокой температуры и присутствия катализатора, как, например, в знаменитом процессе Габера получения аммиака (см. гл. 20). Так же как во время грозы, высокой энергии вспышки молнии оказывается достаточно, чтобы «заставить» азот прореагировать с кислородом с образованием оксида азота (II).

Впрочем, если уж азот прореагировал, он может образовывать множество соединений со степенями окисления от -3 до $+5$ и валентностями от I до IV (но никогда не VI). Наиболее важными из них являются аммиак, оксиды азота, азотная кислота и ее соли — нитраты.

Следующий элемент этой группы, фосфор, в отличие от азота высоко реакционноспособен; так, белый фосфор P_4 самовозгорается на воздухе. Фосфор настолько активный элемент, что не только белый фосфор, но и более стабильные его аллотропы (красный и черный) в природе не встречаются. Наибольшее практическое (и биологическое) значение имеет фосфорная кислота и ее производные. Заметим, что фосфор образует огромное число фосфорорганических соединений, многие из которых исключительно ядовиты. Для осуществления биохимических процессов необходим только «неорганический» фосфор, т. е. фосфор, связанный с кислородом, а не с углеродом. Так, наличие остатков фосфорной кислоты HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$ в составе нуклеиновых кислот представляет возможность огромного числа биохимических превращений.

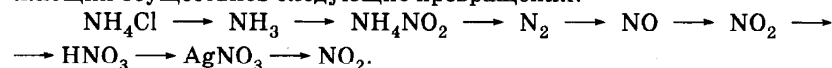
Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 11], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 13], [Фримантл, т. 2, гл. 15.3], [Еремина, 1998, § 13], [Бабков, 1998, гл. 11].

§ 15.1. Типовые задачи с решениями

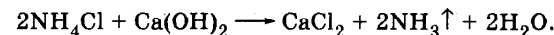
Задача 15-1. Сравните энергии связи в молекулах N_2 , O_2 , F_2 и P_4 и химическую активность соответствующих веществ.

Решение. Энергия связи в молекуле N_2 — 945 кДж/моль. Аналогичные значения для кислорода — 494 кДж/моль, фтора — 159 кДж/моль, белого фосфора — 200 кДж/моль. Как показано в гл. 13, фтор — самый активный из галогенов и реагирует почти со всеми известными веществами. Об исключительной активности белого фосфора сказано выше во введении к главе. Кислород имеет высокую электроотрицательность, занимая второе место после фтора; его высокая реакционная способность общеизвестна (см. гл. 14).

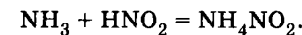
Задача 15-2. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



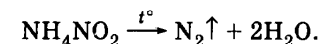
Решение. Для выделения аммиака из его солей обычно действуют на них гидроксидом кальция:



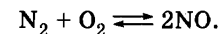
Аммиак энергично реагирует с азотистой кислотой:



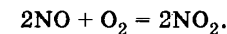
При прокаливании нитрита аммония происходит внутримолекулярная реакция диспропорционирования с выделением молекулярного азота:



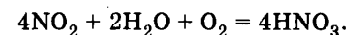
При высоких температурах (электрическая дуга, грозовой разряд) азот вступает в обратимую реакцию:



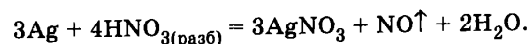
При обычных условиях NO легко вступает в реакцию с кислородом:



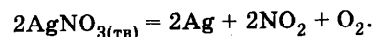
При растворении NO_2 в воде в присутствии кислорода происходит необратимая реакция образования азотной кислоты:



Азотная кислота является сильным окислителем и реагирует с металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов как до водорода, так и после него. В зависимости от концентрации кислоты продуктами ее восстановления могут быть либо NO_2 (концентрированная HNO_3), либо NO (разбавленная), либо N_2O (еще более разбавленная):



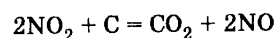
Нитраты «тяжелых» металлов, стоящих в ряду активности после меди, при прокаливании разлагаются до свободного металла:



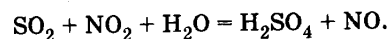
Задача 15-3. Докажите, что оксид азота (IV) является веществом с двойственной окислительно-восстановительной функцией.

Решение. Азот в NO_2 находится в промежуточной степени окисления +4 и может как повышать степень окисления (быть восстановителем), так и понижать ее (быть окислителем).

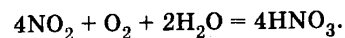
Для NO_2 наиболее характерны окислительные свойства, которые проявляются в газовой фазе при нагревании:



или в водном растворе:

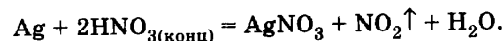


Восстановительные свойства SO_2 проявляет в реакции с кислотой:

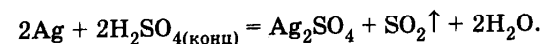


Задача 15-4. В трех пробирках без этикеток находятся концентрированные растворы кислот: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl . Как с помощью одного реактива определить, в какой пробирке какая кислота находится?

Решение. Данный реактив — малоактивный металл, например серебро. Концентрированная азотная кислота растворяет серебро с выделением бурого газа:

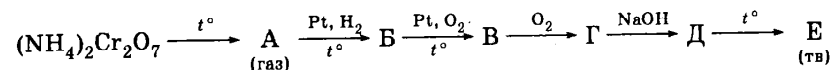


Концентрированная серная кислота растворяет серебро с выделением бесцветного газа:

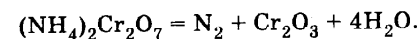


Соляная кислота не реагирует с серебром, которое стоит в ряду напряжений правее водорода.

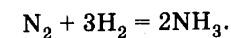
Задача 15-5. Напишите уравнения химических реакций, соответствующие следующей схеме:



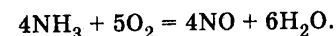
Решение. Дихромат аммония при нагревании разлагается:



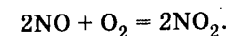
Газообразный азот (вещество А) в присутствии платины образует аммиак (вещество Б) при реакции с водородом:



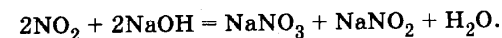
Окисление аммиака в присутствии платины приводит к оксиду азота (II) (вещество В):



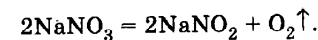
При обычных температурах оксид азота (II) окисляется кислотой с образованием оксида азота (IV):



Оксид азота (IV) (вещество Г) реагирует с раствором щелочи с образованием солей азотистой и азотной кислот:

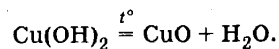
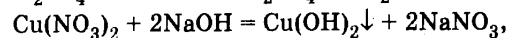
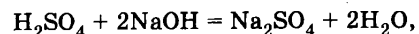


Нитрат натрия (вещество Д) при нагревании разлагается на кислород и нитрит натрия (вещество Е):



Задача 15-6. Известно, что 40 мл раствора, содержащего нитрат меди (II) и серную кислоту, могут прореагировать с 25,4 мл 16,0%-ного раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,18 г/мл), а прокаливание выпавшего при этом осадка дает 1,60 г твердого вещества. Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата меди (II) и серной кислоты в исходном растворе, а также объем газа (при н. у.), который выделяется при внесении 2,5 г порошкообразной меди в 40 мл этого раствора.

Решение. Запишем уравнения реакций:



По этим уравнениям можно определить состав исходного раствора.

$$v(\text{CuO}) = 1,6/80 = 0,02 \text{ моль},$$

$$v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = v(\text{Cu}(\text{OH})_2) = v(\text{CuO}) = 0,02 \text{ моль},$$

$$v(\text{NaOH}) = 25,4 \cdot 1,18 \cdot 0,160/40 = 0,12 \text{ моль}.$$

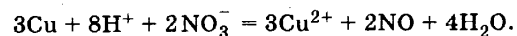
На реакцию с $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ расходуется $0,02 \cdot 2 = 0,04$ моль NaOH , оставшиеся $0,12 - 0,04 = 0,08$ моль NaOH реагируют с H_2SO_4 .

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,08/2 = 0,04 \text{ моль},$$

$$C(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,02/0,04 = 0,5 \text{ моль/л},$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04/0,04 = 1 \text{ моль/л}.$$

Известно, что кислые растворы нитратов способны растворять металлы аналогично разбавленной азотной кислоте. В частности, медь растворяется в данном растворе с образованием NO . Для того чтобы определить количество вещества выделившегося газа, запишем уравнение реакции в сокращенной ионной форме:



Избыток-недостаток определим по количеству молей реагентов:

$$v(\text{Cu}) = 2,5/64 = 0,0391 \text{ моль},$$

$$v(\text{H}^+) = 2 \cdot v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,08 \text{ моль},$$

$$v(\text{NO}_3^-) = 2 \cdot v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,04 \text{ моль}.$$

С учетом коэффициентов ионной реакции оказывается, что в недостатке находятся ионы H^+ , поэтому:

$$v(\text{NO}) = v(\text{H}^+)/4 = 0,02 \text{ моль}, V(\text{NO}) = 0,02 \cdot 22,4 = 0,448 \text{ л}.$$

$$\text{О т в е т. } 0,5 \text{ М } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 1 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4; 0,448 \text{ л } \text{NO}.$$

Задача 15-7. Массовая доля азота в одном из его оксидов равна 30,43%. Плотность паров этого вещества по гелию равна 23. Установите молекулярную формулу оксида.

Решение. Пусть формула оксида N_xO_y . Возьмем 100 г оксида и найдем количества вещества элементов: $v(\text{N}) = 30,43/14 = 2,174$ моль, $v(\text{O}) = 69,57/16 = 4,348$ моль.

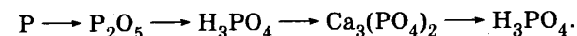
$$v(\text{N}) : v(\text{O}) = x : y = 2,174 : 4,348 = 1 : 2.$$

Простейшая формула оксида — NO_2 .

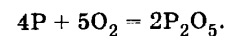
Молярную массу оксида определяем по плотности паров: $M(\text{N}_x\text{O}_y) = D_{\text{He}} \cdot M(\text{He}) = 23 \cdot 4 = 92$ г/моль. Простейшей формуле NO_2 соответствует молярная масса 46 г/моль. Следовательно, молекулярная формула оксида в парах равна удвоенной простейшей формуле — N_2O_4 .

О т в е т. N_2O_4 .

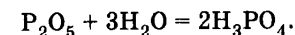
Задача 15-8. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



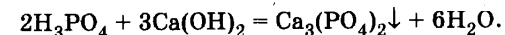
Решение. При сжигании фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора (V):



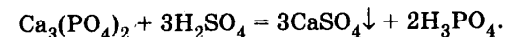
Оксид фосфора (V) с избытком воды образует фосфорную кислоту:



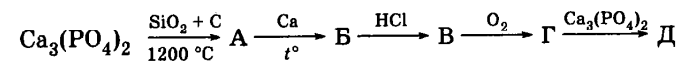
Фосфат кальция получается из фосфорной кислоты под действием избытка известковой воды:



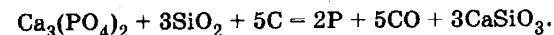
Фосфорная кислота образуется из фосфата кальция под действием сильных кислот, например серной:



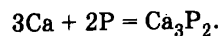
Задача 15-9. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей схеме:



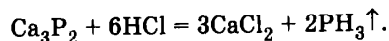
Решение. Первая реакция — промышленный способ получения фосфора (вещество А):



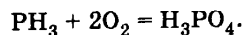
Фосфор реагирует при нагревании с кальцием с образованием фосфида кальция Ca_3P_2 (вещество Б):



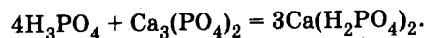
Фосфид кальция разлагается водой и кислотами, образуя газ фосфин PH_3 (вещество В):



При сгорании фосфина образуются P_2O_5 и H_2O , которые сразу же реагируют между собой, давая фосфорную кислоту (вещество Г):

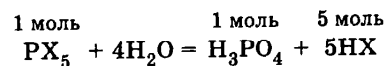
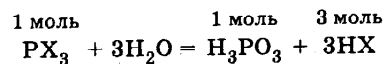


Фосфорная кислота растворяет фосфат кальция с образованием дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (вещество Д):

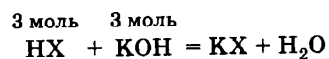
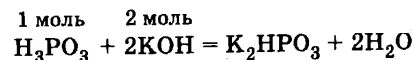


Задача 15-10. Для полной нейтрализации раствора, полученного при гидролизе 1,23 г некоторого галогенида фосфора, потребовалось 35 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 2 моль/л. Определите формулу галогенида.

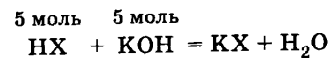
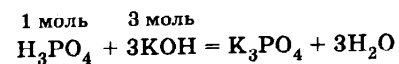
Решение. Галогениды фосфора могут иметь формулу PX_3 или PX_5 (X — атом галогена). При их гидролизе образуются галогеноводородная кислота и фосфористая или фосфорная кислота:



Для полной нейтрализации продуктов гидролиза 1 моль PX_3 потребуется 5 моль KOH (H_3PO_3 — двухосновная кислота):



Аналогично для полной нейтрализации продуктов гидролиза 1 моль PX_5 потребуется 8 моль KOH :



$$v(\text{KOH}) = c \cdot V = 2 \text{ моль/л} \cdot 0,035 \text{ л} = 0,07 \text{ моль}.$$

Рассмотрим сначала вариант галогенида фосфора (III):

$$v(\text{PX}_3) = v(\text{KOH})/5 = 0,014 \text{ моль},$$

$$M(\text{PX}_3) = m/v = 1,23 \text{ г}/0,014 \text{ моль} = 88 \text{ г/моль},$$

$$A(\text{X}) = (88 - 31)/3 = 19 \text{ г/моль}.$$

X — фтор, искомый галогенид — PF_3 .

В случае галогенида фосфора (V):

$$v(\text{PX}_5) = v(\text{KOH})/8 = 0,00875 \text{ моль},$$

$$M(\text{PX}_5) = m/v = 1,23 \text{ г}/0,00875 \text{ моль} = 140,6 \text{ г/моль},$$

$$A(\text{X}) = (140,6 - 31)/5 = 21,9 \text{ г/моль} — \text{не подходит}.$$

О т в е т. PF_3 .

§ 15.2. Задачи и упражнения

15-1. Дождевая вода в грозу содержит немного азотной кислоты. В результате каких реакций она образовалась?

15-2. Приведите примеры *энантиотропных* и *монотропных* аллотропов.

15-3. Назовите аллотропные модификации фосфора. Какая из них наименее реакционноспособна?

15-4. В чем причина большой разницы в химической активности *молекулярного азота* и *белого фосфора*?

15-5. Как называются соединения азота и фосфора с металлами? Приведите по одному примеру уравнений реакций с участием этих соединений.

15-6. В каких реакциях азот и фосфор проявляют свойства окислителя, в каких — восстановителя?

15-7. Какое количество вещества азота можно получить из 1 м³ воздуха при н. у.?

15-8. Какое количество вещества белого фосфора P_4 можно получить из 100 кг фосфата кальция?

15-9. Рассчитайте массу фосфата кальция, содержащего 10% примесей, необходимую для получения 6,2 кг фосфора.

15-10. Аммиак можно получить непосредственным нагреванием фосфата аммония, тогда как для получения его из хлорида аммо-

2. Неорганическая химия

ния последний необходимо предварительно смешать со щелочью. Зачем?

15-11. Приведите не менее трех способов получения фосфина.

15-12. Как можно разделить смесь газов, состоящую из O_2 и NH_3 ?

15-13. Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует аммиак: карбонат магния, гидрокарбонат аммония, азотная кислота, бромоводород. Напишите уравнения протекающих реакций.

15-14. Напишите уравнения реакций каталитического и некаталитического окисления аммиака.

15-15. При сгорании в присутствии кислорода бесцветного газа А, обладающего резким характерным запахом, образуется газ В без цвета и запаха. В реагирует при комнатной температуре с литием с образованием твердого вещества С. Приведите возможные формулы А, В, С. Напишите уравнения реакций.

15-16. Бесцветный газ А с резким характерным запахом, легче воздуха, реагирует с сильной кислотой В, при этом образуется соль С, водный раствор которой не образует осадков ни с хлоридом бария, ни с нитратом серебра. Что собой представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.

15-17. Вещество Х, образующееся при взаимодействии двух простых веществ, вступает в реакции как с хлором (в избытке), так и с хлороводородом. В результате обеих реакций получается одно и то же белое, растворимое в воде вещество. Предложите возможную структуру Х и напишите уравнения всех протекающих реакций.

15-18. При взаимодействии вещества А с хлороводородной кислотой выделяется бесцветный газ, если после завершения реакции к смеси добавить твердый гидроксид натрия, снова выделится газ, причем вдвое больше по объему и практически такой же массы. Какое соединение А отвечает упомянутым условиям? Напишите уравнения протекающих реакций.

15-19. При пропускании смеси азота и аммиака (объемные доли газов равны) над раскаленной смесью оксида кремния (IV) и оксида железа (II) масса последней уменьшилась на 4,8 г. Какой объем газовой смеси (н. у.) был пропущен?

15-20. К 24%-ному раствору нитрата аммония (плотность 1,1 г/мл) объемом 45,45 мл прибавили 80 г 10%-ного раствора гидроксида натрия. Полученный раствор быстро прокипятили (потерями паров воды пренебречь). Определите, какие вещества остались в растворе, и рассчитайте их массовые доли.

Глава 15. Подгруппа азота

15-21. При взаимодействии некоторого металла массой 2,64 г с азотом образовался нитрид массой 2,92 г. Определите его формулу.

15-22. При взаимодействии некоторого металла массой 4,11 г с фосфором образовался фосфид массой 4,73 г. Определите его формулу.

*15-23. В процессе синтеза аммиака давление в реакторе упало на 10%. Определите состав полученной после реакции газовой смеси (в % по объему), если в исходной смеси содержание азота и водорода отвечало стехиометрическому соотношению.

*15-24. Имеется смесь азота и водорода, которая легче гелия. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался аммиак с выходом 60%, в результате чего смесь стала тяжелее гелия. Определите области возможных объемных долей азота в исходной и конечной смесях.

*15-25. При обработке водой смеси гидрида и фосфида щелочно-металла с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по азоту 0,2926. Установите, какой металл входил в состав соединений.

*15-26. При обработке водой смеси нитрида и фосфида щелочно-земельного металла с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по криптону 0,2998. Установите, какой металл входил в состав соединений.

15-27. Какое количество вещества хлорида фосфора (V) образуется при нагревании 15,5 г белого фосфора в избытке хлора?

*15-28. Для полной нейтрализации раствора, полученного при гидролизе 2,48 г некоторого галогенида фосфора, потребовалось 45 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/л. Определите формулу галогенида.

*15-29. Напишите уравнение реакции взаимодействия пентахлорида фосфора с бутанолом.

15-30. Как можно выделить азот из его смеси с оксидом азота (IV)? Приведите уравнение реакции.

15-31. Напишите структурные формулы известных вам оксидов азота. Укажите валентности и степени окисления азота в этих соединениях.

15-32. В результате каких реакций образуется только оксид азота и вода в молярном отношении: а) 1 : 2; б) 2 : 3?

15-33. В атмосфере бурого газа А сгорает простое вещество В, при этом образуются два газообразных вещества — сложное и простое С. Оба эти вещества входят в состав воздуха. Простое вещество вступает в реакцию соединения с магнием. Что собой представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.

15-34. Массовая доля фосфора в одном из его оксидов равна 56,36%. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 7,58. Установите молекулярную формулу оксида.

15-35. Вычислите массу оксида фосфора (V), которую надо добавить к водному раствору, содержащему 3,4 г аммиака, для получения гидрофосфата аммония.

15-36. Какова валентность и степень окисления фосфора в диоксиде фосфора (V) P_4O_{10} ?

15-37. Какие кислоты могут образоваться при растворении P_4O_{10} в воде?

15-38. Какая масса диоксида фосфора (V) образуется при полном сгорании фосфина, полученного из фосфида кальция Ca_3P_2 массой 18,2 г?

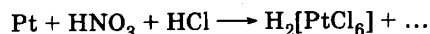
*15-39. Как называется кислота, образующаяся при взаимодействии диоксида фосфора (III) с водой или соляной кислотой? Какова основность этой кислоты? Напишите соответствующие уравнения химических реакций и структурную формулу кислоты.

15-40. Вычислите массовую долю фосфора: а) в оксиде фосфора (III); б) в оксиде фосфора (V); в) в фосфористой кислоте.

15-41. Почему концентрированная азотная кислота окрашена в желтоватый цвет? Приведите необходимое для объяснения уравнение химической реакции.

15-42. Какое из химических свойств азотной кислоты заметно выделяет ее из всех других кислот?

15-43. Царская водка растворяет не только золото, но и платину. Закончите уравнение реакции и расставьте коэффициенты:



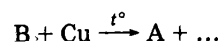
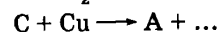
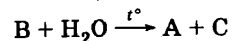
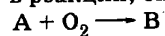
15-44. Приведите уравнения реакции цинка с концентрированной, разбавленной и очень разбавленной азотной кислотой.

15-45. Какие продукты образуются при термическом разложении кристаллических нитратов?

15-46. Какие нитраты называют селитрами?

15-47. Рассчитайте молярную концентрацию раствора азотной кислоты (плотность 1,4) с массовой долей HNO_3 65%.

15-48. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:



Напишите полные уравнения реакций.

15-49. Газы, полученные при термическом разложении 27,25 г смеси нитратов натрия и меди (II), пропустили через 115,2 мл воды. При этом 1,12 л газа (н. у.) не поглотилось. Определите массовые доли веществ в исходной смеси и массовую долю вещества в растворе, полученном после поглощения газов.

15-50. Газ, полученный при взаимодействии 9,52 г меди с 50 мл 81%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,45 г/мл), пропустили через 150 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Определите массовые доли (в %) образовавшихся в растворе веществ.

15-51. При прокаливании смеси нитратов железа (II) и ртути образовалась газовая смесь, которая на 10% тяжелее аргона. Во сколько раз уменьшилась масса твердой смеси после прокаливания?

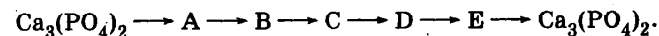
*15-52. При прокаливании смеси нитрата натрия с нитратом неизвестного металла (степень окисления +3, в ряду напряжений находится между Mg и Cu) образовалось 27,3 г твердого остатка и выделилось 34,72 л (н. у.) смеси газов. После пропускания газов через раствор гидроксида натрия образовалось две соли, а объем газов сократился до 7,84 л. Установите формулу нитрата неизвестного металла.

*15-53. Известно, что 50 мл раствора, содержащего нитрат магния и соляную кислоту, могут прореагировать с 34,5 мл 16,8%-ного раствора гидроксида калия (плотность раствора 1,16 г/мл), а прокаливание выпавшего при этом осадка дает 0,8 г твердого вещества. Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата магния и хлороводорода в исходном растворе, а также объем газа (при н. у.), который выделяется при внесении 0,8 г порошкообразной меди в 50 мл этого раствора.

15-54. Какой объем займут газы, образующиеся при взрыве нитрата калия массой 500 г в смеси с углеродом и серой, если при этом образуются сульфид калия, азот и оксид углерода (IV)?

15-55. Как из фосфора получить фосфорноватистую кислоту? Какова ее основность?

15-56. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой (вещества, закодированные буквами, не повторяются):



Все вещества содержат фосфор; в схеме три окислительно-восстановительные реакции подряд.

15-57. Твердое, белое, хорошо растворимое в воде соединение А представляет собой кислоту. При добавлении к водному раствору А оксида В образуется белое, нерастворимое в воде соединение С. При прокаливании при высокой температуре С в присутствии песка и угля образуется простое вещество, входящее в состав А. Что собой представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения реакций.

15-58. При гидролизе хлорида фосфора (V) образовалось 2,5 моль хлороводорода. Чему равна масса образовавшейся при этом ортофосфорной кислоты?

15-59. Какое количество вещества фосфорной кислоты прореагирует с 4%-ным раствором гидроксида натрия массой 250 г при условии, что образуется дигидрофосфат натрия?

15-60. При нагревании водного раствора метафосфорной кислоты HPO_3 образуется ортофосфорная кислота H_3PO_4 . Рассчитайте массовую долю, исходную концентрацию (в % по массе)¹ раствора метафосфорной кислоты, при нагревании которого можно получить 19,6%-ный раствор ортофосфорной кислоты.

15-61. Какой минимальный объем 28%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,17 г/мл) следует прибавить к фосфату кальция массой 50 г для его растворения?

15-62. Фосфор, количественно выделенный из 31,0 г фосфата кальция, окислен в атмосфере кислорода, полученный препарат растворен в 200 мл 1,5 М раствора гидроксида калия. Какие соли и в каких количествах (моль) содержатся в полученном растворе?

15-63. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{HPO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$;
- 3) $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{MgSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- 5) $\text{S} + \text{KNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{NO}$.

Напишите полные уравнения реакций.

15-64. При окислении фосфора 60%-ным раствором азотной кислоты (плотность 1,37 г/мл) получены оксид азота (II) и ортофосфорная кислота, на нейтрализацию которой потребовалось 25 мл

¹ В литературе наряду с термином *массовая доля* используется термин *процентная концентрация*.

25%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,28 г/мл), причем образовался дигидрофосфат натрия. Рассчитайте объем азотной кислоты, взятой для окисления фосфора, и объем выделившегося газа (при н. у.).

15-65. К 175 мл раствора гидрофосфата калия с концентрацией 0,125 моль/л добавили 0,595 г олеума, при этом массовые доли кислотных солей фосфорной кислоты в полученном растворе сравнялись. Вычислите массовую долю оксида серы (VI) в добавленном олеуме.

15-66. Имеется 6,3 г смеси серы и фосфора, которую обработали избытком концентрированной азотной кислоты при нагревании. При этом выделилось 24,64 л бурого газа (при н. у.). Полученные газы были пропущены через 949,4 г 6,5%-ного раствора гидроксида калия. Какие соли содержатся в полученном растворе и каковы их массовые доли? Определите массовые доли серы и фосфора в исходной смеси.

15-67. Составьте уравнение реакции HNO_2 с растворами карбоната натрия, йодида натрия и с хлорной водой.

15-68. Соли фосфорной кислоты являются ценными минеральными удобрениями. Наиболее распространенные среди них: а) *фосфоритная мука*; б) *суперфосфат*; в) *двойной суперфосфат*; г) *преципитат*; д) *аммофос*. Напишите химические формулы этих соединений. Какое из них наиболее богато фосфором?

ГЛАВА 16

Подгруппа углерода и кремния

Главную подгруппу IV группы составляют углерод, кремний, германий, олово и свинец. Электронные конфигурации их внешнего слоя — ns^2np^2 , в соединениях они проявляют степени окисления от -4 до +4.

Среди элементов подгруппы *углерод играет особую роль* по двум причинам. Во-первых, углерод является важнейшей составной частью тканей всех растений и животных. В живых организмах его содержание колеблется от 1 до 25% от живого веса и до 45% от сухой массы растений. Во-вторых, атомы углерода обладают уникальной способностью соединяться между собой в длинные цепи, в том числе циклические, образуя громадное число органических соединений. К последним относятся белки, углеводы, жиры, витамины и другие важнейшие для жизни вещества. Органическим веществам посвящена третья часть книги (главы 21—33), в данной же главе рассматри-

ваются свойства образуемых углеродом простых веществ, его оксидов, карбидов, угольной кислоты и ее солей.

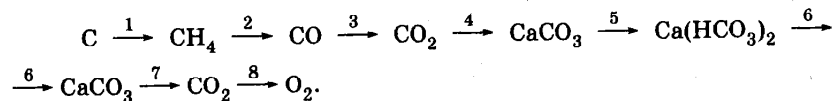
Кремний после кислорода — самый распространенный элемент в земной коре (27,6% по массе). В отличие от углерода кремний в свободном состоянии в природе не встречается, это — элемент множества минералов. Наиболее распространенными его соединениями являются оксид кремния (IV) (часто его называют кремнеземом, иногда — кварцем, песком) и соли кремниевых кислот, которые входят в состав таких, например, минералов, как слюда $KAl_3[Si_3O_{10}](OH, F)_2$ или асбест $(Mg, Fe)_6[Si_4O_{10}](OH)_6$. Кроме того, кремний не способен соединяться между собой в длинные цепи. Во всем же остальном кремний и его соединения очень похожи на неорганические соединения углерода, поскольку оба элемента принадлежат к типичным неметаллам.

Несмотря на то что германий Ge, олово Sn и свинец Pb — полные электронные аналоги углерода и кремния, их химические и физические свойства существенно различаются. Так, германий проявляет свойства полупроводников (промежуточные свойства металлов и неметаллов) и в этой связи находит широкое применение в технике, а олово и свинец — уже просто типичные металлы. Отсюда становится понятным, почему в современных учебниках главная подгруппа IV группы подразделяется на две самостоятельные — подгруппу углерода и подгруппу германия. Из названия главы следует, что в ней рассматриваются только углерод и кремний.

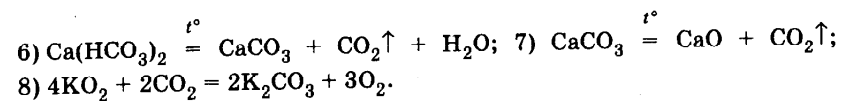
Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 14], [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 12], [Фримантл, т. 2, гл. 15.2], [Еремина, 1998, § 12], [Бабков, 1998, гл. 12].

§ 16.1. Типовые задачи с решениями

Задача 16-1. Напишите уравнения химических реакций, в результате которых возможно осуществить следующие превращения:

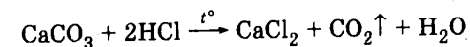
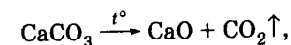


Решение. 1) $C + 2H_2 \xrightarrow{t, Ni} CH_4$; 2) $CH_4 + H_2O_{(r)} \rightleftharpoons CO + 3H_2$ (конверсия метана с водяным паром); 3) $2CO + O_2 = 2CO_2$; 4) $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$; 5) $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$;



Задача 16-2. Рассчитайте, сколько кубических метров CO_2 (при н. у.) можно получить из 1,5 т известняка, содержащего 90% $CaCO_3$.

Решение. В 1,5 т известняка содержится $1,5 \cdot 0,9 = 1,35 \cdot 10^3$ кг $CaCO_3$, что составляет $1,35 \cdot 10^3 / 100 = 13,5$ кмоль. При прокаливании карбоната кальция или при действии на него соляной кислотой

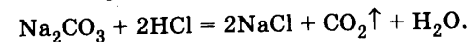
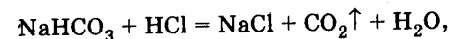
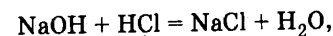


можно получить также 13,5 кмоль CO_2 объемом $13,5 \cdot 22,4 = 302,4$ м³.

О т в е т. 302,4 м³ CO_2 .

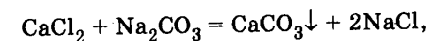
Задача 16-3. В одной из трех склянок имеется раствор гидроксида натрия, в другой — гидрокарбоната натрия, в третьей — карбоната натрия. Как распознать содержимое каждой склянки? Приведите уравнения реакций.

Решение. Склянка с гидроксидом натрия — единственная, где не выделяется газ при добавлении соляной кислоты:



(Выделение CO_2 при действии сильных кислот — качественная реакция на карбонаты и гидрокарбонаты.)

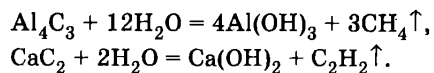
Карбонат натрия можно отличить от гидрокарбоната по реакции с раствором хлорида кальция:



Задача 16-4. При полном гидролизе смеси карбидов кальция и алюминия образуется смесь газов, которая в 1,6 раза легче кислорода. Определите массовые доли карбидов в исходной смеси.

2. Неорганическая химия

Решение. В результате гидролиза образуются метан и ацетилен:



Пусть в исходной смеси содержалось x моль Al_4C_3 и y моль CaC_2 , тогда в газовой смеси содержится $3x$ моль CH_4 и y моль C_2H_2 . Средняя молярная масса газовой смеси равна:

$$M_{\text{cp}} = M(\text{O}_2)/1,6 = 20 = (3x \cdot 16 + y \cdot 26)/(3x + y),$$

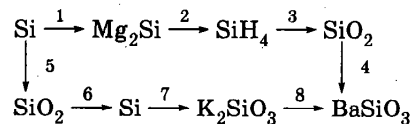
откуда $y = 2x$.

Массовые доли карбидов в исходной смеси равны:

$$\begin{aligned} \omega(\text{Al}_4\text{C}_3) &= 144x/(144x + 64y) \cdot 100\% = 52,94\%, \\ \omega(\text{CaC}_2) &= 64y/(144x + 64y) \cdot 100\% = 47,06\%. \end{aligned}$$

Ответ. 52,94% Al_4C_3 , 47,06% CaC_2 .

Задача 16-5. Напишите уравнения химических реакций, в результате которых возможно осуществить следующие превращения:



Решение: 1) $2\text{Mg} + \text{Si} = \text{Mg}_2\text{Si}$;

2) $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4\uparrow$;

3) $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

4) $\text{BaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{BaSiO}_3$;

5) $\text{Si} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SiO}_2$;

6) $2\text{Mg} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{MgO} + \text{Si}$;

7) $\text{Si} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$;

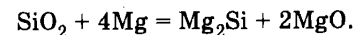
8) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3 = \text{BaSiO}_3\downarrow + 2\text{KCl}$.

Задача 16-6. При взаимодействии сложного вещества А с избытком магния при нагревании образуются два вещества, одно из которых — В — под действием соляной кислоты выделяет ядовитый газ С. При сжигании газа С образуются исходное вещество А и вода.

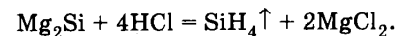
Глава 16. Подгруппа углерода и кремния

Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения перечисленных химических реакций.

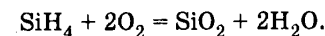
Решение. Вещество А — оксид кремния SiO_2 . При взаимодействии SiO_2 с магнием сначала образуется кремний, который реагирует с избытком магния и образует силицид кремния Mg_2Si (вещество В):



Силицид магния легко гидролизуеться с образованием ядовитого газа силана SiH_4 (вещество С):

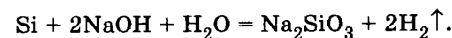


При сгорании силана образуются исходное вещество SiO_2 и вода:



Задача 16-7. Смесь кремния и угля массой 5,0 г обработали избытком концентрированного раствора щелочи при нагревании. В результате реакции выделилось 2,8 л водорода (н. у.). Вычислите массовую долю углерода в этой смеси.

Решение. С раствором щелочи реагирует только кремний:



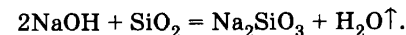
$v(\text{H}_2) = 2,8/22,4 = 0,125$ моль, $v(\text{Si}) = 0,125/2 = 0,0625$ моль, $m(\text{Si}) = 0,0625 \cdot 28 = 1,75$ г.

$m(\text{C}) = 5,0 - 1,75 = 3,25$ г. Массовая доля углерода равна: $\omega(\text{C}) = 3,25/5,0 = 0,65$, или 65%.

Ответ. 65% С.

Задача 16-8. При сплавлении гидроксида натрия и оксида кремния (IV) выделилось 4,5 л водяных паров (измерено при 100 °С и 101 кПа). Какое количество вещества силиката натрия при этом образовалось?

Решение. При сплавлении происходит реакция:



Количество вещества выделившейся воды равно: $v(\text{H}_2\text{O}) = PV/RT = 101 \cdot 4,5/(8,31 \cdot 373) = 0,147$ моль. Количество образовавшегося Na_2SiO_3 также равно 0,147 моль.

Ответ. 0,147 моль Na_2SiO_3 .

§ 16.2. Задачи и упражнения

16-1. Приведите уравнения радиоактивного распада, на которых основан метод определения возраста предметов органического происхождения.

16-2. Каковы валентности и степени окисления углерода в его соединениях?

16-3. Назовите все аллотропные модификации углерода и обоснуйте различие в их физических и химических свойствах.

16-4. В вашем распоряжении оказались графит и фуллерен. Каким образом можно различить эти аллотропы?

16-5. Перечислите основные области применения алмаза, графита, фуллеренов.

16-6. Медные троллейбусные провода нового троллейбуса при его первом выходе на линию были красно-оранжевого цвета. Объясните, почему через несколько дней после начала эксплуатации троллейбусные провода приобрели черный цвет.

16-7. Назовите аллотропные модификации кремния. Какая из них химически более активна и почему?

*16-8. Расстояние между атомами углерода в алмазе и атомами кремния в кристаллическом кремнии равны 0,153 и 0,233 нм соответственно. Рассчитайте плотность кремния, если плотность алмаза равна 3,5 г/см³.

16-9. Назовите и обоснуйте основную область использования кристаллического кремния.

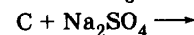
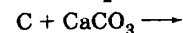
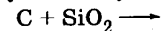
16-10. Во сколько раз в земной коре атомов кислорода больше, чем атомов кремния? Массовые доли кислорода и кремния в земной коре соответственно равны 0,472 и 0,276.

16-11. Приведите по два уравнения реакций, в которых углерод и кремний выступают: а) в качестве восстановителей; б) в качестве окислителей.

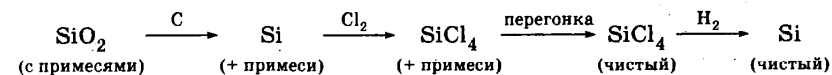
16-12. При взаимодействии углерода с концентрированной серной кислотой выделилось 13,44 л газов (н. у.). Рассчитайте массу углерода, вступившего в реакцию.

16-13. Почему для полного растворения кремния недостаточно азотной кислоты и приходится использовать смесь концентрированных азотной и плавиковой кислот в молярном соотношении 1 : 3?

16-14. Завершите уравнения реакций, расставьте коэффициенты и укажите условия протекания процессов:



16-15. Напишите уравнения реакций и укажите условия, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



*16-16. Для транзисторов и других элементов электронной техники используют кремний высокой чистоты. Получение кремния высокой чистоты проводят обычно по схеме, рассмотренной в задаче 16-15. Рассчитайте, какое количество вещества высокочистого кремния можно получить из 100 кг кремнезема, содержащего 10% примесей.

16-17. Образец стали массой 5 г при сжигании в токе кислорода дал углекислый газ массой 0,1 г. Какова массовая доля углерода в стали?

16-18. При сжигании антрацита массой 6 кг образовалось 10,6 м³ углекислого газа (н. у.). Рассчитайте массовую долю углерода в антраците.

16-19. Что происходит, когда над раскаленным углем пропускают водяные пары? Как называется получающийся при этом продукт и для каких целей он используется? Напишите уравнения соответствующих реакций.

16-20. Смесь оксида углерода (II) и паров воды, содержащая 50% CO и 50% H₂O (по объему), пропущена при высокой температуре над железным катализатором. Константа равновесия «реакции сдвига» $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ при температуре проведения процесса оказалась равной 0,5. Рассчитайте выход продуктов и состав (в % по объему) равновесной газовой смеси.

16-21. Почему оксид углерода (II) только формально можно считать ангидридом муравьиной кислоты?

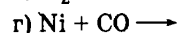
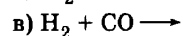
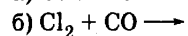
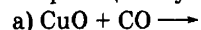
16-22. Приведите не менее трех уравнений химических реакций, иллюстрирующих применение CO в промышленных масштабах.

16-23. Для каких целей используют карбонилы металлов?

16-24. Приведите не менее трех названий, используемых для оксида углерода CO_2 .

16-25. Как очистить CO от примесей H_2O и CO_2 ? Напишите уравнения реакций.

16-26. Напишите полные уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием оксида углерода (II):



Укажите условия протекания реакций, а также в каком качестве выступает CO в каждой из реакций — окислителя или восстановителя.

16-27. Почему твердый оксид углерода (IV) получил название «сухой лед»?

16-28. Почему pH дождевой воды всегда меньше 7?

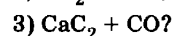
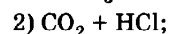
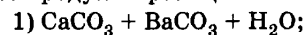
16-29. В одной из пробирок имеется раствор гидроксида натрия, в другой — гидрокарбоната натрия, в третьей — карбоната натрия. Как распознать содержимое каждой пробирки? Приведите уравнения реакций.

16-30. Тонкий порошок гидрокарбоната натрия применяется для сухого огнетушения. Какое превращение происходит с содой при нагревании и как это связано с противопожарным действием?

16-31. В раствор гидроксида кальция опущены электроды, соединенные с источником тока. В цепь включена лампочка. Приведите график зависимости накала лампочки от объема CO_2 , пропускаемого через раствор.

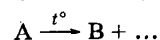
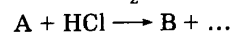
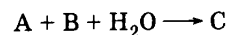
16-32. Приведите пример растворимой в воде соли, при действии на которую как кислоты, так и щелочи (при нагревании) выделяется газ. Напишите уравнения реакций.

16-33. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (укажите все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

16-34. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:



Напишите полные уравнения реакций.

16-35. При действии гидроксида кальция на раствор соли А образуется осадок В, а при действии хлорида кальция на раствор соли А ничего не происходит. Сильные кислоты растворяют вещество А с выделением газа С, не обесцвечивающего раствор перманганата калия. Что из себя представляют вещества А, В и С? Напишите уравнения всех реакций, из которых идет речь в задании.

16-36. Один из технических способов получения соды заключается в действии воды и углекислого газа на алюминат натрия. Составьте уравнение реакции.

16-37. Как получают соду по аммиачному способу Сольве? Можно ли аналогичным способом получить поташ? Ответ обоснуйте.

16-38. После пропускания 1 м^3 воздуха (н. у.) через раствор гидроксида бария образовалось $2,64 \text{ г}$ осадка. Вычислите объемную долю углекислого газа в воздухе.

16-39. Через известковую воду пропущен 1 л (н. у.) смеси оксида углерода (II) и оксида углерода (IV). Выпавший при этом осадок был отфильтрован и высушен, масса его оказалась равной $2,45 \text{ г}$. Установите содержание газов в исходной смеси (в % по объему).

16-40. Смешали равные объемы растворов сульфата натрия (концентрация $0,008 \text{ моль/л}$) и бромида бария (концентрация $0,01 \text{ моль/л}$). Определите молярную концентрацию (моль/л) веществ в новом растворе с учетом того, что произведение растворимости сульфата бария $\text{P}_{\text{BaSO}_4} = 8,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2/\text{л}^2$.

16-41. При кипячении водного раствора пищевой соды образуется водный раствор карбоната натрия. Рассчитайте, какова должна быть массовая доля гидрокарбоната натрия в исходном растворе, чтобы после кипячения получить $5,83\%$ -ный раствор карбоната натрия. Потерями воды при кипячении пренебречь.

16-42. После прокаливания смеси карбонатов магния и кальция масса выделившегося газа оказалась равна массе твердого остатка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси. Какой объем углекислого газа (н. у.) может быть поглощен 10 г этой смеси, находящейся в воде в виде суспензии?

*16-43. Для полного разложения некоторого количества карбоната магния потребовалось $5,1 \text{ кДж}$ теплоты. Полученный оксид уг-

лерода (IV) был поглощен 5,7%-ным раствором гидроксида бария массой 75 г. Рассчитайте массу образовавшейся при этом соли. Тепловой эффект реакции разложения карбоната магния составляет 102 кДж/моль.

*16-44. Для полного разложения некоторого количества карбоната кальция потребовалось 133,5 кДж теплоты. Полученный оксид кальция полностью прореагировал при прокаливании его с 27 г углерода без доступа воздуха. Рассчитайте массу образовавшегося при этом карбида. Тепловой эффект реакции разложения карбоната кальция составляет 178 кДж/моль.

*16-45. Образец смеси карбоната и гидрокарбоната аммония поместили в замкнутый сосуд, нагрели до 900 °С и при этой температуре измерили давление p_1 . Другой образец смеси той же массы обработали газообразным аммиаком, полученный продукт поместили в сосуд того же объема и также нагрели до 900 °С. Давление p_2 , измеренное в этом случае, оказалось в 1,2 раза больше, чем p_1 . Определите массовые доли солей в исходной смеси.

16-46. В виде каких соединений встречается оксид кремния (IV) в природе?

16-47. В чем заключается причина резкого различия в физических свойствах SiO_2 и CO_2 ?

16-48. Приведите уравнения реакций, которые лежат в основе получения различных стекол.

16-49. Обычным сырьем при варке стекла бывают сода, известняк и кремнезем. Рассчитайте необходимую массу сырья для производства 478 кг стекла, состав которого описывается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

*16-50. Стекло *хрусталь* имеет следующий состав (в % по массе): SiO_2 — 56,5; Al_2O_3 — 0,5; CaO — 1,0; PbO — 27,0; Na_2O — 6,0; K_2O — 10,0. Рассчитайте молярные соотношения оксида кремния и метасиликатов в хрустале.

16-51. Смесь оксида кремния (IV) и карбоната кальция сильно нагрели, масса выделившегося при этом газа оказалась в 1,818 раза меньше твердого остатка. Масса твердого остатка при промывании водой уменьшилась. Вычислите, во сколько раз в исходной смеси число атомов кислорода было больше числа атомов кремния.

16-52. Определите объем водорода (н. у.), выделившегося при обработке раствором гидроксида натрия смеси, полученной при сплавлении 6 г магния с 45 г оксида кремния (IV).

16-53. Какие соединения называют жидкими стеклами? На каких свойствах жидких стекол основано их практическое использование?

16-54. На чем основан принцип «схватывания» обычного и портландского цементов?

16-55. Приведите формулу летучего соединения кремния, имеющего минимальную плотность по воздуху. Докажите, что соединения кремния с меньшей относительной молекулярной массой нет.

16-56. В чем причина существенно большей реакционной способности силанов по сравнению с алканами? Приведите уравнения соответствующих химических реакций.

16-57. Приведите уравнение реакции получения карборунда.

16-58. Простое вещество А реагирует с водородом со взрывом, образуя газ В, водный раствор которого является слабой кислотой, растворяющей оксид кремния (IV) с выделением газа С. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

16-59. При обработке кислотой 9,92 г смеси карбидов кальция и алюминия выделилось 4,48 л (при н. у.) смеси газов. Определите массовые доли карбидов в смеси.

ГЛАВА 17

Свойства s-металлов и их соединений

s-Элементами называются элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы, а также гелий. Все они, кроме водорода и гелия, являются *металлами*. Металлы I группы называются *щелочными*, поскольку все они реагируют с водой, образуя щелочи. Металлы II группы, за исключением бериллия, принято называть *щелочноземельными*. Возникновение этого термина связано со старинным названием оксидов этих металлов — «щелочные земли». Франций, завершающий I группу, и радий, завершающий II группу, являются *радиоактивными* элементами. Единственный природный изотоп ^{223}Fr имеет период полураспада $\tau_{1/2} = 22$ мин, поэтому о его химических свойствах известно не так уж много.

Все s-металлы имеют по одному или два валентных электрона. Поскольку эти металлы имеют низкие значения потенциалов (энергий) ионизации (ПИ) и электроотрицательностей (ЭО) (табл. 17.1), они могут легко отдавать свои s-электроны, образуя ионы с устойчивыми электронными конфигурациями благородных газов.

Таблица 17.1

Некоторые свойства s-металлов

Элемент	Металлический радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	ρ , г/см ³	$t_{пл}'$, °С	$t_{кип}'$, °С
<i>Группа I</i>						
Li	0,152	5,32	1,0	0,53	181	1347
Na	0,190	5,14	0,9	0,97	98	883
K	0,227	4,34	0,8	0,86	64	774
Rb	0,248	4,18	0,8	1,53	39	688
Cs	0,265	3,89	0,8	1,87	28	678
<i>Группа II</i>						
Be	0,113	9,32	1,6	1,85	1278	2970
Mg	0,160	7,65	1,3	1,74	649	1090
Ca	0,197	6,11	1,0	1,55	839	1484
Sr	0,215	5,70	1,0	2,54	769	1384
Ba	0,217	5,21	0,9	3,59	729	1637

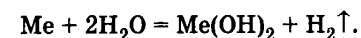
Все s-металлы при обычных условиях находятся в твердом состоянии, ни один из них не образует аллотропных модификаций. Металлы I группы очень мягкие и имеют небольшую плотность по сравнению с другими металлами. Литий, натрий и калий *легче воды* и плавают на ее поверхности, реагируя с ней. Металлы II группы тверже, чем металлы I группы. Они имеют сравнительно более высокую плотность, хотя она гораздо меньше, чем у переходных металлов (см. гл. 19).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 15], [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 13], [Фримантл, т. 2, гл. 13], [Еремина, 1998, § 9, 10], [Бабков, 1998, гл. 13].

§ 17.1. Типовые задачи с решениями

Задача 17-1. При взаимодействии 10,96 г металла с водой выделилось 1,792 л водорода. Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

Решение. Поскольку металл двухвалентен, его реакция с водой описывается уравнением:

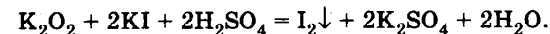


Согласно уравнению $\nu(Me) = \nu(H_2) = 1,792/22,4 = 0,08$ моль. Отсюда молярная масса металла равна $M(Me) = m/\nu = 10,96/0,08 = 137$ г/моль. Этот металл — барий.

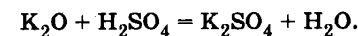
Ответ. Барий.

Задача 17-2. Как можно установить, что при горении металлического калия образуется не оксид, а пероксид?

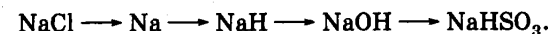
Решение. Пероксид калия, в отличие от оксида, — сильный окислитель. Он окисляет иодиды в кислой среде до иода:



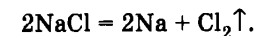
Оксид калия реагирует не с KI, а с H_2SO_4 :



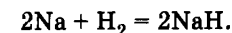
Задача 17-3. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



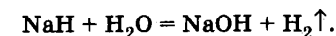
Решение. Натрий образуется при электролизе расплава хлорида натрия:



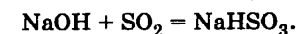
Натрий реагирует с водородом:



Гидрид натрия полностью гидролизует под действием воды:

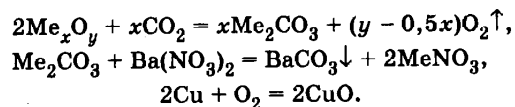


При пропускании избытка сернистого газа через раствор гидроксида натрия образуется гидросульфит натрия:



Задача 17-4. При действии избытка углекислого газа на 32,9 г неизвестного соединения металла с кислородом образовалось твердое вещество А и выделился газ В. Вещество А растворили в воде и добавили избыток раствора нитрата бария, при этом выпало 27,58 г осадка. Газ В пропустили через трубку с раскаленной медью, и масса трубки увеличилась на 6,72 г. Установите формулу исходного соединения.

Решение. Из условия задачи ясно, что после пропускания CO_2 над кислородным соединением металла образовался карбонат металла, причем щелочного (поскольку карбонаты только щелочных металлов достаточно хорошо растворимы в воде), и выделился кислород. Пусть формула исходного соединения — Me_xO_y . Уравнения реакций:



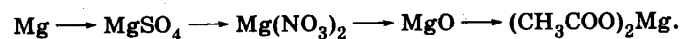
Увеличение массы трубки с нагретой медью равно массе прореагировавшего по последней реакции кислорода, поэтому: $v(\text{O}_2) = 6,72/32 = 0,21$ моль.

По второй реакции $v(\text{BaCO}_3) = 27,58/197 = 0,14$ моль = $v(\text{Me}_2\text{CO}_3)$, следовательно, $v(\text{Me}) = 2 \cdot v(\text{Me}_2\text{CO}_3) = 0,28$ моль. Отношение коэффициентов в уравнении реакции равно отношению количеств веществ (в молях), поэтому из первого уравнения следует, что $x/(y - 0,5x) = 0,14/0,21$, откуда получаем, что $x : y = 1 : 2$. Поэтому можно заключить, что простейшая формула кислородного соединения — MeO_2 .

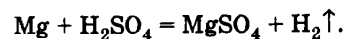
Поскольку $v(\text{MeO}_2) = v(\text{Me}) = 0,28$ моль, то молярная масса кислородного соединения равна: $M(\text{MeO}_2) = 39,2/0,28 = 117,5$ г/моль, а молярная масса металла: $M(\text{Me}) = 117,5 - 32 = 85,5$ г/моль. Этот металл — рубидий (Rb). Искомая формула — RbO_2 .

Ответ. RbO_2 .

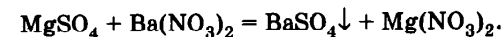
Задача 17-5. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



Решение. Магний растворяется в разбавленной серной кислоте:



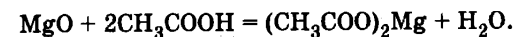
Сульфат магния вступает в обменную реакцию в водном растворе с нитратом бария:



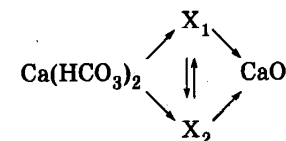
При сильном прокаливании нитрат магния разлагается:



Оксид магния — типичный основной оксид. Он растворяется в уксусной кислоте:

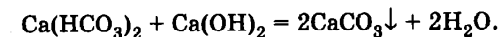


Задача 17-6. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (каждая стрелка обозначает одно уравнение реакции):

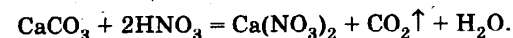


Определите неизвестные вещества.

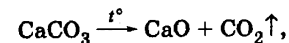
Решение. Оксид кальция может образоваться при разложении кислородсодержащих солей кальция, например карбоната и нитрата, поэтому X_1 — CaCO_3 , X_2 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Карбонат кальция образуется при нейтрализации гидрокарбоната кальция щелочью:



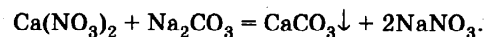
Нитрат кальция получается при действии азотной кислоты на карбонат и гидрокарбонат кальция:



Термическое разложение карбоната и нитрата кальция протекает по уравнениям:



Карбонат кальция нерастворим в воде, поэтому его можно получить из нитрата кальция по обменной реакции с растворимым карбонатом:

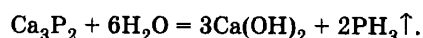
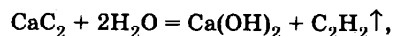
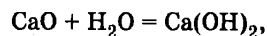


О т в е т. $X_1 - \text{CaCO}_3$, $X_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Задача 17-7. Смешали 1 моль оксида кальция, 2 моль карбида кальция и 3 моль фосфида кальция. Какой объем воды может вступить в реакцию с 16 г такой смеси? Сколько граммов гидроксида кальция при этом образуется?

Р е ш е н и е. Пусть в смеси содержится x моль CaO , тогда $\nu(\text{CaC}_2) = 2x$, $\nu(\text{Ca}_3\text{P}_2) = 3x$. Общая масса смеси равна $m = m(\text{CaO}) + m(\text{CaC}_2) + m(\text{Ca}_3\text{P}_2) = 56x + 64 \cdot 2x + 182 \cdot 3x = 730x = 16$ г, откуда $x = 0,0219$ моль.

При действии воды на смесь происходят реакции:



В первую реакцию вступает x моль воды, во вторую — $4x$ моль и в третью — $18x$ моль, всего $23x$ моль воды. В первой реакции образуется x моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$, во второй — $2x$ моль и в третьей — $9x$ моль, всего — $12x$ моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

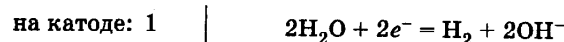
$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 23 \cdot 0,0219 = 0,504$ моль, $m(\text{H}_2\text{O}) = 0,504 \cdot 18 = 9,07$ г, $V(\text{H}_2\text{O}) = 9,1$ мл.

$\nu(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 12 \cdot 0,0219 = 0,263$ моль, $m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,263 \cdot 74 = 19,5$ г.

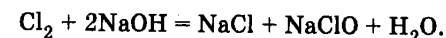
О т в е т. 9,1 мл H_2O ; 19,5 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Задача 17-8. Объясните, почему при практическом осуществлении электролиза раствора хлорида натрия объем водорода, выделяющегося на катоде, бывает несколько больше объема хлора, выделяющегося на аноде (объемы газов измеряют при одинаковых условиях).

Р е ш е н и е. При электролизе раствора хлорида натрия на электродах протекают следующие процессы:



В растворе в ходе электролиза появляются ионы OH^- . Если бы катодное и анодное пространства были строго изолированы друг от друга, то объем водорода, выделяющегося на катоде, был бы равен объему хлора, выделяющегося на аноде. На практике образующийся хлор частично может взаимодействовать со щелочью:



В результате объем получаемого водорода оказывается больше, чем объем хлора, выделяющегося из раствора (см. задачу 20-7).

§ 17.2. Задачи и упражнения

17-1. Объясните закономерности в изменении физических свойств металлов, представленных в табл. 17.1.

17-2. Назовите металл, который почти вдвое легче воды.

17-3. Кристаллическое строение металлов обуславливает их важнейшие свойства. Рентгеноструктурные исследования позволили установить три основных типа структур металлов: *гексагональная плотная упаковка (ГПУ), гранецентрированная кубическая упаковка (ГКУ) и объемно-центрированная кубическая упаковка (ОЦКУ)*. Какие типы упаковок имеют щелочные и щелочноземельные металлы?

17-4. Чем объясняется несистематичность в значениях плотностей, а также температур плавления и кипения у металлов II группы?

17-5. Объясните различную последовательность расположения щелочных металлов в ряду напряжений и в периодической системе.

17-6. Серебристо-белое легкое простое вещество А, обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует с водой при нагревании, при этом образуются два вещества — простое и сложное, В. Вещество В реагирует с кислотой С, образуя соль, раствор которой при добавлении хлорида бария дает белый осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

17-7. При взаимодействии 6,0 г металла с водой выделилось 3,36 л водорода (н. у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

17-8. При электролизе расплава 13,4 г некоторого вещества на *аноде* выделилось 1,12 л водорода. Определите неизвестное вещество.

17-9. При электролизе расплава 14,6 г некоторого вещества на *аноде* выделилось 1,12 л азота. Определите неизвестное вещество.

17-10. Важная область применения пероксидов и супероксидов щелочных металлов — регенерация кислорода в замкнутых помещениях. Так, на космических орбитальных станциях кислород регенерируют с помощью супероксида калия KO_2 . Считая, что каждый космонавт в течение суток выдыхает 1 кг углекислого газа, и зная, что на борту станции содержится 436 кг KO_2 , определите, в течение скольких суток будет обеспечена жизнедеятельность космического экипажа, состоящего из трех человек.

17-11. При действии избытка углекислого газа на 8,7 г неизвестного соединения металла с кислородом образовалось твердое вещество А и выделился газ В. Вещество А растворили в воде и добавили избыток раствора нитрата бария, при этом выпало 9,85 г осадка. Газ В пропустили через трубку с раскаленной медью, и масса трубки увеличилась на 4,00 г. Установите формулу исходного соединения.

17-12. Напишите уравнение реакции между оксидом элемента II группы и оксидом элемента 3-го периода.

17-13. Почему нельзя тушить горящий магнием углекислотным огнетушителем?

17-14. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



17-15. Имеется смесь кальция, оксида кальция и карбида кальция с молярным соотношением 1 : 3 : 4 (в порядке перечисления). Какой объем воды может вступить в химическое взаимодействие с 35 г такой смеси?

17-16. При обработке водой смеси гидрида и нитрида металла (со степенью окисления +2) с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по водороду 2,25. Установите, какой металл входил в состав соединений.

17-17. При обработке водой смеси гидрида и фосфида щелочного металла с равными массовыми долями образовалась газовая смесь с плотностью по гелию 2,2. Установите, какой металл входил в состав соединений.

17-18. При полном разложении нитрата щелочного металла масса образовавшихся газообразных продуктов составила 78,26% от исходной массы нитрата. Установите формулу нитрата.

17-19. При нагревании 6,2 г оксида щелочного металла в атмосфере оксида серы (IV) образовалось 12,6 г соли. Определите состав образовавшейся соли.

17-20. Для растворения 6 г оксида двухвалентного металла потребовалось 60 г 24,5%-ной серной кислоты. Установите формулу оксида.

17-21. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) нитратом магния и цезием;
- 2) хлоратом калия (бертолетовой солью) и оксидом фосфора (III);
- 3) магнием и серной кислотой;
- 4) ацетатом калия и гидроксидом натрия;
- 5) гидрокарбонатом калия и гидроксидом кальция.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают. Если реакции могут приводить к различным веществам, укажите, в чем состоит различие в условиях проведения этих процессов.

17-22. Какое количество вещества гидроксида кальция следует прибавить к 162 г 5%-ного раствора гидрокарбоната кальция для получения средней соли?

17-23. Рассчитайте количество вещества воды, в котором необходимо растворить 18,8 г оксида калия для получения 5,6%-ного раствора гидроксида калия.

17-24. Смешали 50,0 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 10,0% и 100 г гидрокарбоната натрия с массовой долей 5,0%. Рассчитайте массовые доли веществ в новом растворе.

17-25. Смесь оксида натрия и оксида калия общей массой 6 г растворили в 100 г 15%-ного раствора гидроксида калия. На нейтрализацию полученного раствора потребовалось 72,89 мл 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл). Рассчитайте массовые доли оксидов в исходной смеси.

17-26. Для растворения 1,056 г твердой смеси CaO и CaCO_3 с образованием хлорида требуется 10 мл 2,2 М раствора хлороводородной кислоты. Рассчитайте массовый состав (в %) исходной смеси.

17-27. Прокалили 31,1 г смеси карбоната и гидроксида кальция. Для полного поглощения газообразных (н. у.) продуктов прокалывания требуется минимально 90 г раствора гидроксида натрия. При этом гидроксид натрия прореагировал полностью и образовался 16,55%-ный раствор продукта реакции. Определите состав исходной смеси и раствора гидроксида натрия (в массовых долях).

17-28. При прокаливании смеси, содержащей равные числа молей сульфата, нитрата и карбоната неизвестного металла, масса смеси уменьшилась на 46,4 г. Определите формулы трех указанных солей и их массы в смеси, если смесь не содержит примесей, а содержание в ней металла составляет 30% по массе.

17-29. Смесь равных количеств гидроксида и карбоната металла, имеющего в этих соединениях степень окисления +2, прокалили. Масса твердого остатка оказалась меньше массы исходной смеси в 1,775 раза. К этому остатку добавили в 10 раз большую массу 5%-ного раствора серной кислоты. Рассчитайте массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

*17-30. Произведение растворимости CaSO_4 равно $6,1 \cdot 10^{-5}$. Укажите, будет ли выпадать осадок CaSO_4 в следующих случаях: а) при смешивании равных объемов 0,002 М раствора CaCl_2 и 0,002 М раствора Na_2SO_4 ; б) при смешивании равных объемов 0,04 М раствора CaCl_2 и 0,04 М раствора Na_2SO_4 .

17-31. Как проще всего можно различить соединения калия и натрия?

17-32. Молярное соотношение карбоната кальция, гидрокарбоната кальция и нитрата кальция в смеси массой 100 г равно 1 : 2 : 3 (в порядке перечисления). Какой объем при 1200 °С и нормальном давлении займут газообразные продукты разложения этой смеси?

17-33. Через электролизер, содержащий 500 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 4,6% (плотность 1,05 г/мл), пропустили электрический ток. Спустя несколько часов концентрация раствора гидроксида натрия в электролизере достигла массовой доли NaOH 10%. Определите объем газов (н. у.), выделившихся на электродах.

*17-34. Для полного разложения некоторого количества гашеной извести потребовалось 81 кДж теплоты. Полученная негашеная известь была растворена в 147 г 10%-ного раствора фосфорной кислоты. Рассчитайте массовую долю образовавшейся при этом соли. Тепловой эффект реакции разложения гашеной извести составляет 108 кДж/моль.

17-35. Определите состав смеси хлоридов натрия и калия (в г), если известно, что при нагревании 4,15 г этой смеси с избытком концентрированной серной кислоты было получено газообразное вещество, при растворении которого в 22,8 мл воды получили кислый раствор. Чему равна массовая доля вещества в этом растворе, если при действии на раствор избытка цинковой пыли выделилось 0,672 л газа (н. у.)?

17-36. Какого состава образуются соли и каковы их массовые доли в растворе, полученном при поглощении 24,6 л хлора (измеренного при температуре 27 °С и давлении 100 кПа) 326,53 мл 20%-ного горячего раствора гидроксида натрия (плотность 1,225 г/мл)?

17-37. Смесь хлората и нитрата калия массой 6,49 г с каталитической добавкой оксида марганца (IV) нагрели до полного прекращения выделения газа. Этот газ пропустили через трубку с нагретой медью. Образовавшееся вещество обработали 53,1 мл 19,6%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,13 г/мл). Для нейтрализации оставшейся кислоты потребовалось 25 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,6 моль/л. Вычислите массовые доли солей в смеси и объем газа (н. у.), выделившегося при нагревании.

17-38. Газ, выделившийся при нагревании 2,88 г смеси хлорида натрия и дигидрата хлорида меди (II) с избытком концентрированной серной кислоты, поглощен 17,7 мл 12%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,13 г/мл). Образовавшийся раствор может быть полностью нейтрализован 15 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,67 моль/л. Вычислите массовые доли солей в исходной смеси и объем выделившегося газа (н. у.).

17-39. Для анализа сплава бария с магнием навеску этого сплава растворили в разбавленной соляной кислоте, а к полученному раствору добавили избыток раствора сульфата натрия. Масса выпавшего осадка оказалась равной массе исходного сплава. Определите массовую долю магния в сплаве.

*17-40. Смесь гидридов лития и натрия прореагировала с водой объемом 193 мл. Масса полученного после этого раствора оказалась на 1 г меньше суммы масс исходных веществ, а массовая доля щелочей в растворе составила 8%. Определите количества веществ исходных гидридов.

*17-41. Определите формулу кристаллогидрата сульфата магния, если известны масса тигля, в котором прокаливается кристаллогидрат (17,3 г), масса тигля с загруженным для прокалывания кристаллогидратом (20,72 г) и масса тигля с веществом, оставшимся в нем после прокалывания (19,05 г).

17-42. После полного обезвоживания 2,11 г смеси глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ее масса уменьшилась до 0,85 г. Определите массовый состав (в % по массе) исходной смеси кристаллогидратов.

17-43. Натрий массой 5,75 г добавили к 96%-ному водному раствору этанола объемом 112,5 мл (плотность 0,8 г/мл). Определите массовые доли веществ в растворе по окончании реакции.

*17-44. Одними из важнейших *металлорганических* соединений оказались *магнийорганические* соединения типа $R-Mg-X$, называемые *реактивами Гриньяра*. Вычислите массу реактива Гриньяра, которая может быть получена из 109 г бромиды этана, если реакция прошла с выходом 75,2%.

17-45. Вычислите массу натрия, необходимую для получения 33,6 л бутана (н. у.) по реакции Вюрца.

17-46. Какова биологическая роль соединений щелочных и щелочноземельных металлов?

ГЛАВА 18

Главная подгруппа III группы

Алюминий — основной представитель *металлов* главной подгруппы III группы периодической системы. Свойства его аналогов — *галлия, индия и таллия* — напоминают свойства алюминия, поскольку все эти элементы имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня ns^2np^1 и могут проявлять степень окисления +1 или +3 (табл. 18.1).

Таблица 18.1

Электронное строение элементов главной подгруппы III группы

Атомный номер	Название и символ	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Степени окисления
5	Бор В	$[He]2s^22p^1$	0,083	8,3	2,0	+3
13	Алюминий Al	$[Ne]3s^23p^1$	0,143	6,0	1,5	+1, +3
31	Галлий Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	0,122	6,0	1,6	+1, +3
49	Индий In	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	0,163	5,8	1,7	+1, +3
81	Таллий Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	0,170	6,1	1,8	+1, +3

С увеличением порядкового номера металлический характер элементов усиливается.

Бор — *неметалл*, значительно отличающийся по свойствам от остальных элементов (высокие значения потенциала ионизации (ПИ), энергии связи, $t_{пл}$ и $t_{кип}$ — см. табл. 18.1 и 18.2) и больше похожий на кремний (см. ниже замечание о *диагональных соотношениях* между элементами!). Остальные элементы — легкоплавкие металлы, In и Tl — чрезвычайно мягкие.

Таблица 18.2

Физические свойства элементов главной подгруппы III группы

Элемент	Энергия связи, эВ	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
B	5,83	2,34	2300	3658
Al	3,38	2,70	660	2467
Ga	2,87	5,91	29,8	2227
In	2,52	7,30	156	2080
Tl	1,89	11,85	304	1457

Все элементы группы трехвалентны, но с увеличением порядкового номера более характерной становится валентность I.

Ранее мы уже отмечали (см. гл. 3), что электроотрицательность элементов обычно увеличивается при перемещении вправо вдоль периода, но уменьшается при перемещении вниз по группе. В результате этого наиболее реакционноспособные *металлы сосредоточены в нижнем левом углу* периодической таблицы, а наиболее реакционноспособные *неметаллы* — в *верхнем правом углу*. Эта закономерность достаточно подробно обсуждается в школьной учебной литературе и поэтому хорошо известна заинтересованному читателю. К сожалению, очень редко обращается внимание на другую, казалось бы частную, но также очень важную закономерность — существование так называемых *диагональных соотношений* в периодической таблице. Каждое *диагональное соотношение связывает между собой пару элементов, находящихся в соседних группах, но обладающих сходными химическими и физическими свойствами*. Классически-

ми примерами таких пар называют литий и магний, бериллий и алюминий, бор и кремний:

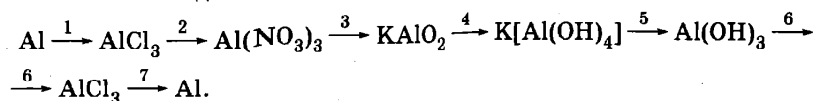
	Группа		
	I	II	III
2-й период	Li	Be	B
3-й период		Mg	Al
			Si

Вхождение алюминия и бора в диагональные пары — еще одно обстоятельство, оправдывающее рассмотрение в данной главе свойств только этих двух элементов подгруппы: алюминия, как типичного представителя *p*-металлов, и *p*-неметалла бора, проявляющего аномальные свойства по сравнению со всеми другими элементами подгруппы.

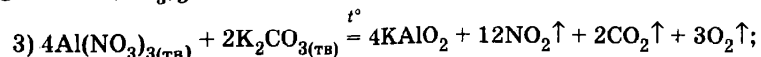
Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 16], [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 14], [Фримантл, т. 2, гл. 11, с. 29; гл. 15.1], [Бабков, 1998, гл. 13.2], [Еремина, 1998, § 11].

§ 18.1. Типовые задачи с решениями

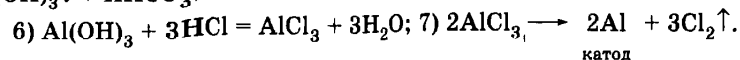
Задача 18-1. Написать уравнения реакций превращения алюминия и его соединений и указать условия их протекания:



Решение. 1) $2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AlCl}_3$; 2) $\text{AlCl}_3 + 3\text{AgNO}_3 = 3\text{AgCl}\downarrow + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$;



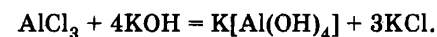
4) $\text{KAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$; 5) $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{KHCO}_3$;



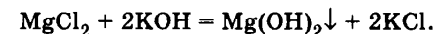
Задача 18-2. В одной пробирке находится раствор хлорида магния, в другой — хлорида алюминия. С помощью какого одного реактива можно установить, в каких пробирках находятся эти соли?

Решение. Алюминий отличается от магния тем, что его гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ амфотерен и растворяется в щелочах. Поэтому

при приливании избытка раствора щелочи к раствору AlCl_3 образуется прозрачный раствор:

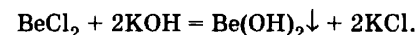


Гидроксид магния в щелочах нерастворим, поэтому при приливании раствора щелочи к раствору хлорида магния выпадает осадок:



Задача 18-3. В одной пробирке находится водный раствор хлорида бериллия, в другой — бромид бора (III). С помощью какого одного реактива можно различить эти растворы?

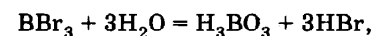
Решение. Так же как и в предыдущей задаче таким реактивом может быть щелочь, но по нескольку отличающимся причинам. Водный раствор хлорида бериллия действительно содержит ионы Be^{2+} и Cl^- , образовавшиеся в результате диссоциации растворившейся соли BeCl_2 . Поэтому при добавлении по каплям раствора щелочи к раствору BeCl_2 сначала образуется осадок гидроксида бериллия (бериллий — не щелочноземельный металл и гидроксид бериллия — не щелочь!):



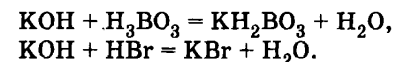
При дальнейшем прибавлении щелочи этот осадок растворится, поскольку гидроксид бериллия, так же как гидроксид алюминия, амфотерен (см. замечание о диагональных соотношениях выше во введении!):



Водный же раствор BBr_3 на самом деле изначально не содержит брома бора, поскольку он полностью гидролизуеться, образуя ортоборную (борную) кислоту H_3BO_3 :



поэтому при добавлении в эту пробирку щелочи не наблюдается никаких видимых изменений:



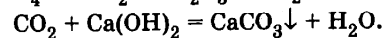
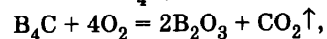
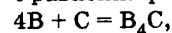
Задача 18-4. Взаимодействие простых веществ А и В при высоких температурах приводит к образованию тугоплавкого соединения С, используемого в качестве абразивного материала. При сгорании одного моля С массой 56 г в атмосфере кислорода образуется два мо-

2. Неорганическая химия

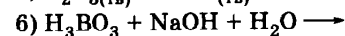
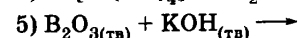
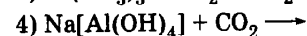
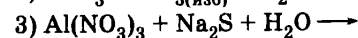
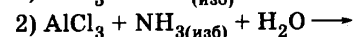
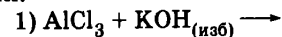
ля твердого кислотного оксида Д и 1 моль газообразного кислотного оксида Е, который вызывает помутнение известковой воды. Приведите формулы веществ А — Е и напишите уравнения реакций.

Решение. А — бор В, В — углерод С, С — карбид бора B_4C , Д — ангидрид борной кислоты B_2O_3 , Е — CO_2 .

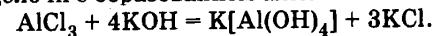
Уравнения реакций:



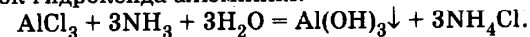
Задача 18-5. Составьте полные уравнения следующих реакций:



Решение. 1) При действии щелочи на соли алюминия выпадает осадок гидроксида алюминия, который растворяется в избытке щелочи с образованием алюмината:

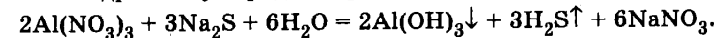


2) При действии раствора аммиака на соли алюминия выпадает осадок гидроксида алюминия:

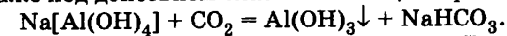


В отличие от щелочей раствор аммиака не растворяет гидроксид алюминия. Именно поэтому аммиак используют для полного осаждения алюминия из водных растворов его солей.

3) Сульфид натрия усиливает гидролиз хлорида алюминия и доводит его до конца, до $Al(OH)_3$. В свою очередь, хлорид алюминия усиливает гидролиз сульфида натрия и доводит его до конца, до H_2S :

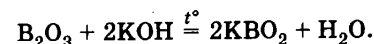


4) Алюминат натрия образован очень слабой кислотой — гидроксидом алюминия, поэтому он легко разрушается в водном растворе даже под действием слабых кислот, например угольной:

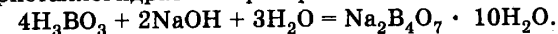


5) B_2O_3 — ангидрид метаборной (HBO_2), ортоборной (H_3BO_3) и тетраборной ($H_2B_4O_7$) кислот. При его сплавлении со щелочами образуются метабораты:

Глава 18. Главная подгруппа III группы

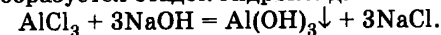


6) При обработке H_3BO_3 избытком раствора щелочи образуются кристаллогидраты тетрабората:



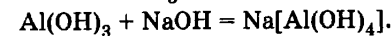
Задача 18-6. К 25 г 8% -ного раствора хлорида алюминия прилили 25 г 8% -ного раствора гидроксида натрия. Образовавшийся осадок отфильтровали и прокалили. Определите его массу и состав.

Решение. При действии щелочей на растворы солей алюминия образуется осадок гидроксида алюминия:

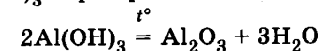


Проведем расчет по этому уравнению. Количество вещества $\nu(AlCl_3) = 25 \cdot 0,08/133,5 = 0,015$, $\nu(NaOH) = 25 \cdot 0,08/40 = 0,05$.

$AlCl_3$ находится в недостатке. В результате данной реакции расходуются $0,015 \cdot 3 = 0,045$ моль $NaOH$ и образуется 0,015 моль $Al(OH)_3$. Избыток $NaOH$ в количестве $0,05 - 0,045 = 0,005$ моль растворяет 0,005 моль $Al(OH)_3$ по уравнению:



Таким образом, в осадке остается $0,015 - 0,005 = 0,01$ моль $Al(OH)_3$. При прокаливании этого осадка в результате реакции



образуется $0,01 \cdot 2 = 0,005$ моль Al_2O_3 массой $0,005 \cdot 102 = 0,51$ г.

О т в е т. 0,51 г Al_2O_3 .

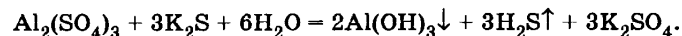
Задача 18-7. Какую массу квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ необходимо добавить к 500 г 6% -ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Найдите объем газа (при н. у.), который выделится при действии на полученный раствор избытка сульфида калия.

Решение. Масса исходного раствора — 500 г, в нем содержится 30 г K_2SO_4 ($M = 174$). Добавим к раствору x моль квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M = 474$) (в них содержится $x/2$ моль K_2SO_4): $m(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 474x$, $m(K_2SO_4) = 30 + 174x/2 = 30 + 87x$, $m(p-pa) = 500 + 474x$. По условию массовая доля K_2SO_4 в конечном растворе равна 12%, т. е.

$$(30 + 87x)/(500 + 474x) = 0,12,$$

откуда $x = 1,00$. Масса добавленных квасцов равна $m(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 474 \cdot 1,00 = 474$ г.

В образовавшемся растворе содержится $x/2 = 0,500$ моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, который реагирует с избытком K_2S по уравнению:

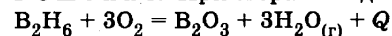


По этому уравнению $v(\text{H}_2\text{S}) = 3 \cdot v(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 3 \cdot 0,500 = 1,500$ моль. $V(\text{H}_2\text{S}) = 1,500 \cdot 22,4 = 33,6$ л.

О т в е т. 474 г; 33,6 л H_2S .

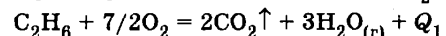
Задача 18-8. Теплота сгорания диборана B_2H_6 ($Q = 2040$ кДж/моль) значительно превышает теплоты сгорания большинства органических соединений, поэтому диборан используется как один из компонентов эффективного ракетного топлива. Рассчитайте, во сколько раз отличаются массы сгоревших диборана и этана C_2H_6 , выделивших при сгорании одинаковое количество теплоты, равное 5100 кДж. Теплота сгорания этана составляет 1425 кДж/моль.

Р е ш е н и е. При сгорании одного моля B_2H_6



выделяется $Q = 2400$ кДж теплоты. Следовательно, для того чтобы выделилось 5100 кДж, необходимо сжечь $5100/2040 = 2,5$ моль B_2H_6 (т. е. $2,5 \cdot 28 = 70$ г).

При сгорании одного моля этана C_2H_6



выделяется $Q_1 = 1425$ кДж теплоты. Для того чтобы выделилось 5100 кДж, необходимо сжечь $5100/1425 = 3,58$ моль C_2H_6 (т. е. $3,58 \cdot 30 = 107,4$ г).

О т в е т. $m(\text{C}_2\text{H}_6)/m(\text{B}_2\text{H}_6) = 107,4/70 = 1,53$ раза.

§ 18.2. Задачи и упражнения

18-1. Как изменяется кислотность гидроксидов $\text{R}(\text{OH})_3$ в ряду элементов В — Al — Ga — In — Tl?

18-2. Назовите три металла, существующих в жидком состоянии при температуре выше 30 °С.

18-3. Рассчитайте массовую долю бора в бурé $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

18-4. Перечислите сходные физические свойства бора и кремния.

18-5. Назовите простое вещество, занимающее по твердости второе место (после алмаза) среди всех веществ.

18-6. Назовите самый распространенный металл земной коры. Какое место занимает этот металл среди всех элементов, входящих в состав земной коры?

18-7. Природный бор состоит из двух стабильных изотопов: ^{10}B и ^{11}B . Относительная атомная масса бора равна 10,81. Определите мольную долю каждого изотопа бора.

18-8. Сколько стабильных изотопов имеет элемент алюминий?

18-9. С какими кислотами алюминий взаимодействует с выделением водорода и с какими — без выделения водорода? Напишите соответствующие уравнения реакций.

18-10. Может ли взаимодействовать алюминий с: а) холодными и б) горячими концентрированными растворами HNO_3 и H_2SO_4 ?

18-11. Может ли реагировать с кислотами бор? Приведите соответствующие уравнения реакций.

18-12. Почему алюминий растворяется в концентрированных растворах Na_2CO_3 и NH_4Cl ? Приведите соответствующие уравнения реакций.

18-13. Какие физические свойства нитрида бора определяют возможность его использования как огнеупорного материала?

18-14. Чем объясняется сходство структур и физических свойств нитрида бора с аллотропными модификациями углерода?

18-15. Вычислите объем газа (н. у.), который выделится при взаимодействии алюминия массой 2,7 г с 40%-ным раствором гидроксида калия массой 50 г.

18-16. В результате реакции алюмотермии с оксидом железа (II, III) образовался 1 моль железа. Чему равна масса образовавшегося при этом соединения оксида алюминия?

18-17. Какое количество вещества бора можно получить из 38,2 кг буры?

18-18. Серебристо-белое легкое простое вещество А, обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует при нагревании с другим простым веществом В. Образующееся твердое вещество растворяется в кислотах с выделением газа С, при пропускании которого через раствор сернистой кислоты выпадает осадок вещества В. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

*18-19. Простое аморфное вещество А темно-коричневого цвета реагирует при высокой температуре с другим простым веществом В желтого цвета. Образующееся твердое стеклообразное вещество С полностью разлагается водой с образованием кислот D и E. Приведите формулы веществ А — E и напишите уравнения реакций.

*18-20. Простое кристаллическое вещество А серо-черного цвета реагирует с газообразным простым веществом В. Образующееся тугоплавкое вещество С разлагается горячими растворами щелочей с об-

разованием соли D и аммиака. Приведите формулы веществ A — D и напишите уравнения реакций.

18-21. Почему алюминий в промышленности получают электролизом расплава не чистого оксида алюминия, а его раствора в расплаве криолита? Напишите формулу криолита.

18-22. Электролиз расплава Al_2O_3 проводили при пропускании постоянного тока силой 96 500 А. Рассчитайте, в течение какого времени должен длиться процесс для получения 777,6 кг алюминия.

18-23. В чем преимущества алюминия перед сталью? Укажите не менее пяти примеров применения алюминия.

18-24. Назовите самый известный сплав алюминия и примерный процентный состав элементов, входящих в сплав.

18-25. Рассчитайте приблизительное значение радиуса атома алюминия, зная, что плотность алюминия $2,7 \text{ г/см}^3$.

18-26. Какие последовательные изменения претерпевает борная кислота H_3BO_3 при нагревании? Напишите уравнения реакций.

18-27. Приведите уравнения диссоциации борной кислоты по первой, второй и третьей стадиям.

18-28. Смесь из порошка алюминия и карбоната натрия (масса смеси 35 г) сплавляют в открытом тигле в атмосфере кислорода. Определите массовые доли веществ в полученной смеси, если ее масса после сплавления стала равна 37,9 г.

18-29. Объясните, почему различный порядок прибавления реактивов (гидроксид калия и сульфат алюминия) по каплям приводит к разному характеру наблюдаемых изменений. Приведите уравнения реакций.

18-30. К 50 г 4% -ного раствора бромида алюминия прибавили 50 г 4% -ного раствора гидроксида натрия. Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

18-31. Если необходимо получить гидроксид алюминия, то как правильнее действовать: добавлять к раствору соли алюминия раствор аммиака или раствор гидроксида натрия?

18-32. Какую минимальную массу 50% -ного раствора гидроксида натрия нужно добавить к 6,84 г сульфата алюминия, чтобы первоначально выпавший осадок полностью растворился?

18-33. Массовая доля алюминия в его сплаве с медью составляет 70%. Какую массу сплава обработали концентрированным раствором гидроксида калия, если при этом выделилось 61 мл водорода (н. у.)?

*18-34. По данным электронографического эксперимента межъядерные расстояния в молекуле $AlCl_3$ равны: $r(Al-Cl) = 0,206 \text{ нм}$,

$r(Cl-Cl) = 0,357 \text{ нм}$. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома (см. задачи 3-4 и 3-5 § 3.1).

18-35. Смешали 400 г 20% -ного раствора NaOH и 222,5 г 30% -ного раствора $AlCl_3$. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

18-36. При растворении 0,39 г сплава магния с алюминием в 50 г 5% -ного раствора HCl выделилось 448 мл газа (н. у.). Рассчитайте исходный состав сплава и состав полученного раствора.

18-37. Для растворения 1,26 г сплава магния с алюминием использовано 35 мл 19,6% -ного раствора серной кислоты (плотность $1,14 \text{ г/мл}$). Избыток кислоты вступил в реакцию с 28,6 мл раствора гидрокарбоната калия с концентрацией 1,4 моль/л. Определите массовые доли металлов в сплаве и объем газа (при н. у.), выделившегося при растворении сплава.

18-38. При растворении 1,11 г смеси железных и алюминиевых опилок в 18,3% -ной соляной кислоте (плотность $1,09 \text{ г/мл}$) выделилось 0,672 л водорода (при н. у.). Найдите массовые доли металлов в смеси и определите объем соляной кислоты, израсходованной на растворение смеси.

*18-39. Для полного разложения некоторого количества гидроксида алюминия потребовалось 76 кДж теплоты. Полученный оксид алюминия растворен в 400 г 8% -ного раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю образовавшейся при этом соли. Тепловой эффект реакции разложения гидроксида алюминия составляет 95 кДж/моль.

*18-40. При полном сгорании некоторого количества диборана B_2H_6 выделилось 510 кДж теплоты. Полученный оксид бора (III) сплавляли с 42 г пищевой соды. Вычислите массу образовавшейся при этом соли. Тепловой эффект сгорания диборана составляет 2040 кДж/моль.

18-41. Имеются два газа — А и Б, молекулы которых трехатомны. При добавлении каждого из них к раствору алюмината калия выпадает осадок. Предложите возможные формулы А и Б, имея в виду, что молекулы каждого газа состоят из атомов только двух элементов. Как можно химическим путем различить А и Б?

18-42. 1 моль газообразного вещества А кислотного характера (плотность по гелию 17) реагирует с 1 моль газообразного вещества В основного характера (плотность по гелию 4,25), образуя 85 г твердого вещества С, хорошо растворимого в воде. Приведите формулы веществ А, В и С и напишите уравнение реакции.

18-43. Вычислите максимальную массу гидроксида бария, которая вступит в реакцию с 150 г 5%-ного раствора сульфата алюминия.

18-44. К 50 мл 0,2 М раствора нитрата алюминия (плотность 1,03 г/мл) добавили 6,84 г гидроксида бария. Вычислите массу раствора после окончания реакции.

18-45. Смесь кальция и алюминия массой 18,8 г прокалили без доступа воздуха с избытком порошка графита. Продукт реакции обработали разбавленной соляной кислотой, при этом выделилось 11,2 л газа (н. у.). Определите массовые доли металлов в смеси.

18-46. 13,8 г смеси, состоящей из кремния, алюминия и железа, обработали при нагревании избытком гидроксида натрия, при этом выделилось 11,2 л газа (в пересчете на н. у.). При действии на такую же массу смеси избытка соляной кислоты выделяется 8,96 л газа (н. у.). Определите массы компонентов смеси.

18-47. При обработке 31,5 г смеси алюминия с оксидом алюминия раствором гидроксида натрия с массовой долей NaOH 20% (плотность 1,2 г/мл) выделилось 20,16 л газа (н. у.). Определите состав смеси и объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на растворение смеси.

18-48. Через раствор, полученный смешением 160 мл 0,45 М раствора хлорида алюминия и 32 мл 9 М раствора гидроксида натрия, пропустили 11,2 л смеси бромоводорода с водородом, имеющей плотность 0,795 г/л (н. у.). Вычислите массу образовавшегося осадка.

*18-49. Какую массу ортоборной кислоты и какой объем 23%-ного раствора соды (плотность 1,25 г/мл) необходимо затратить для получения 1 кг буры?

18-50. Какой объем 3,5 М раствора КОН потребуется для полного растворения 32 г смеси гидроксидов бериллия и алюминия, если массовая доля кислорода в смеси гидроксидов составляет 65%?

*18-51. При обработке водой 11,6 г смеси фосфида алюминия и сульфида другого элемента III группы с равными массовыми долями образовался осадок массой 7,8 г и выделилось 5,43 л газовой смеси (н. у.) с плотностью по гелию 8,5. Установите, какой элемент входит в состав сульфида.

*18-52. При сжигании в атмосфере кислорода 23,6 г смеси фосфида и сульфида одного элемента III группы с равными массовыми долями образовался осадок массой 36,78 г и выделилось 6,72 л газа (н. у.) с плотностью по кислороду 2. Установите, какой элемент входит в состав соединений.

*18-53. Элементы А и В, расположенные в одном периоде периодической системы, образуют между собой соединение, содержащее 79,77% элемента В. При гидролизе этого соединения выделяется газ, обладающий кислотными свойствами и содержащий 2,74% водорода и 97,26% элемента В. Выведите молекулярную формулу соединения и напишите уравнение реакции его гидролиза.

18-54. Как могут быть получены алюмокалиевые квасцы? Приведите уравнения реакций.

18-55. Почему квасцы способствуют свертыванию крови и могут использоваться как кровоостанавливающее средство?

18-56. Какую массу квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ необходимо добавить к 1000 г 5%-ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Найдите объем газа (при н. у.), который выделится при действии на полученный раствор избытка сульфида калия.

18-57. Хлорид алюминия находит широкое применение в препаративной химии: а) опишите, как можно получить безводный $AlCl_3$; б) приведите не менее двух органических реакций, в которых $AlCl_3$ используется в качестве катализатора; в) объясните роль этого соединения в качестве катализатора органических реакций.

ГЛАВА 19

Главные переходные металлы

Понятие *переходный элемент* используется в упрощенном смысле для обозначения любого из *d*- или *f*-элементов. Эти элементы действительно занимают переходное положение между электроположительными *s*-элементами и электроотрицательными *p*-элементами. Согласно более строгому определению, к переходным относят элементы с валентными *d*- или *f*-электронами.

d-Элементы называют главными переходными элементами. Они характеризуются внутренней застройкой *d*-орбиталей, так как *s*-орбиталь их внешней оболочки заполнена уже до заполнения *d*-орбитали. Химические свойства этих элементов определяются участием в реакциях электронов обеих указанных оболочек.

d-Элементы образуют три переходных ряда — в 4, 5 и 6-м периодах соответственно. Первый ряд включает 10 элементов, от скандия до цинка. Он характеризуется внутренней застройкой *3d*-орбиталей (табл. 19.1). Здесь следует отметить две аномалии: хром и медь имеют на *4s*-орбиталях всего по одному электрону. Дело в том, что полу-

заполненные или заполненные *d*-подоболочки обладают большей устойчивостью, чем частично заполненные. В атоме хрома на каждой из пяти *3d*-орбиталей, образующих *3d*-подоболочку, имеется по одному электрону (полузаполненная подоболочка). В атоме меди на каждой из пяти *3d*-орбиталей находится по паре электронов (аналогично объясняется аномалия серебра).

Все *d*-элементы являются металлами с характерным металлическим блеском. По сравнению с *s*-металлами их прочность значительно выше.

d-Элементы и их соединения обладают рядом характерных свойств: переменные степени окисления; способность к образованию комплексных ионов; образование окрашенных соединений.

Далее мы обсудим свойства наиболее важных металлов первого переходного ряда (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn), а также серебра — важного представителя второго переходного ряда.

Таблица 19.1

Электронные конфигурации элементов IV периода от скандия до цинка

Элемент	Символ	Порядковый номер	Электронная конфигурация			
Скандий	Sc	21	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^1$	$4s^2$
Титан	Ti	22	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^2$	$4s^2$
Ванадий	V	23	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^3$	$4s^2$
Хром	Cr	24	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^1$
Марганец	Mn	25	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^2$
Железо	Fe	26	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^6$	$4s^2$
Кобальт	Co	27	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^7$	$4s^2$
Никель	Ni	28	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^8$	$4s^2$
Медь	Cu	29	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^1$
Цинк	Zn	30	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2$
				↑		↑
				внутренняя		внешняя
				застройка		оболочка

d-Элементы характеризуются большой твердостью и высокими температурами плавления и кипения (табл. 19.2), что объясняется прочными металлическими связями в их решетках (сравните их энергии связи с аналогичными значениями для *s*-металлов в табл. 17.1).

Таблица 19.2

Физические свойства *d*-металлов

Элемент	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полинг	Энергия связи, эВ	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Cr	0,125	6,77	1,6	4,11	7,19	1857	2672
Mn	0,124	7,44	1,5	2,91	7,44	1244	1962
Fe	0,124	7,87	1,8	4,31	7,87	1535	2750
Cu	0,128	7,73	1,9	3,51	8,96	1083	2567
Zn	0,133	9,39	1,7	1,35	7,13	420	907
Ag	0,144	7,58	1,9	2,95	10,5	962	2212

d-Металлы по сравнению с другими характеризуются также более высокой плотностью, что объясняется сравнительно малыми радиусами их атомов.

d-Металлы — хорошие проводники электрического тока, особенно те из них, в атомах которых имеется только один внешний *s*-электрон. Металлы с заполненной *s*-оболочкой обладают меньшей электрической проводимостью. Так, медь, серебро и золото, обладающие внешней электронной конфигурацией $d^{10}s^1$, проводят электрический ток несравненно лучше, чем цинк, кадмий и ртуть, обладающие конфигурацией $d^{10}s^2$.

Электроотрицательности и потенциалы ионизации металлов первого переходного ряда возрастают в направлении от хрома к цинку. Это означает, что металлические свойства элементов первого переходного ряда постепенно ослабевают в указанном направлении. Такое изменение их свойств проявляется и в последовательном возрастании окислительно-восстановительных потенциалов с переходом от отрицательных к положительным значениям.

2. Неорганическая химия

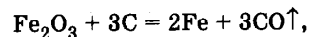
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы всех металлов первого переходного ряда, за исключением меди (и серебра во втором переходном ряду), в системах M^{2+}/M отрицательны. В соответствии с этим металлы первого ряда должны располагаться в электрохимическом ряду напряжений выше водорода и вытеснять водород из минеральных кислот.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 17], [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 15], [Фримантл, т. 2, гл. 14], [Бабков, 1998, гл. 13.3], [Еремина, 1998, § 17].

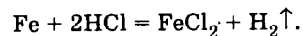
§ 19.1. Типовые задачи с решениями

Задача 19-1. Напишите уравнения реакций, показывающих переход от оксида железа (III) к хлориду железа (II).

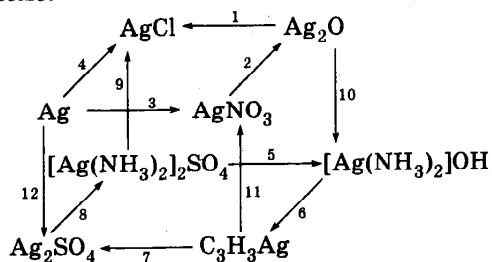
Решение. Из оксида железа (III) при нагревании с углем можно получить железо:



которое растворяется в соляной кислоте с образованием хлорида железа (II):

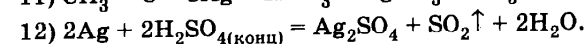
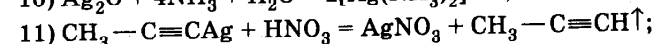
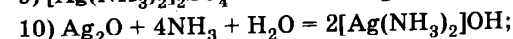
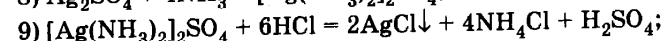
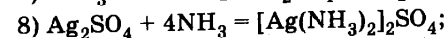
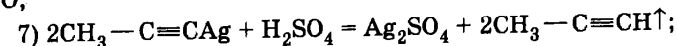
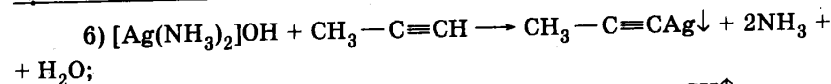


Задача 19-2. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



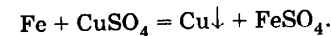
- Решение.** 1) $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 2) $2\text{AgNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 3) $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;
 4) $2\text{Ag} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}$;
 5) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{BaSO}_4\downarrow$;

Глава 19. Главные переходные металлы



Задача 19-3. Железную пластинку массой 5,2 г продолжительное время выдерживали в растворе, содержащем 1,6 г сульфата меди. По окончании реакции пластинку вынули из раствора и высушили. Чему стала равна ее масса?

Решение. Железо стоит в ряду напряжений левее меди, поэтому оно вытесняет медь из растворов ее солей:



Выделяющаяся медь оседает на железной пластинке.

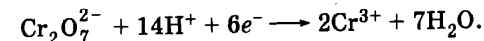
Количество вещества $\nu(\text{CuSO}_4) = 1,6/160 = 0,01$ моль, $\nu(\text{Fe}) = 5,2/56 = 0,093$. Сульфат меди находится в недостатке. В реакцию вступило 0,01 моль Fe, и образовалось 0,01 моль Cu. Масса пластинки после реакции равна:

$$m = 5,2 + m(\text{Cu}) - m(\text{Fe}) = 5,2 + 0,01 \cdot 64 - 0,01 \cdot 56 = 5,28 \text{ г}.$$

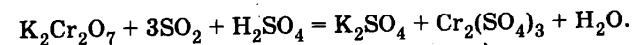
Отв. 5,28 г.

Задача 19-4. Напишите уравнения реакций, описывающих превращение $\text{Cr}^{+6} \longrightarrow \text{Cr}^{+3}$: а) в кислой; б) в щелочной среде.

Решение. а) В кислой среде хром со степенью окисления +6 существует в виде дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а Cr^{+3} — в виде соли хрома (III). Уравнение полуреакции восстановления хрома в кислой среде имеет вид:

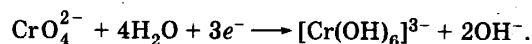


В качестве восстановителя можно выбрать SO_2 :

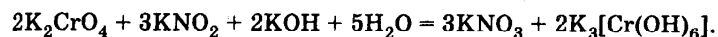


б) В щелочной среде шестивалентный хром существует в виде хромат-иона CrO_4^{2-} , а трехвалентный — в виде гидроксида $\text{Cr}(\text{OH})_3$

или хромит-ионов $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ или $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$. Полуреакция восстановления в избытке щелочи описывается уравнением:



В качестве восстановителя можно выбрать KNO_2 :

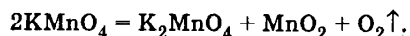


Задача 19-5. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества.

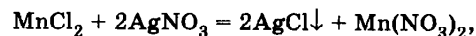
Решение. При прокаливании перманганата калия образуется оксид марганца (IV) (вещество X_1):



MnO_2 можно выделить из образовавшейся твердой смеси, растворив K_2MnO_4 в воде. MnO_2 при нагревании восстанавливается соляной кислотой:



Из хлорида марганца (II) по обменной реакции можно получить нитрат марганца (II) (вещество X_2):

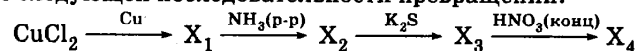


при прокаливании которого образуется оксид марганца (IV):



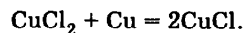
Ответ. X_1 — MnO_2 , X_2 — $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

Задача 19-6. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

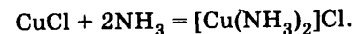


Определите неизвестные вещества.

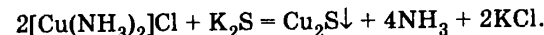
Решение. Твердый хлорид меди (II) реагирует с медью при нагревании в инертной атмосфере с образованием хлорида меди (I) (вещество X_1):



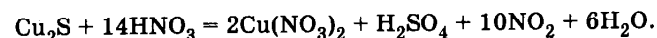
Хлорид меди (I) растворяется в водном растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (вещество X_2):



Сульфид калия разрушает комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ за счет образования плохо растворимого Cu_2S (вещество X_3):

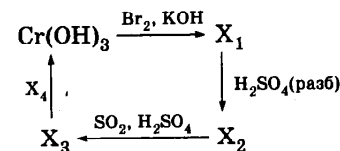


Сульфид меди (I) растворяется при нагревании в концентрированной азотной кислоте с образованием нитрата меди (II) (вещество X_4):



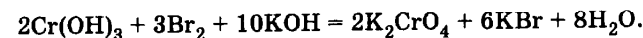
Ответ. X_1 — CuCl , X_2 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, X_3 — Cu_2S , X_4 — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Задача 19-7. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

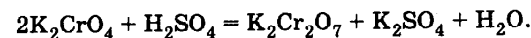


Определите неизвестные вещества.

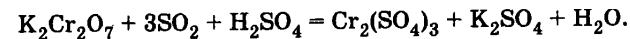
Решение. Гидроксид хрома (III) окисляется бромом в щелочном растворе до хромата калия K_2CrO_4 (вещество X_1):



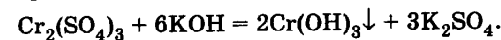
В кислой среде хромат калия превращается в дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (вещество X_2):



Дихромат калия окисляет оксид серы (IV) и превращается при этом в сульфат хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (вещество X_3):

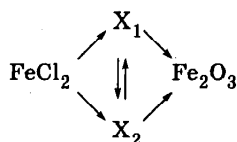


Сульфат хрома (III) превращается в гидроксид хрома (III) осторожным добавлением раствора KOH (вещество X_4 ; еще лучше использовать NH_4OH):



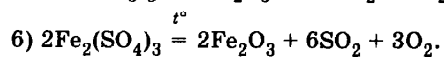
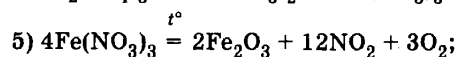
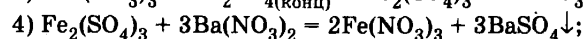
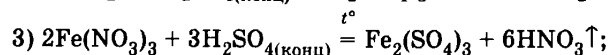
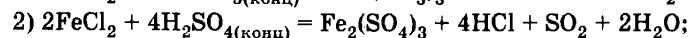
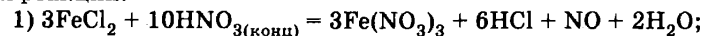
Ответ. X_1 — K_2CrO_4 , X_2 — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, X_3 — $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, X_4 — KOH .

Задача 19-8. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (каждая стрелка обозначает одну реакцию):



Определите неизвестные вещества.

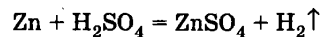
Решение. Задачу удобно решать методом ретросинтеза, т. е. с конца цепочки. Оксид железа Fe_2O_3 образуется при прокаливании гидроксида железа (III) или кислородсодержащих солей железа (III). Из этих веществ нужно выбрать те, которые образуются при окислении FeCl_2 . Хлорид железа (II) превращается в соли железа (III) под действием кислот-окислителей, например азотной или концентрированной серной. Таким образом, $X_1 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $X_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Уравнения реакций:



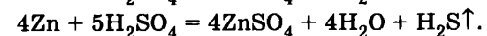
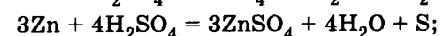
Отв е т. $X_1 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $X_2 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Задача 19-9. Почему для получения водорода рекомендуется обрабатывать цинк разбавленной соляной кислотой, а не серной кислотой?

Решение. При взаимодействии цинка с HCl образуется только одно газообразное вещество — водород. Ионы Cl^- в этом случае восстанавливаться не могут. При взаимодействии цинка с серной кислотой восстановлению могут подвергаться кроме ионов H^+ также и ионы или молекулы H_2SO_4 , содержащие серу в степени окисления +6. В результате наряду с реакцией



при достаточно высокой концентрации H_2SO_4 и высокой температуре могут протекать и другие реакции:



Вследствие этого H_2 может быть загрязнен диоксидом серы или сероводородом.

§ 19.2. Задачи и упражнения

19-1. Объясните аномальное заполнение электронных орбиталей Cr, Cu и Ag.

19-2. Объясните, почему $3d$ -металлы (кроме цинка) проявляют более одной степени окисления.

19-3. Сформулируйте причины, по которым серебро и золото используют в электронных приборах.

19-4. Чем объясняются высокие температуры плавления и кипения d -металлов?

19-5. Назовите d -металлы, не реагирующие с минеральными кислотами при обычных условиях.

19.2.1. Хром и его соединения

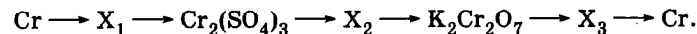
19-6. Напишите электронную конфигурацию атома хрома в основном состоянии.

19-7. Объясните, почему $\text{Cr}(\text{OH})_2$ более сильное основание, чем $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

19-8. Какова окраска дихромата калия в кислой среде? Как изменится окраска дихромата калия при добавлении к нему раствора щелочи?

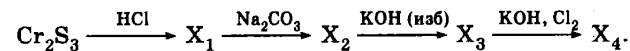
19-9. Хром образует оксид, в котором его степень окисления равна +6. При растворении этого оксида в воде образуется кислота. Напишите структурную формулу бариевой соли этой кислоты.

19-10. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



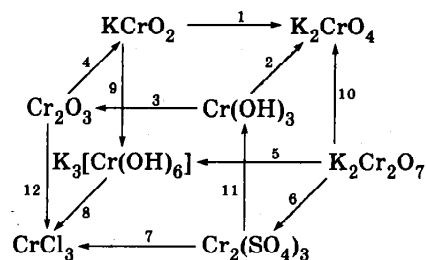
Определите неизвестные вещества.

19-11. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества.

19-12. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



19-13. Какой объем 5,6 М раствора гидроксида калия потребуется для полного растворения 5,0 г смеси гидроксидов хрома (III) и алюминия, если массовая доля кислорода в этой смеси равна 50%?

19-14. К 14%-ному раствору нитрата хрома (III) добавили сульфид натрия, полученный раствор отфильтровали и прокипятили (без потери воды), при этом массовая доля соли хрома уменьшилась до 10%. Определите массовые доли остальных веществ в полученном растворе.

19-15. Газ, полученный при обжиге 5,82 г сульфида цинка, пропустили через смесь 77,6 г 10%-ного раствора хромата калия и 36,3 г 30%-ного раствора гидросульфата калия. Определите массовые доли веществ в конечной смеси.

19-16. Вычислите объемные доли газов в смеси, образовавшейся при действии горячей концентрированной серной кислоты на хлорид хрома (II).

19-17. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

- 1) оксидом фосфора (III) и дихроматом калия;
- 2) сульфидом фосфора и дихроматом калия;
- 3) дихроматом калия и фосфидом кальция.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают. Если в результате реакций могут образовываться различные вещества, укажите, в чем состоит различие в условиях проведения этих реакций.

19-18. К 3,92 г сульфата хрома (III) добавили 2 г гидроксида калия. Какую массу гидроксида калия необходимо еще добавить, чтобы образовавшийся осадок полностью растворился?

19-19. Имеются две соли — А и В. Одна из них, А, — оранжевая, хорошо растворимая в воде, ее раствор окрашивает пламя в

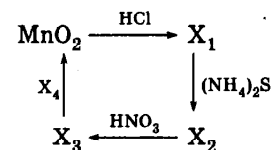
бледно-фиолетовый цвет. Соль А — окислитель, при взаимодействии ее с восстановителем в кислой среде окраска раствора меняется на зеленовато-фиолетовую. Другая соль, В, — белая, при нагревании разлагается на газообразные продукты. Раствор соли при взаимодействии с раствором нитрата серебра дает белый творожистый осадок. Соли А и В при нагревании реагируют между собой. Определите, какие это соли. Рассчитайте молярный состав смеси А и В, при нагревании которой выделилось 2,24 л газа (при н. у.), а в продукте реакции, обработанном водой, было получено 15,2 г оксида металла (III) зеленого цвета, нерастворимого в воде.

*19-20. К насыщенному раствору соли оранжевого цвета, окрашивающей пламя в фиолетовый цвет, осторожно прилили концентрированную серную кислоту. Выпал осадок ярко-красного цвета. Кристаллы отфильтровали, осторожно высушили на воздухе, а затем с помощью пипетки к ним прилили спирт, который воспламенился. В результате реакции образовался порошок зеленого цвета и выделился газ, который собрали и пропустили через избыток известковой воды. Выпало 10 г осадка. Определите состав исходной соли и ее массу.

19.2.2. Марганец и его соединения

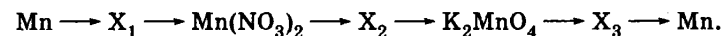
19-21. В каком из природных минералов — MnO_2 (пирролюзит) или MnCO_3 (марганцевый шпат) — больше массовая доля марганца? Ответ подтвердите расчетами.

19-22. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

19-23. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества.

19-24. При прокаливании эквимольной смеси нитрата, оксида и фторида двухвалентного металла масса смеси уменьшилась на 9,2 г. Определите формулы веществ и массу исходной смеси, если массовая доля металла в ней равна 48,1%.

19-25. Почему для подкисления растворов таких окислителей, как KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, не используют соляную кислоту?

19-26. После нагревания 11,6 г перманганата калия образовалось 10,42 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н. у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5% -ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл)? Какой объем кислоты при этом расходуется?

19-27. Кислород, выделившийся при разложении перманганата калия, полностью израсходован на превращение оксида марганца (IV) в манганат калия в щелочной среде. Определите массу образовавшегося манганата калия, если для его получения потребовалось 75 мл раствора (плотность 1,2 г/мл) гидроксида калия с массовой долей KOH 0,22.

19-28. Через 273 г 10% -ного раствора перманганата калия пропустили 13,44 л (н. у.) смеси оксида серы (IV) и азота, имеющей плотность по водороду 18,5. Вычислите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

19-29. При окислении 0,05 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовалось 4,9 г ацетата калия, 5,0 г гидрокарбоната калия, 11,6 г MnO_2 и 1,87 г KOH . Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества кислым раствором перманганата калия.

19-30. На 67,4 г смеси оксида марганца (IV) с неизвестным оксидом состава ЭO_2 действовали избытком соляной кислоты (оксид ЭO_2 реагирует с соляной кислотой так же, как оксид марганца (IV)). При этом выделилось 1,344 л газа (при н. у.). Мольное соотношение неизвестного оксида и оксида марганца (IV) равно 1 : 5. Определите состав неизвестного оксида и его массу.

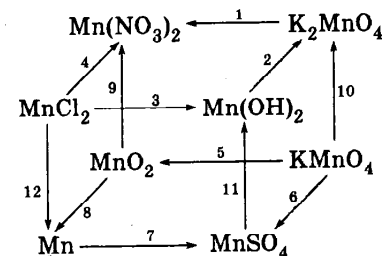
19-31. Какие массы перманганата калия и пероксида водорода необходимы для получения 1,12 л (при н. у.) кислорода при проведении реакции в кислой среде?

19-32. Реактор объемом 80 л разделен герметической перегородкой на две равные части. Одна половина заполнена аммиаком под давлением 340 кПа, вторая — хлороводородом под давлением 567 кПа, температура обоих газов 0 °С. Перегородку убрали. Оставшийся после окончания реакции газ был полностью поглощен 942,75 г 8,38% -ного раствора перманганата калия. В результате раствор перманганата калия полностью обесцветился. Определите, какие вещества содержатся в полученном растворе и каковы их массовые доли.

19-33. Определите состав смеси оксида углерода (II) и сероводорода (в % по объему), если известно, что образовавшиеся при ее полном сгорании в избытке кислорода газы могут восстановить в водной среде 31,6 г перманганата калия. Оставшиеся после восстановления перманганата калия газообразные продукты полностью поглощаются раствором гидроксида натрия, образуя по 1 моль кислой и средней соли.

19-34. При взаимодействии сульфата марганца с фторидом ксенона (II) в водном растворе выделилось 4,8 л газа (при 20 °С и 101,3 кПа). Вычислите массу образовавшейся марганцевой кислоты.

19-35. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



19.2.3. Железо и его соединения

19-36. В каком состоянии железо встречается в природе? Назовите его важнейшие природные соединения.

19-37. С какими простыми веществами реагирует железо? Напишите уравнения реакций и назовите их продукты.

19-38. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладают соединения Fe (II) и Fe (III)?

19-39. Какие вы знаете качественные реакции на ионы железа (II) и (III)? Напишите уравнения реакций.

19-40. Получите четырьмя различными способами оксид железа (III).

19-41. Приведите не менее трех способов получения сульфата железа (III). Укажите необходимые условия проведения процессов.

19-42. Напишите уравнения реакций получения бромиды железа (III) четырьмя различными способами.

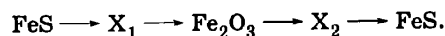
19-43. Белый хлопьевидный осадок гидроксида железа (II) на воздухе быстро зеленеет, а затем бурет. Напишите уравнение реакции, объясняющее это явление.

2. Неорганическая химия

19-44. Нерастворимое в воде соединение А бурого цвета при нагревании разлагается с образованием двух оксидов, один из которых — вода. Другой оксид — В — восстанавливается углеродом с образованием металла С, вторым по распространенности в природе металлом. Что собой представляют вещества А, В, С? Приведите уравнения реакций.

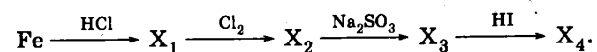
19-45. Соль А образована двумя элементами, при обжиге ее на воздухе образуются два оксида: В — твердый, бурого цвета, и газообразный. В вступает в реакцию замещения с серебристо-белым металлом С (при нагревании). Что собой представляют вещества А, В, С? Приведите уравнения реакций.

19-46. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



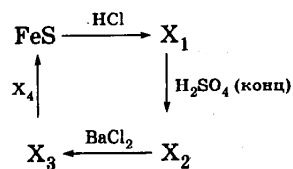
19-47. Напишите уравнения реакции взаимодействия хлорида железа (III): а) с избытком раствора гидроксида аммония; б) с избытком раствора гидроксида калия.

19-48. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



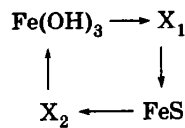
Определите неизвестные вещества.

19-49. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



Определите неизвестные вещества.

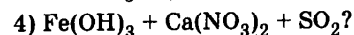
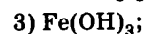
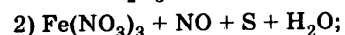
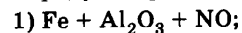
19-50. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества.

Глава 19. Главные переходные металлы

19-51. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

19-52. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) оксидом железа (III) и карбонатом калия;

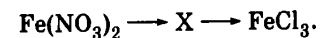
2) нитратом железа (III) и диметиламином;

3) нитратом железа (III) и алюминием;

4) нитратом алюминия и железом.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, в которых они протекают. Если реакции могут приводить к различным веществам, укажите, в чем состоит различие в условиях проведения этих процессов.

19-53. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



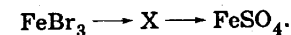
Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция.

19-54. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Рассмотрите три случая:

а) обе реакции — окислительно-восстановительные;

б) окислительно-восстановительной является только первая реакция;

в) окислительно-восстановительной является только вторая реакция.

19-55. При обжиге пирита выделилось 25 м^3 оксида серы (IV) (измерено при 25°C и 101 кПа). Рассчитайте массу образовавшегося при этом твердого вещества.

19-56. При обжиге $12,48 \text{ г}$ пирита получили $4,48 \text{ л}$ (н. у.) оксида серы (IV). Весь газ поглотили 25% -ным раствором гидроксида натрия (плотность $1,28 \text{ г/мл}$) объемом 250 мл . Какая соль образовалась? Какую массу дихромата натрия можно восстановить образовавшейся солью, учитывая, что реакция происходит в растворе, подкисленном серной кислотой? Определите массовую долю примесей в пирите.

19-57. Достаточно ли 30 мл 25% -ного раствора серной кислоты (плотность $1,18 \text{ г/мл}$) для окисления $5,6 \text{ г}$ железа? Ответ подтвердите расчетом.

19-58. К 50 мл 10% -ного раствора хлорида железа (III) (плотность $1,09 \text{ г/мл}$) добавили гидроксид калия массой $5,0 \text{ г}$. Выпавший осадок отфильтровали и прокалили. Вычислите массу твердого остатка.

19-59. Определите состав (в % по массе) раствора, полученного после взаимодействия 150 мл 20% -ной соляной кислоты (плотность $1,1 \text{ г/мл}$) сначала с 10 г железной окалины Fe_3O_4 , а затем с избытком железа.

19-60. Для полного восстановления 108 г оксида металла использовали смесь оксида углерода (II) и водорода. При этом образовалось 18 г воды и $11,2 \text{ л}$ газа (н. у.). Раствор, полученный при растворении продукта реакции в концентрированной серной кислоте при нагревании, давал синее окрашивание с желтой кровавой солью. Определите состав оксида и объемные доли газов в исходной смеси.

19-61. Металл сожжен в кислороде с образованием $2,32 \text{ г}$ оксида, для восстановления которого до металла необходимо затратить $0,896 \text{ л}$ (н. у.) оксида углерода (II). Восстановленный металл растворили в разбавленной серной кислоте, полученный раствор давал темно-синий осадок с красной кровавой солью $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Определите формулу оксида. Напишите уравнения всех протекающих реакций.

19-62. К 10 мл раствора, содержащего смесь двух сульфатов железа, добавляли $1,25 \text{ М}$ раствор аммиака до прекращения выпадения осадка. Всего израсходовано $4,0 \text{ мл}$ раствора. Осадок отфильтровали и прокалили до постоянной массы, равной 152 мг . Найдите молярные концентрации солей в исходном растворе (все процедуры проводили в атмосфере инертного газа).

19-63. При электролизе раствора, содержащего $2,895 \text{ г}$ смеси FeCl_2 и FeCl_3 , на катоде выделилось $1,12 \text{ г}$ металла. Вычислите массовую долю каждого из компонентов исходной смеси, если электролиз проводили до полного осаждения железа.

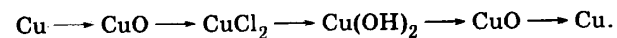
19.2.4. Медь и ее соединения

19-64. Может ли металлическая медь реагировать с соляной кислотой и разбавленной серной кислотой?

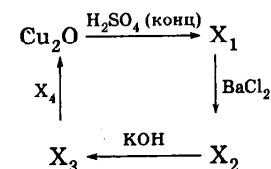
19-65. Напишите уравнение реакции между медью и соляной кислотой в присутствии кислорода.

19-66. В перечисленных ниже комплексных ионах определите степень окисления меди и ее координационное число: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{1+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

19-67. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

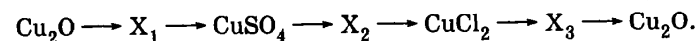


19-68. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



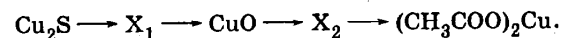
Определите неизвестные вещества.

19-69. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества.

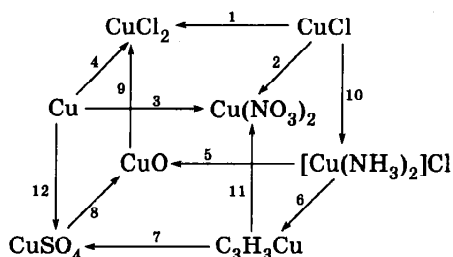
19-70. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



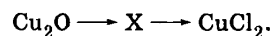
Определите неизвестные вещества. Укажите условия реакций.

19-71. Как можно очистить раствор сульфата железа (II) от примеси сульфата меди (II)?

*19-72. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



*19-73. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Рассмотрите три случая:

- обе реакции — окислительно-восстановительные;
- окислительно-восстановительной является только первая реакция;
- окислительно-восстановительной является только вторая реакция.

*19-74. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- $\text{Cu}_2\text{S} + \text{NH}_4\text{HS} + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$;
- $\text{CuS} + \text{NH}_4\text{Cl}$?

Напишите полные уравнения реакций.

19-75. Какой объем 10%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,05 г/мл) потребуется для растворения меди массой 2,5 г?

19-76. Вычислите, какая из медных руд наиболее богата медью: куприт Cu_2O , халькозин Cu_2S , халькопирит CuFeS_2 или малахит $\text{CuCO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

19-77. Какую массу медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды надо взять для приготовления 40 кг 20%-ного раствора сульфата меди (II)?

19-78. Какова массовая доля веществ в растворе, получившемся после растворения меди в избытке 17,8%-ного раствора азотной

кислоты, если по окончании реакции массы кислоты и соли стали равны?

19-79. В раствор, содержащий 14,1 г нитрата меди (II) и 14,6 г нитрата ртути (II), погрузили кадмиевую пластинку массой 50 г. На сколько процентов увеличилась масса пластинки после полного выделения меди и ртути из раствора?

19-80. В каком соотношении по массе следует взять две навески меди, чтобы при внесении одной в концентрированную серную кислоту, а второй — в разбавленную азотную кислоту выделились равные объемы газов?

19-81. Медную пластинку массой 13,2 г опустили в 300 г раствора нитрата железа (III) с массовой долей соли 0,112. После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля нитрата железа (III) стала равной массовой доле образовавшейся соли меди (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

19-82. Железную пластинку массой 5,2 г продолжительное время выдерживали в растворе, содержащем 1,6 г сульфата меди. По окончании реакции пластинку вынули из раствора и высушили. Чему стала равна ее масса?

19-83. Железную пластину массой 100 г погрузили в 250 г 20%-ного раствора CuSO_4 . Через некоторое время пластину вынули из раствора, промыли, высушили и взвесили; ее масса оказалась равной 102 г. Рассчитайте массовый состав (в %) раствора после удаления из него металлической пластины.

19-84. В растворе массой 100 г, содержащем смесь соляной и азотной кислот, растворяется максимум 24 г оксида меди (II). После упаривания раствора и прокалывания масса остатка составляет 29,5 г. Напишите уравнения происходящих реакций и определите массовые доли соляной и азотной кислот в исходном растворе.

19-85. Электролиз 400 мл 6%-ного раствора сульфата меди (II) (плотность 1,02 г/мл) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 10 г. Определите массовые доли соединений в оставшемся растворе и массы продуктов, выделившихся на инертных электродах.

19-86. 200 г 32%-ного раствора сульфата меди подвергли электролизу током силой 1 А до полного осаждения меди. Вычислите: а) время, за которое вся медь осадилась на катод; б) массовую долю серной кислоты в растворе, полученном после окончания электролиза.

19.2.5. Цинк и его соединения

19-87. Укажите, какие свойства выделяют цинк из ряда 3d-металлов.

19-88. Неизвестный металл массой 13 г полностью растворен в избытке очень разбавленного раствора азотной кислоты без выделения газа. При обработке полученного раствора избытком щелочи и легком нагревании выделилось 1,12 л газа (н. у.). Установите, какой металл был растворен в растворе азотной кислоты.

19-89. В раствор, содержащий 14,64 г хлорида кадмия, погрузили цинковую пластинку. Масса ее увеличилась на 3,29 г. Определите степень выделения кадмия и состав солей, образовавшихся в растворе.

*19-90. Для полного разложения некоторого количества нитрата цинка потребовалось 168 кДж теплоты. Полученный оксид цинка растворен в 635,2 г 14,1%-ного раствора гидроксида калия. Вычислите массовую долю образовавшейся при этом соли. Тепловой эффект реакции разложения нитрата цинка составляет 210 кДж/моль.

19-91. Рассчитайте массу цинка и объем 25%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,28 г/мл), необходимые для получения водорода, достаточного для восстановления 12,3 г нитробензола до анилина.

19-92. Газ, выделившийся при действии 3,0 г цинка на 18,69 мл 14,6%-ной соляной кислоты (плотность 1,07 г/мл), пропущен при нагревании над 4,0 г оксида меди (II). Рассчитайте, каким минимальным объемом 19,6%-ной серной кислоты (плотность 1,14 г/мл) надо обработать полученную смесь, чтобы выделить из нее металлическую медь.

19-93. Газ, полученный при обжиге 5,82 г сульфида цинка, пропустили через смесь 77,6 г 10%-ного раствора хромата калия и 36,3 г 30%-ного раствора гидросульфата калия. Определите массовые доли веществ в конечной смеси.

19-94. Как осуществить следующие превращения: цинк \rightarrow хлорид цинка \rightarrow гидроксид цинка \rightarrow нитрат цинка? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

19-95. К 20 мл раствора $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ с концентрацией 0,05 моль/л добавляли по каплям раствор, содержащий смесь хлороводорода и бромоводорода. Установлено, что максимальная масса осадка образовалась при добавлении 10 мл раствора. Чему станет равна масса осадка, если всего добавить 12 мл раствора смеси кислот?

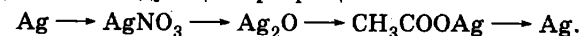
19.2.6. Серебро и его соединения

19-96. Объясните, почему хлорид серебра на свету постепенно чернеет.

19-97. Как из нитрата серебра в одну стадию получить оксид серебра?

19-98. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой щелочью образуется осадок бурого цвета, а хлоридом натрия — белого цвета. Напишите уравнения реакций.

19-99. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



19-100. При растворении 3,0 г сплава меди с серебром в концентрированной азотной кислоте получили 7,34 г нитратов. Определите массовые доли металлов в сплаве.

19-101. При разложении хлорида серебра образовалось 1,08 г металла. Рассчитайте объем (н. у.) образовавшегося при этом газа.

19-102. При растворении 3,00 г сплава меди с серебром в концентрированной азотной кислоте получили 7,34 г смеси нитратов. Определите массовые доли металлов в сплаве.

19-103. При растворении серебра в 53%-ной азотной кислоте массовая доля кислоты уменьшилась до 46%. В полученном растворе кислоту растворили медь, в результате массовая доля кислоты снизилась до 39%. Определите массовые доли солей в полученном растворе.

19-104. При электролизе водного раствора нитрата некоторого металла на платиновых электродах выделилось 1,08 г металла и 56 мл кислорода, измеренного при нормальных условиях. Определите металл, входящий в состав соли.

19-105. При растворении серебра в 60%-ной азотной кислоте массовая доля кислоты в растворе снизилась до 55%. Затем к полученному раствору добавили равный по массе 2%-ный раствор хлорида натрия. Раствор профильтровали. Определите массовые доли веществ в растворе.

19-106. 1000 г 5,1%-ного раствора нитрата серебра подвергнуто электролизу, при этом на катоде выделилось 10,8 г вещества. Затем в электролизер добавили 500 г 13,5%-ного раствора хлорида меди (II) и раствор снова подвергли электролизу до выделения на аноде 8,96 л газа (н. у.). Определите массовые доли веществ в конечном растворе.

19-107. В раствор, содержащий 4,2 г смеси хлоридов калия и натрия, прилили раствор, содержащий 17 г нитрата серебра. После отделения осадка в фильтрат поместили медную пластинку, при этом 1,27 г меди растворилось. Определите состав исходной смеси хлоридов.

19-108. При пропускании тока силой 0,804 А в течение 2 ч через 160 мл раствора, содержащего AgNO_3 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, на катоде выделилось 3,44 г смеси двух металлов (Ag и Cu). Определите молярную концентрацию обеих солей в исходном растворе, если известно, что раствор, полученный по окончании опыта, не содержит ни ионов меди, ни ионов серебра.

*19-109. По данным элементного анализа, массовая доля углерода в неизвестном углеводороде X равна 96,43%. Этот углеводород обладает слабыми кислотными свойствами и может образовать соль Y, в которой массовая доля металла равна 80,0%. Определите молекулярную и структурную формулы веществ X и Y.

ГЛАВА 20

Промышленное получение важнейших неорганических веществ

Задача каждого химического предприятия — получение достаточного количества химических веществ высокого качества, при реализации которых получалась бы прибыль. Поэтому все ресурсы должны использоваться как можно более эффективно. Однако этого можно достичь только в том случае, если максимально эффективен сам химический процесс. В химической промышленности вместо понятия «реагенты» гораздо чаще используются термины «исходные материалы», «сырьевые материалы» или просто «сырье», иногда — «руда». Чтобы какой-либо процесс был экономически оправдан, необходимо достичь оптимального выхода целевого продукта из сырьевых материалов. Важно понимать, что оптимальный выход не должен обязательно совпадать с теоретическим выходом или даже с максимально достижимым выходом. Получение максимально достижимого выхода может, например, потребовать слишком большого расхода какого-либо дорогостоящего исходного материала, или же слишком длительного проведения процесса, или же создания экстремальных условий (очень высокие температуры или давления), чреватых опасными аварийными ситуациями и т. п., — все это может сделать максимально достижимый выход экономически невыгодным. При определении общей эффективности каждого процесса приходится учитывать целый ряд факторов, и ожидаемый выход является лишь одним из них.

Фактический выход каждого конкретного химического процесса может зависеть от целого ряда факторов, главные из них — температура, давление, присутствие катализатора, чистота ис-

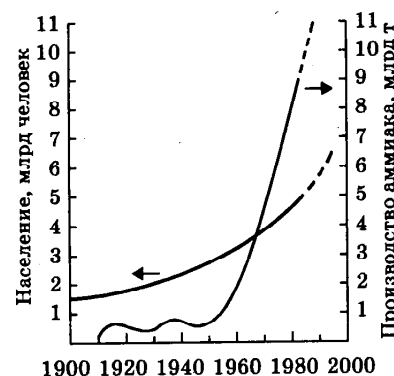


Рис. 20.1. Рост населения земного шара и мирового производства аммиака

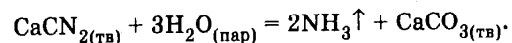
ходных материалов, эффективность извлечения конечного продукта. Само собой разумеется, что промышленное производство веществ подразумевает отличное знание теоретических закономерностей протекания химических реакций (энергетика химических реакций, химическая кинетика и катализ, химическое равновесие).

Все перечисленные выше факторы важны, в особенности когда речь идет о многотоннажных производствах, таких, как производство аммиака, различных кислот и щелочей, удобрений и т. п. Проектировщики химических предприятий создают сверхмощные установки по производству таких веществ. Так, например, уже созданы установки, производящие 1000—1200 т аммиака в сутки. В настоящее время во всем мире ежегодно производится приблизительно 5 млн т аммиака. На рис. 20.1¹ рост производства аммиака в XX столетии сопоставлен с ростом населения земного шара. Здесь возникает серия «интригующих» вопросов. Почему в 20-е, 40-е и даже 60-е гг. аммиака производилось достаточно мало, а затем производство стало резко возрастать? Для чего необходимо производить столь большое количество аммиака?

Ниже, в § 20.1, мы подробно познакомимся с промышленным получением аммиака и детально проанализируем все факторы, влияющие на его производство, а также отметим основные области его применения. После этого, мы надеемся, читатель будет легче воспринимать приемы, используемые в промышленном получении и других важных веществ, рассматриваемых далее в данной главе (серная и азотная кислоты, чугун, сталь, цветные металлы, щелочи, сода и т. д.).

¹ Рисунок взят из кн.: Фримантл М. Химия в действии. Т. 1. С. 351.

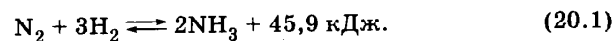
Первым промышленным процессом, который использовался для получения аммиака, был *цианамидный* процесс (начало столетия — см. рис. 20.1). При нагревании извести CaO и углерода получали карбид кальция CaC_2 . Затем карбид кальция нагревали в атмосфере азота и получали *цианамид* кальция CaCN_2 ; далее аммиак получали гидролизом цианамида:



Этот процесс требовал больших затрат энергии и экономически был невыгоден.

В 1908 г. немецкий химик Ф. Габер¹ обнаружил, что аммиак можно получать из водорода и атмосферного азота на железном катализаторе. Первый завод по производству аммиака этим методом использовал водород, который получали электролизом воды. Впоследствии водород стали получать из воды путем восстановления коксом. Такой способ получения водорода намного экономичнее. На рис. 20.1 видно, как стремительно стало расти производство аммиака после открытия Ф. Габера; это неудивительно, поскольку огромные количества аммиака необходимы для получения азотсодержащих удобрений. На их изготовление расходуется приблизительно 80% всего получаемого в мире аммиака. Вместе с азотсодержащими удобрениями в почву вносится в растворимой форме азот, в котором нуждается большинство растений. Остальные $\approx 20\%$ производимого аммиака используются для получения полимеров, взрывчатых веществ, красителей и других продуктов.

Современный процесс получения аммиака основан на его синтезе из азота и водорода при температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$ и давлениях $250\text{--}350$ атм с использованием специального катализатора:



Возникают вопросы: 1) Почему обратимая реакция (20.1) проводится при указанных выше условиях? 2) Откуда берутся N_2 и H_2 ? 3) Каков выход обратной реакции?

Чтобы ответить на эти вопросы, мы специально посвятим § 20.1 анализу работы основных стадий современного аммиачного завода. Такой анализ облегчит понимание промышленного производства и всех других неорганических веществ, рассмотренных далее в § 20.2 (серная и азотная кислоты, щелочи, сода, чугуны и стали и т. д.).

¹ В 1919 г. Ф. Габер получил Нобелевскую премию по химии. После прихода Гитлера к власти Габер был вынужден эмигрировать из Германии в 1933 г.

Работа современного аммиачного завода очень сложна. Это утверждение кажется удивительным, если «ориентироваться» только лишь на достаточно просто выглядящее уравнение реакции (20.1), являющееся основой синтеза аммиака. Однако утверждение о сложности промышленного синтеза аммиака не покажется нам чрезмерным уже после первого ознакомления даже с упрощенной схемой действия аммиачного завода, работающего на природном газе (рис. 20.2).

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 5, 10, 11, § 14.3], [Фримантл, т. 1, гл. 7; т. 2, гл. 12.1, 13.3, 14.3, 15.1, 15.3, 16.3].

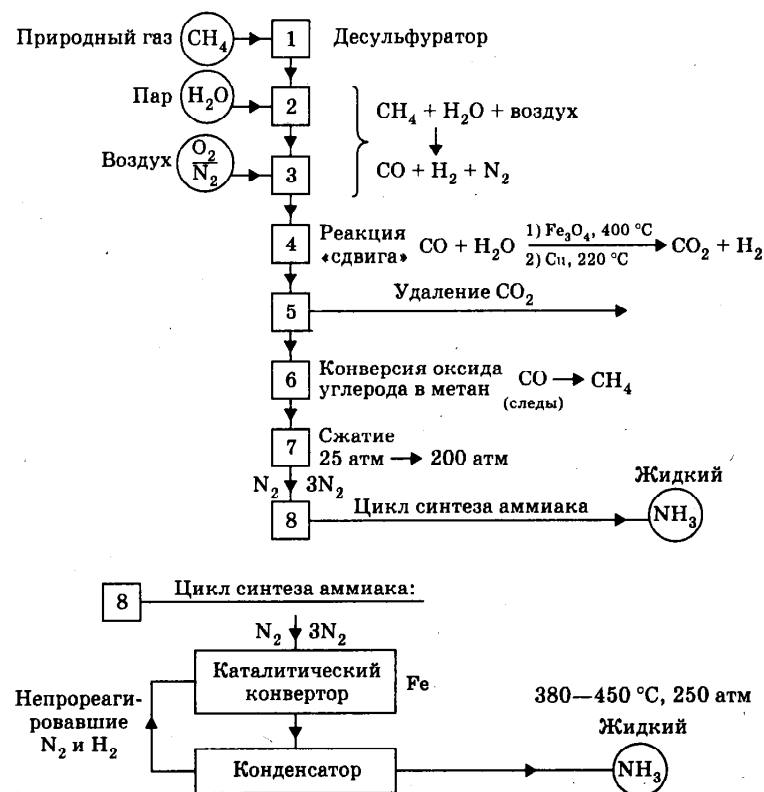


Рис. 20.2. Стадии промышленного процесса получения аммиака

§ 20.1. Типовые задачи с решениями

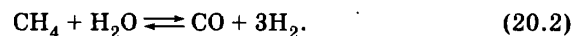
Типичные технологические приемы
промышленного получения веществ
на примере синтеза аммиака

Задача 20-1. Первая стадия в процессе синтеза аммиака включает десульфуратор (см. рис. 20.2). Обоснуйте необходимость этой стадии.

Решение. Десульфуратор — техническое устройство для удаления серы из природного газа. Это совершенно необходимая стадия, поскольку сера представляет собой *каталитический яд* и «отравляет» никелевый катализатор на последующей стадии получения водорода.

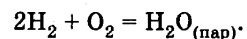
Задача 20-2. Вторая стадия промышленного синтеза аммиака (рис. 20.2) предполагает конверсию метана. Напишите уравнение конверсии метана (промышленное получение водорода) и укажите условия ее протекания.

Решение. Конверсия метана — это обратимая реакция получения водорода при 700—800 °С и давлении 30—40 атм с помощью никелевого катализатора при смешивании метана с парами воды:



Задача 20-3. Образовавшийся по реакции (20.2) водород, казалось бы, уже можно использовать для синтеза NH_3 по реакции (20.1) — для этого необходимо запустить в реактор воздух, содержащий азот. Так и поступают на стадии (3) (см. рис. 20.2), однако при этом на этой стадии происходят другие процессы. Обоснуйте стадию (3).

Решение. При впуске воздуха происходит частичное сгорание водорода в кислороде воздуха:

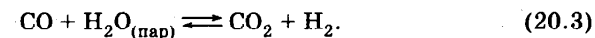


В результате на этой стадии получается смесь водяного пара, оксида углерода (II) и азота. Водяной пар, в свою очередь, восстанавливается снова с образованием водорода, как на второй стадии по реакции (20.2).

Таким образом, после первых трех стадий имеется смесь *водорода, азота и нежелательного оксида углерода (II)*.

Задача 20-4. На схеме 20.2 стадия (4) обозначена как реакция «сдвига», но при двух температурных режимах и разных катализаторах. Какие цели преследуются на этой стадии?

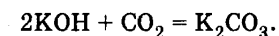
Решение. Окисление CO , образующегося на двух предыдущих стадиях, до CO_2 проводят по так называемой реакции «сдвига»:



Процесс «сдвига» проводят последовательно в двух «реакторах сдвига». В первом из них используется катализатор Fe_3O_4 и процесс проходит при достаточно высокой температуре порядка 400 °С. Во втором используется более эффективный медный катализатор и процесс удается проводить при более низкой температуре.

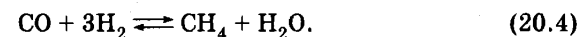
Задача 20-5. Предложите способы удаления CO_2 из исходной реакционной смеси на стадии (5).

Решение. Оксид углерода (IV) вымывают из газовой смеси при поглощении щелочным раствором:



Задача 20-6. Реакция «сдвига» (20.3) обратимая, и после 4-й стадии в газовой смеси на самом деле остается еще $\approx 0,5\%$ CO . Этого количества CO вполне достаточно, чтобы загубить («отравить») железный катализатор на главной стадии синтеза аммиака (20.1). Каким образом на 6-й стадии удается полностью избавиться от оксида углерода (II)?

Решение. Оксид углерода (II) удаляют *реакцией конверсии* водородом в *метан* на специальном никелевом катализаторе при температурах 300—400 °С:



Реакция, обратная реакции (20.2)! Сравните условия протекания реакций в прямом и обратном направлении (задача 20-2!).

Задача 20-7. Газовую смесь, которая теперь содержит $\approx 75\%$ водорода и 25% азота, *подвергают сжатию*; давление ее при этом возрастает от 25—30 атм до 200—250 атм. В соответствии с уравнением Клапейрона—Менделеева такое сжатие приводит к очень резкому повышению температуры смеси. Сразу же после сжатия смесь *приходится охлаждать* до 350—450 °С. Объясните целесообразность проводимых операций. Являются ли эти операции оптимальными для синтеза аммиака по реакции (20.1) с высоким выходом?

Решение. Поскольку реакция (20.1) обратимая, возникают вопросы — при каких температурах и давлениях выгоднее всего добиваться максимального выхода продукта? Так как реакция (20.1) *экзотермическая*, то исходя из принципа Ле Шателье ясно, что чем

ниже температура процесса, тем больше равновесие будет сдвигаться в сторону образования аммиака, и можно предположить, что следует максимально понижать температуру. Но в действительности все обстоит сложнее: при низких температурах реакция (20.1) протекает очень медленно (практически не идет), поэтому приходится принимать компромиссное решение. Поскольку для установления оптимального состояния равновесия реакции (20.1) требуется низкая температура, а для достижения удовлетворительной скорости — высокая температура, на практике процесс проводят при температуре $\approx 400\text{--}450^\circ\text{C}$.

Но даже при такой высокой температуре для достижения достаточной скорости реакции требуется присутствие специального катализатора. В качестве катализатора используется губчатое железо, активированное оксидами калия и алюминия.

Из уравнения реакции (20.1) видно, что общее число молей присутствующих веществ уменьшается от 4 до 2. Согласно принципу Ле Шателье в таком случае процесс выгодно проводить, повышая давление. Но этот вывод лишь качественный, а на практике нужно точно знать, на сколько увеличится выход NH_3 (на 10% или всего на 0,1%) при увеличении давления. В табл. 20.1 количественно показано влияние температуры и давления на выход аммиака (процентное содержание аммиака в равновесной смеси) по реакции (20.1).

Таблица 20.1

Выход аммиака в зависимости от внешних условий¹

Температура °C	Содержание NH_3 (в % по объему) при разных давлениях			
	1 атм	100 атм	300 атм	800 атм
400	0,41	25,4	48,2	79,3
450	0,21	16,1	35,9	62,7
500	0,12	14,9	25,8	51,1
550	0,07	6,8	18,2	40,2
600	0,05	4,5	12,8	30,9

¹ Данные взяты: Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1961.

Из табл. 20.1 видно, что повышение температуры при любом давлении заметно снижает содержание аммиака в газовой смеси, однако ниже 500°C скорость реакции (20.1) слишком мала, поэтому на практике процесс обычно проводят при температуре $\approx 450^\circ\text{C}$.

Что касается давления, то здесь используется давление порядка 300—1000 атм, но чаще всего — «среднее» давление ≈ 250 атм ввиду того, что оборудование, рассчитанное на очень высокое давление, дорого и процесс становится экономически менее выгодным.

Таким образом, наиболее выгодными условиями проведения синтеза аммиака в процессе Габера являются температура $\approx 450^\circ\text{C}$ и давление ≈ 250 атм. Хотя при этих условиях только около 20% исходных веществ превращается в аммиак, однако в результате использования циркуляционной технологической схемы (введение непрореагировавших H_2 и N_2 вновь в реакцию) суммарная степень превращения исходных веществ в аммиак является очень высокой (см. стадию (8) на рис. 20.2).

§ 20.2. Задачи и упражнения

20-1. Какие вещества называют: а) минералами; б) рудами? Есть ли в этих определениях смысловые различия?

20-2. Назовите не менее 3—4 примеров различных руд и напишите их химический состав.

20-3. Назовите примеры веществ, для промышленного получения которых главным исходным источником является морская вода.

20-4. Одним из наиболее распространенных в морской воде веществ является хлорид магния, содержание которого в ней составляет $6,75 \cdot 10^6 \text{ т/км}^3$. Рассчитайте максимальную массу магния, которую можно извлечь из 1 м^3 морской воды.

20-5. Водный раствор аммиака продается в аптеках под названием «нашатырный спирт». В технике водный раствор аммиака известен под названием «аммиачная вода». Назовите области использования этих растворов.

20-6. Приведите основные способы промышленного получения водорода.

20-7. Электролизом раствора NaCl получают одновременно H_2 , Cl_2 и гидроксид натрия NaOH .

Насыщенный водный раствор NaCl (рассол) подается в диафрагменный электролизер сверху (рис. 20.3). Запишите уравнения электролитического процесса. Объясните необходимость асбестовой

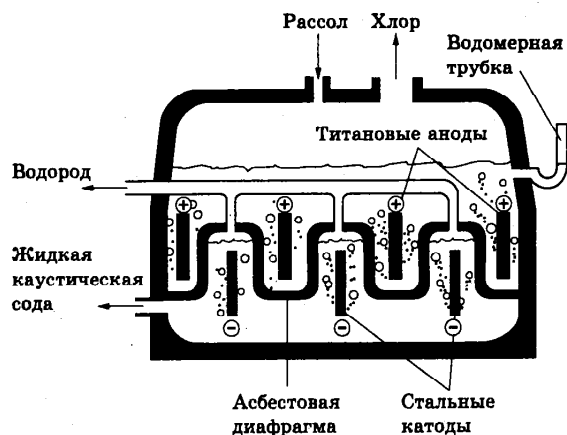


Рис. 20.3. Диафрагменный электролизер

диафрагмы в электролизере (отсюда его название) (см. решенную задачу 17-8).

20-8. Большую часть гидроксида натрия получают электролитическим способом. Однако в тех странах, где электроэнергия дорогá, гидроксид натрия получают практически исключительно из карбоната натрия. Процесс идет в несколько стадий. На первой стадии в реактор с мешалкой (*каустификатор*) заливают порцию 10%-ного раствора Na_2CO_3 массой 84 800 кг. Затем в каустификатор добавляют 4480 кг негашеной извести. Смесь нагревают при перемешивании в течение двух часов. За это время достигается 90%-ный выход. Рассчитайте массу полученного гидроксида натрия.

20-9. Сера встречается в природе в свободном виде (*самородная сера*), однако извлечение ее из подземных залежей — непростая задача. Решают эту задачу так называемым *методом Фраша*, схема которого показана на рис. 20.4.

На основе рис. 20.4 опишите физико-химические основы извлечения серы.

20-10. Ежегодное производство серной кислоты превышает 100 млн т. В настоящее время серную кислоту во всем мире получают с помощью *контактного* процесса. Этот процесс включает три стадии. Запишите уравнения химических реакций, происходящих на каждой стадии. Почему процесс называют контактным?

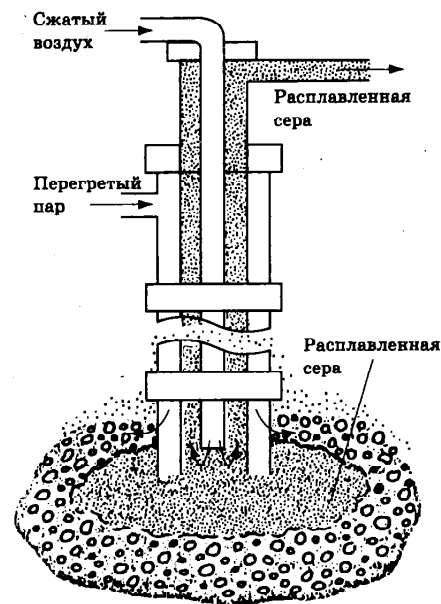


Рис. 20.4. Добыча серы по методу Фраша

20-11. Объясните, почему поглощение SO_3 на третьей стадии получения серной кислоты производят не водой, а 98%-ной серной кислотой.

20-12. Из 240 кг пирита было получено 294 кг серной кислоты. Рассчитайте выход серной кислоты (в %).

20-13. Белый фосфор получают восстановлением фосфата кальция в электрической печи без доступа воздуха и в присутствии кремнезема. Напишите соответствующее уравнение химической реакции и объясните, зачем используется песок, если восстановление фосфора в принципе возможно и без присутствия песка.

20-14. Процесс получения азотной кислоты в промышленности включает следующие стадии:

- 1) окисление аммиака до оксида азота (II);
- 2) окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV);
- 3) поглощение оксида азота (IV) водой и получение HNO_3 .

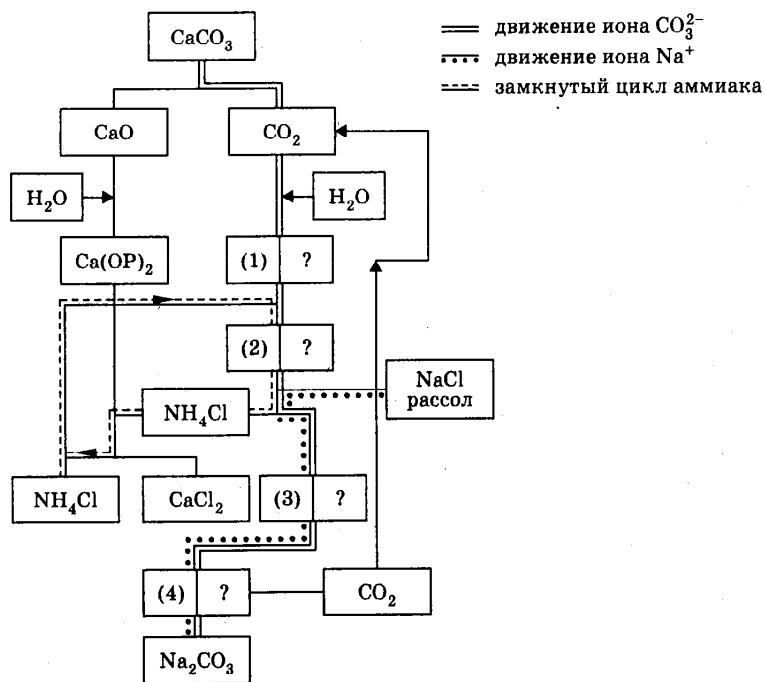
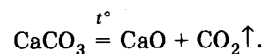
Запишите уравнения химических реакций, происходящих на каждой стадии, и укажите условия их протекания.

20-15. Суперфосфат получают обработкой предварительно размолотых апатитовых концентратов или природных фосфоритов серной кислотой. Напишите соответствующее уравнение реакции.

20-16. Удобрение с более высоким, чем в суперфосфате, содержанием фосфора — двойной суперфосфат — получают обработкой фосфорита фосфорной кислотой. Напишите уравнение реакции соответствующего процесса.

20-17. Концентрированное фосфорное удобрение — преципитат — получают частичной нейтрализацией фосфорной кислоты гидроксидом кальция. Напишите соответствующее уравнение химической реакции.

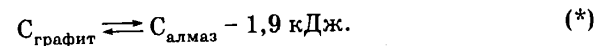
20-18. На рисунке показана схема получения соды по методу Сольве исходя из известняка, который обжигается в специальных печах:



Выразите уравнениями химических реакций процессы, обозначенные на схеме (1), (2), (3) и (4).

20-19. Можно ли получать по методу Сольве поташ?

20-20. Из термодинамических измерений известно давно, что для превращения графита в алмаз требуется затратить небольшое количество энергии:



Казалось бы, в таком случае при нагревании (реакция эндотермическая) легко осуществить синтез искусственных алмазов. Однако потребовались долгие годы, чтобы осуществить эту реакцию в промышленных масштабах. Объясните трудности, возникающие в процессе превращения (*).

20-21. Из какого из перечисленных минералов можно получить магний: боксит, куприт, гипс, доломит, пирит?

20-22. Какое из перечисленных веществ используют в электролитическом производстве алюминия: боксит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); глинозем (Al_2O_3); криолит (Na_3AlF_6); Al_2O_3 в криолите?

20-23. Для выплавки алюминия в электропечах используют криолит. Криолит получают обработкой плавиковой кислотой смеси, содержащей гидроксид алюминия и гидроксид натрия. Напишите уравнение этой реакции.

20-24. Какое количество вещества металлического алюминия можно получить, подвергая электролизу расплав Al_2O_3 в криолите, который содержит 500 кг Al_2O_3 ?

20-25. Наиболее распространенной рудой, содержащей хром, является хромистый железняк $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. При его восстановлении алюмотермическим способом получается сплав феррохром. Определите массовую долю хрома в феррохроме.

20-26. Для получения меди используют руду, содержащую минерал халькопирит. Какую массу металлической меди можно получить из 500 кг этого минерала, полагая, что процесс восстановления протекает со 100%-ным выходом?

20-27. С помощью электролиза проводят очистку некоторых металлов. Какой анод необходимо использовать при получении электролитически чистой меди, подвергая электролизу хлорид меди (II): платиновый, графитовый или медный?

20-28. Какая масса красного железняка, содержащего 78% оксида железа (III) (остальное — посторонние примеси), потребуется для получения 1,5 т сплава с массовой долей железа 95%?

20-29. Химизм восстановления железа из красного железняка в доменном процессе можно представить в виде четырех основных стадий: 1) образование *магнетита*; 2) восстановление магнетита до оксида железа (II); 3) восстановление оксида железа (II) до железа оксидом углерода (II); 4) восстановление до металлического железа коксом. Напишите соответствующие уравнения реакций.

20-30. При восстановлении железа из руды частично восстанавливаются различные примеси, содержащиеся в руде (например, SiO_2 или MnO). Напишите уравнения реакции восстановления примесей оксидом углерода (II).

20-31. Перечислите вещества, которые в *бессемеровском* способе получения сталей являются: а) окислителями; б) восстановителями.

20-32. Рассчитайте необходимые массы кремнезема, карбоната натрия и карбоната кальция для приготовления оконного стекла массой 150 кг следующего состава: $6,813 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 1,535 \text{ Na}_2\text{O}$.

*20-33. Для получения *цветных* стекол в исходную шихту добавляют оксиды переходных металлов. Добавка какого оксида определяет: а) синий; б) фиолетовый; в) изумрудно-зеленый цвет стекла?

20-34. Повышенной термической и химической стойкостью обладает силикатное стекло с добавкой *буры*. Такое стекло называется *пирексом*. Его примерный состав (в % по массе): SiO_2 (81%), CaO (0,5%), Na_2O (4,5%), Al_2O_3 (2%) и B_2O_3 (12%). Выразите химический состав пирекса через входящие в него оксиды.

*20-35. Одним из способов получения высокочистых металлов является синтез карбониллов металлов с их последующим разложением. В порошковой металлургии высокочистый порошок железа получают разложением пентакарбонила железа. Рассчитайте необходимую массу пентакарбонила железа для получения 5 кг порошкообразного железа.

*20-36. Выделение иода из раствора, полученного после выщелачивания золы морских водорослей, производится путем добавления оксида марганца (IV) и серной кислоты. Какая масса раствора, содержащего 1,5% KI , и какая масса MnO_2 потребуется для получения 250 кг иода?

3

Органическая химия

ГЛАВА 21

Основные понятия органической химии

Органическая химия — это химия соединений углерода (*органических соединений*). Согласно другому определению органическая химия — это химия углеводородов и их производных. Основой органической химии является *структурная теория*, или теория химического строения органических соединений, которая была разработана во второй половине XIX в. и в которую огромный вклад внесла научная школа русского химика А. М. Бутлерова.

Основные положения структурной теории:

1) Атомы в органических молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями в соответствии с их валентностью. Этот порядок называется химическим строением. Углерод во всех органических соединениях четырехвалентен.

2) Химическое строение можно выразить структурной формулой, в которой химические связи между атомами изображаются черточками. Общее число черточек, отходящих от каждого атома, равно его валентности.

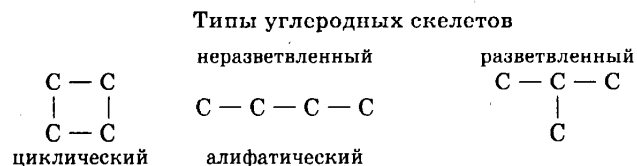
3) Физические и химические свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от строения молекул. Вещества, описываемые одинаковой молекулярной формулой (*изомеры*), могут иметь совершенно разные физические и химические свойства.

4) Атомы в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние. Свойства каждого атома зависят не только от его природы, но и от его окружения.

Для классификации органических соединений используют понятия «углеродный скелет» и «функциональная группа».

3. Органическая химия

Углеродный скелет — это *каркас* органической молекулы; он представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Во многих органических реакциях углеродный скелет остается неизменным. Углеродные скелеты бывают циклические, в которых углеродная цепь замкнута в цикл, и алифатические, в которых углеродная цепь не замкнута. Кроме того, скелеты бывают разветвленные и неразветвленные: в неразветвленных скелетах каждый атом углерода связан с одним или двумя атомами углерода, а в разветвленных скелетах хотя бы один атом углерода связан с тремя или четырьмя атомами углерода:



Атомы углерода в скелетах различают по числу химически связанных с ними других атомов углерода. Если данный атом углерода связан с одним атомом углерода, то его называют первичным, с двумя — вторичным, тремя — третичным и четырьмя — четвертичным.

Органические соединения классифицируют также по кратности связи углерод-углерод. Соединения, содержащие только одинарные связи углерод-углерод, называют насыщенными, или предельными; соединения со связями C=C или C≡C называют ненасыщенными, или непредельными. Соединения, в которых атомы углерода связаны только с атомами водорода, называют углеводородами.

Функциональные группы образуют все атомы, кроме водорода, или группы атомов, связанные с атомом углерода. *Функциональные группы* — это активные центры органических молекул. Именно они чаще всего испытывают химические превращения и определяют многие химические и физические свойства органических соединений. Важнейшие функциональные группы: —Cl (—F, —Br, —I), —OH, —CO—, —COOH, —NO₂, —NH₂.

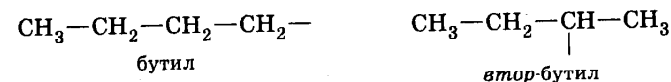
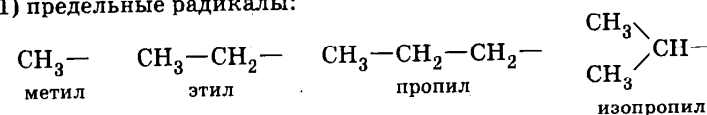
Соединения, имеющие одинаковые функциональные группы, но отличающиеся числом атомов углерода, обладают весьма похожими физическими и химическими свойствами. Такие соединения называют гомологами. *Гомологи* — это соединения, принадлежащие одному классу, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп —CH₂. Совокупность всех гомологов образует *гомологический ряд*.

Глава 21. Основные понятия органической химии

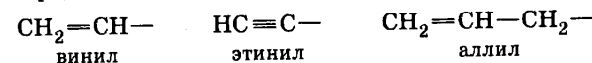
Для наименования органических соединений используют международную (систематическую) номенклатуру. Название органического соединения строится из названия главной цепи, образующего корень слова, и названий заместителей, используемых в качестве приставок или суффиксов. Главную цепь выбирают таким образом, чтобы она содержала функциональную группу или кратную связь и при этом включала максимально возможное число атомов углерода. Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца, ближе к которому находится функциональная группа или кратная связь. Если функциональных групп и кратных связей нет, то нумерацию цепи начинают с того конца, ближе к которому находится разветвление цепи.

Углеводородные заместители при главной цепи называют *радикалами*. Основные типы углеводородных радикалов:

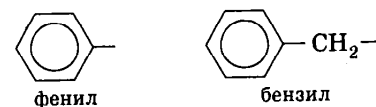
1) предельные радикалы:



2) непредельные радикалы:



3) ароматические радикалы:



Одно из основных положений структурной теории связано с существованием изомеров. *Изомеры* — это вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение молекул. Различают два основ-

ных типа изомерии — *структурную* и *пространственную*. Структурные изомеры отличаются друг от друга порядком соединения атомов. В пространственных изомерах порядок соединения атомов один и тот же, однако некоторые атомы благодаря электронным или геометрическим особенностям отличаются положением в пространстве относительно других атомов.

Структурные изомеры могут отличаться друг от друга: 1) строением углеродных скелетов; 2) положением функциональной группы; 3) положением кратной связи; 4) по классам органических соединений.

Пространственные изомеры (стереоизомеры) можно разделить на два класса: 1) *цис-транс*-изомеры; 2) *оптические* изомеры. *Цис-транс*-изомерия связана с разным положением заместителей относительно двойной связи С=С или одинарной связи С—С в циклах. *Оптическая* изомерия характерна для молекул, которые не совпадают со своим зеркальным отображением. *Таким свойством обладают любые молекулы, имеющие хотя бы один атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями.*

Все атомы в органических молекулах находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Смещение электронных облаков (электронной плотности) в молекуле под влиянием заместителей называют *электронными эффектами*. Если атом или группа атомов смещают электронную плотность на себя, то говорят, что они обладают *электроноакцепторными* свойствами и проявляют отрицательный электронный эффект. В противном случае они обладают *электронодонорными* свойствами и проявляют положительный эффект.

Смещение электронной плотности по цепи одинарных связей называют *индуктивным эффектом* и обозначают буквой *I*; смещение электронной плотности, передаваемое по цепи кратных связей, называют *мезомерным эффектом (M)*. Электронные эффекты основных функциональных групп и углеводородных радикалов перечислены ниже:

Электронный эффект	Индуктивный		Мезомерный	
	+I	-I	+M	-M
Группа	CH ₃ , C ₂ H ₅	CCl ₃ , Cl, Br, OH, NO ₂ , NH ₂	Cl, Br, OH, NH ₂	CNO, COOH, NO ₂

Все химические реакции происходят с разрывом и образованием химических связей. По типу разрыва связей органические реакции делят на *радикальные* и *ионные*. Радикальные реакции идут с *гомолитическим* разрывом ковалентной связи. При этом пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из частиц получает по одному электрону. Гомолитический разрыв характерен для неполярных или малополярных связей С—С, С—Н при нагревании или действии ультрафиолетового излучения.

Ионные реакции — это процессы, идущие с *гетеролитическим* разрывом ковалентных связей, когда оба электрона химической связи остаются с одной из образующихся частиц. В результате гетеролитического разрыва связи получаются заряженные частицы. Гетеролитический разрыв характерен для сильно полярных связей.

Органические реакции можно также классифицировать по структурному признаку аналогично неорганическим реакциям. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений: 1) присоединение; 2) замещение, при котором один атом (или функциональная группа) замещается на другой атом (или функциональную группу); 3) отщепление (элиминирование); 4) полимеризация; 5) окислительно-восстановительные реакции. Окисление — реакция, при которой под действием окислителя вещество приобретает атомы кислорода (или другого сильно электроотрицательного элемента, например, хлора) или теряет атомы водорода. Восстановление — реакция, обратная окислению. Под действием восстановителя органическое соединение, как правило, принимает атомы водорода или теряет атомы кислорода.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 17], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 19], [Третьяков, § 75—81], [Еремина, 1998, § 18], [Фримантл, т. 2, гл. 17], [Потапов, гл. 1].

§ 21.1. Типовые задачи с решениями

Задача 21-1. Установите молекулярную формулу углеводорода, если плотность его паров по воздуху равна 4,07.

Решение. Если неизвестен тип углеводорода, то его обычно обозначают общей формулой C_xH_y. Молярная масса углеводорода равна: $M(C_xH_y) = D_{\text{возд}} \cdot M(\text{возд}) = 4,07 \cdot 29 = 118 \text{ г/моль}$. Согласно молекулярной формуле та же молярная масса равна $12x + y$. Уравнение $12x + y = 118$ имеет бесконечно много решений даже в целых числах. Тем не менее единственное решение, имеющее химический смысл, можно найти методом перебора.

Сначала найдем максимально возможное число атомов углерода в данной молекуле: $x \leq 118/12 = 9,8$, поэтому число атомов углерода меньше или равно 9. Проведем перебор возможных значений x и y , уменьшая каждый раз значение x на единицу:

$x = 9, y = 118 - 9 \cdot 12 = 10$. Формула углеводорода — C_9H_{10} .

$x = 8, y = 118 - 8 \cdot 12 = 22$. Углеводород состава C_8H_{22} не существует, так как максимальное число атомов водорода соответствует алкану C_8H_{18} .

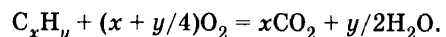
$x = 7, y = 118 - 7 \cdot 12 = 34$. Углеводород состава C_7H_{34} не существует.

Меньшие значения x тем более не дают разумных решений. Таким образом, химические требования могут накладывать жесткие ограничения на число решений алгебраических уравнений.

О т в е т. C_9H_{10} .

Задача 21-2. При сгорании некоторой массы неизвестного углеводорода образовалось 7,7 г углекислого газа и 3,6 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода и его массу.

Р е ш е н и е. Общая формула углеводородов — C_xH_y . Запишем общее уравнение полного сгорания всех углеводородов:



Количество вещества $\nu(C) = \nu(CO_2) = 7,7/44 = 0,175$ моль, количество вещества $\nu(H) = 2 \cdot \nu(H_2O) = 2 \cdot 3,6/18 = 0,4$ моль. Отсюда

$$x : y = \nu(C) : \nu(H) = 0,175 : 0,4 = 7 : 16.$$

Простейшая формула углеводорода — C_7H_{16} . Она отвечает классу предельных углеводородов (C_nH_{2n+2}) и поэтому совпадает с истинной формулой. Искомый углеводород — любой из изомеров гептана. Массу сгоревшего углеводорода определяем по уравнению реакции: $C_7H_{16} + 11O_2 = 7CO_2 + 8H_2O$.

$$\nu(C_7H_{16}) = \nu(CO_2)/7 = 0,025 \text{ моль, } m(C_7H_{16}) = 0,025 \cdot 100 = 2,5 \text{ г.}$$

О т в е т. 2,5 г C_7H_{16} .

Задача 21-3. Сколько химических связей содержится в молекуле гептана? Сколько из них связей С—С и С—Н?

Р е ш е н и е. Можно нарисовать структурную формулу гептана и посчитать все черточки, обозначающие связи, в этой формуле. Однако существует более «красивый» способ подсчета. Рассмотрим молекулу углеводорода общей формулы C_xH_y . Каждый атом углеро-

да имеет 4 валентных электрона, которые участвуют в образовании химических связей с другими атомами. Каждый атом водорода имеет один валентный электрон. Общее число валентных электронов в молекуле C_xH_y равно $(4x + y)$.

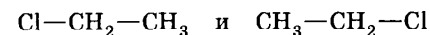
Теперь заметим, что каждая связь образована *ровно двумя* валентными электронами. Поэтому общее число химических связей в молекуле равно $(4x + y) / 2$. Для молекулы гептана $x = 7, y = 16$. Общее число связей равно $(4 \cdot 7 + 16)/2 = 22$.

Атом водорода одновалентен, поэтому он может образовывать связи только с атомами углерода. 16 атомов водорода образуют 16 связей С—Н, остальные шесть связей в молекуле — связи С—С.

О т в е т. 22 связи; 16 связей С—Н, шесть связей С—С.

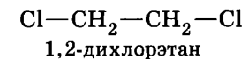
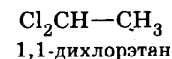
Задача 21-4. Приведите примеры хлорпроизводных этана, которые: а) имеют изомеры; б) не имеют изомеров.

Р е ш е н и е. В молекуле этана на хлор могут замещаться от одного до шести атомов водорода. Если заместить один атом, то получится хлорэтан C_2H_5Cl . В этой молекуле атом хлора может быть соединен с любым из двух атомов углерода. Структуры



представляют одно и то же соединение (одна молекула получается из другой поворотом на 180°). Таким образом, хлорэтан не имеет изомеров.

Если же на хлор заместить два атома водорода, то появляются две возможности: два атома хлора могут находиться у одного атома углерода и у разных атомов углерода:

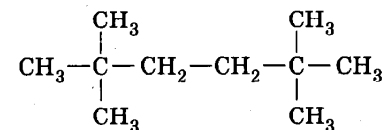


Эти две молекулы никаким способом нельзя совместить друг с другом, поэтому они представляют собой разные вещества. Следовательно, дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$ имеет изомеры.

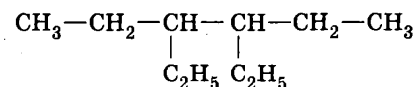
О т в е т. а) $C_2H_4Cl_2$; б) C_2H_5Cl .

Задача 21-5. Напишите структурную формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишите формулу его изомера, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только этильные радикалы.

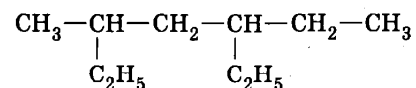
Р е ш е н и е. Структурная формула 2,2,5,5-тетраметилгексана:



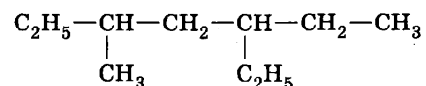
В качестве изомера с этильными радикалами можно взять углеводород, имеющий шесть атомов углерода в главной цепи и два этильных заместителя в положениях 3 и 4, т. е. 3,4-диэтилгексан:



Обратите внимание на то, что этильные группы *нельзя* помещать вблизи конца цепи (у второго и пятого атомов углерода), так как в этом случае они войдут в состав основной цепи, а заместителями будут метильные радикалы, что противоречит условию задачи. Например, углеводород



можно представить в эквивалентном виде:

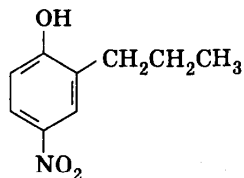


Он называется 3-метил-5-этилгептан и не удовлетворяет условию задачи, так как один из заместителей представляет собой метильный радикал.

О т в е т. Возможный изомер — 3,4-диэтилгексан.

Задача 21-6. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда нитрофенола. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 11 атомов водорода в молекуле.

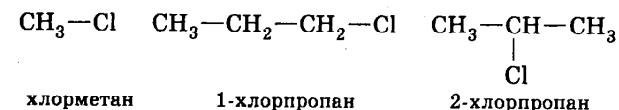
Р е ш е н и е. Молекулярная формула нитрофенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NO}_2$). Гомологи нитрофенола отличаются от него на n групп CH_2 и имеют общую формулу $\text{C}_{n+6}\text{H}_{2n+5}\text{NO}_2$. 11 атомов водорода ($n = 3$) имеет, например, 2-пропил-4-нитрофенол:



О т в е т. $\text{C}_{n+6}\text{H}_{2n+5}\text{NO}_2$.

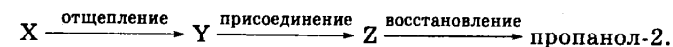
Задача 21-7. Сколько ближайших гомологов есть у хлорэтана $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$? Напишите их структурные формулы.

Р е ш е н и е. Ближайшие гомологи соединения могут иметь на один атом углерода меньше или больше, чем само соединение. Таким образом, ближайшие гомологи хлорэтана имеют формулы CH_3Cl и $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$. Формула CH_3Cl отвечает единственному веществу — хлорметану. Составу $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ отвечают два вещества, различающиеся положением функциональной группы (т. е. атома хлора) в углеродной цепи. Таким образом, хлорэтан имеет три ближайших гомолога:



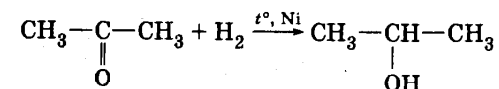
О т в е т. Три ближайших гомолога.

***Задача 21-8.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

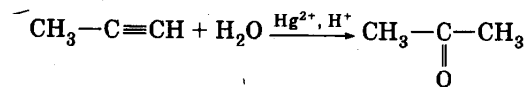


Р е ш е н и е. Задача удобно решается методом *ретросинтеза*, т. е. составлением последовательности реакций от продуктов к исходным веществам (от конца к началу).

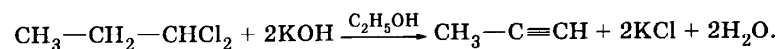
Для реакции восстановления обратной является реакция окисления. При окислении пропанола-2 образуется ацетон (диметилкетон), следовательно, пропанол-2 образуется при восстановлении ацетона (вещество Z):



Для реакции присоединения обратной является реакция отщепления. Если от молекулы ацетона отнять молекулу воды (мысленно), то получится молекула C_3H_4 (пропин). В свою очередь, ацетон образуется в результате гидратации пропина (вещество Y):



Наконец, основной способ получения алкинов — отщепление двух молекул хлороводорода от дихлоралканов под действием спиртового раствора щелочи:



Вещество X — 1,1-дихлорпропан.

О т в е т. X — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$, Y — $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, Z — $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

§ 21.2. Задачи и упражнения

21-1. Найдите простейшую формулу углеводорода, содержащего 92,31% углерода по массе.

21-2. Установите молекулярную формулу углеводорода, если плотность его паров по воздуху равна 1,52.

21-3. Установите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 85,71% углерода по массе, если плотность его паров по воздуху равна 2,41.

21-4. Напишите структурные формулы двух органических веществ, которые содержат 54,5% С, 9,1% Н, 36,4% О по массе.

21-5. Приведите пример двух изомеров, резко отличающихся друг от друга по физическим и химическим свойствам.

21-6. Приведите по два примера органических соединений, в которых все атомы водорода: а) одинаковые; б) разные.

21-7. Сколько химических связей (и каких) содержится в молекуле: а) бутана; б) бутанола-1; в) бутановой кислоты?

21-8. Приведите структурную формулу углеводорода, в молекуле которого имеются пять σ -связей и четыре π -связи.

21-9. Приведите структурную формулу углеводорода, в молекуле которого имеются семь σ -связей и три π -связи.

21-10. Почему в молекулах углеводородов всегда четное число атомов водорода?

21-11. Приведите пример органического соединения, в молекуле которого число атомов углерода больше числа атомов водорода.

21-12. Приведите формулы пяти углеводородов, двух кислотсодержащих и одного азотсодержащего соединения, не имеющих изомеров.

21-13. Являются ли метанол CH_3OH и фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ гомологами? Дайте мотивированный ответ.

21-14. Сколько ближайших гомологов есть у пропанола-2? Напишите их структурные формулы.

21-15. К какому типу изомеров относятся: а) 2-метилпентан и 3-метилпентан; б) бутен-1 и циклобутан; в) пропанол-1 и пропанол-2?

21-16. Какой простейший углеводород имеет *цис-транс*-изомеры?

21-17. Даны следующие вещества: циклопентан, циклопентен, бутадиен, 2-метилпентан, гептен-4, этилциклопропан. Выберите из них: а) изомеры; б) гомологи 2-метилбутена-1.

21-18. Даны следующие вещества: циклогексен, ацетилен, гексин-2, диметилбутин, бутадиен-1,3, октадиен-2,4, октан, гептен-3, метилциклопентан. Выберите из них: а) изомеры; б) гомологи гексадиена.

21-19. Даны следующие вещества: циклобутан, ацетилен, гептан, бутен-2, циклогексан, триметилбутан, бутин-1, бутадиен-1,3. Выберите из них все пары: а) изомеров; б) гомологов. Напишите формулы веществ.

21-20. Сколько первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода содержится в молекуле 2-метилпентана?

21-21. Напишите структурные формулы двух первичных спиртов, один из которых имеет разветвленный скелет, а другой — неразветвленный.

21-22. Напишите формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Приведите формулу его изомера, в молекуле которого имеются только четыре первичных атома углерода.

21-23. Напишите структурную формулу 3,3-диэтилгексана. Напишите формулу изомера этого соединения, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только метильные радикалы.

21-24. Напишите структурную формулу 2,3,4,5-тетраметилгексана-3. Приведите формулу изомера этого соединения с менее разветвленным углеродным скелетом.

21-25. Напишите структурную формулу 2,5-диметилгексана-1. Приведите формулу его изомера с более разветвленным углеродным скелетом.

21-26. Напишите структурную формулу 1,2,3-триметилбензола. Приведите формулы двух его ближайших гомологов, содержащих две разные боковые цепи.

21-27. Напишите структурную формулу 1,2-диэтилбензола. Приведите формулу его изомера, имеющего в бензольном ядре только один заместитель разветвленного строения.

21-28. Приведите структурные формулы всех спиртов, изомерных диэтиловому эфиру.

21-29. Приведите формулы всех простых эфиров, изомерных бутанолу.

21-30. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда молочной (2-гидроксипропановой) кислоты. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 12 атомов водорода в молекуле.

21-31. Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих две двойные связи, одну тройную связь и два цикла. Сколько химических связей содержит молекула этого ряда, в состав которой входят n атомов углерода?

21-32. Какой из атомов — Cl или Br — проявляет больший индуктивный эффект в галогензамещенных углеводородах?

21-33. Приведите пример функциональной группы, у которой индуктивный и мезомерный эффект имеют разные знаки.

21-34. Приведите все возможные структурные формулы вещества состава $C_5H_{12}O$, которое при взаимодействии с концентрированной серной кислотой превращается в соединение состава C_5H_{10} , окисляется в кислой среде перманганатом калия в соединение $C_5H_{10}O_2$, при взаимодействии с бромоводородом превращается в вещество $C_5H_{11}Br$. Напишите уравнения реакций с одним из изомеров.

21-35. Приведите формулу любого соединения состава $C_nH_{2n}O$, существующего в форме *цис*- и *транс*-изомеров.

21-36. Из перечисленных ниже веществ выберите то, которое имеет оптические изомеры: глицерин, щавелевая кислота, 2-хлорпропанол-1, ацетальдегид, глицерин. Напишите структурные формулы изомеров.

21-37. Напишите структурную формулу простейшего алкана, который может существовать в виде двух оптических изомеров. Назовите это соединение.

21-38. Напишите структурную формулу простейшего алифатического одноатомного спирта, который может существовать в виде двух оптических изомеров. Назовите это соединение.

*21-39. Предложите возможную структурную формулу вещества, о котором известно, что оно: а) реагирует с щелочным раствором гидроксида меди (II); б) реагирует с бромоводородной кислотой; в) не реагирует с аммиаком; г) содержит три атома углерода; д) оптически активно. Напишите схемы соответствующих реакций и укажите асимметрический атом углерода.

*21-40. Предложите возможную структурную формулу вещества, о котором известно, что оно: а) реагирует с карбонатом натрия; б) не реагирует с бромоводородной кислотой; в) реагирует с подкисленным раствором перманганата калия; г) содержит четыре атома углерода; д) оптически активно. Напишите схемы соответствующих реакций и укажите асимметрический атом углерода.

21-41. Напишите формулы всех соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое кольцо и радикал состава C_3H_7 .

21-42. Напишите структурные формулы двух соединений состава C_4H_8O с разветвленным углеродным скелетом.

21-43. Напишите структурные формулы двух ароматических соединений состава $C_9H_{12}O$ с разветвленным углеродным скелетом.

*21-44. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиридиновое кольцо и два метильных радикала.

*21-45. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и два фенильных радикала.

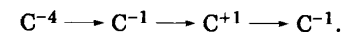
*21-46. Нафталин представляет собой конденсированную систему, состоящую из двух бензольных колец. Сколько может быть изомерных дихлорнафталинов? Напишите структурные формулы всех изомеров.

*21-47. Приведите формулы всех простых эфиров с одной разветвленной углеродной цепью, являющихся изомерами диметилбутанола.

21-48. Приведите структурную формулу простейшего двухатомного спирта с разветвленной углеродной цепью. Приведите для этого соединения формулы: а) четырех изомеров; б) двух ближайших гомологов.

21-49. Изомерные соединения А и В C_3H_6O при гидрировании превращаются в один и тот же спирт. А обесцвечивает бромную воду, тогда как В — нет. Напишите их структуры и схемы упомянутых реакций.

*21-50. Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:



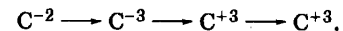
В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомым атом углерода.

*21-51. Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:



В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомым атом углерода.

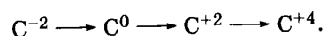
*21-52. Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:



В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомым атом углерода.

3. Органическая химия

*21-53. Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:

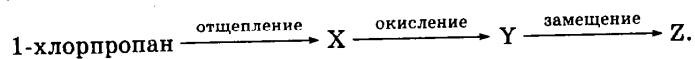


В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомым атом углерода.

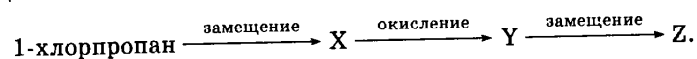
21-54. Приведите по два примера реакций, протекающих с разрывом: а) σ -; б) π -связей углерод-углерод. Укажите условия протекания реакций.

21-55. Приведите пример органического соединения, которое может вступать в реакции замещения и отщепления. Напишите уравнения этих реакций.

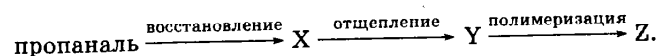
21-56. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



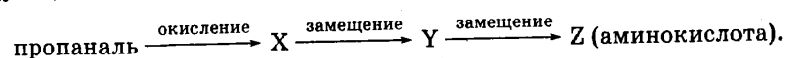
21-57. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



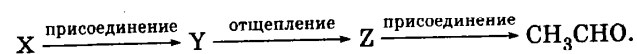
21-58. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



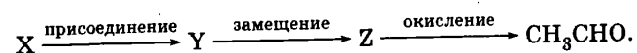
21-59. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



21-60. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

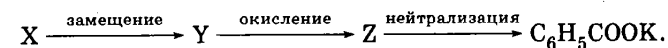


21-61. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

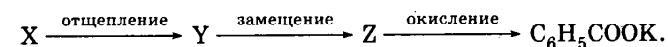


Глава 21. Основные понятия органической химии

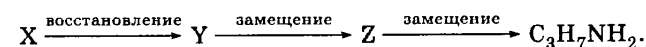
21-62. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



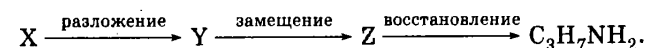
21-63. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



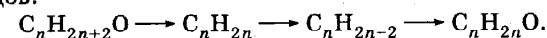
21-64. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



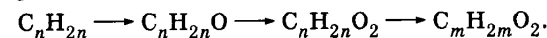
21-65. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



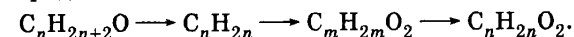
21-66. Напишите уравнения реакций (для выбранного вами значения n), соответствующие следующим превращениям гомологических рядов:



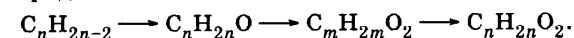
21-67. Напишите уравнения реакций (для выбранных вами значений n и m), соответствующие следующим превращениям гомологических рядов:



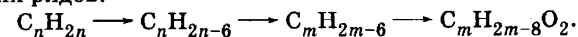
*21-68. Напишите уравнения реакций (для выбранных вами значений n и m), соответствующие следующим превращениям гомологических рядов:



*21-69. Напишите уравнения реакций (для выбранных вами значений n и m), соответствующие следующим превращениям гомологических рядов:



*21-70. Напишите уравнения реакций (для выбранных вами значений n и m), соответствующие следующим превращениям гомологических рядов:



ГЛАВА 22

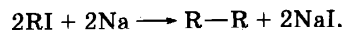
Предельные углеводороды

Предельные (насыщенные) углеводороды содержат только одинарные σ -связи С—С и С—Н. В зависимости от строения углеродного скелета предельные углеводороды делят на *алифатические* (алканы) и *циклические* (циклоалканы). Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} , циклоалканов — C_nH_{2n} .

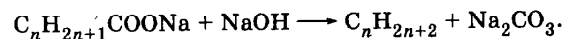
Номенклатура алканов имеет особое значение, поскольку названия большинства органических веществ строят на основе названия алкана с тем же углеродным скелетом. Первые четыре члена гомологического ряда алканов имеют тривиальные названия: метан, этан, пропан, бутан. Далее названия углеводородов образуются из греческих и латинских числительных с добавлением суффикса -ан: пентан, гексан, гептан и т. д. Названия алканов с разветвленной цепью строят по названию самой длинной цепи с указанием заместителей (одновалентных органических радикалов) и их места в углеродной цепи.

Основной вид изомерии для алканов — изомерия углеродного скелета. Начиная с C_4H_{10} одной и той же молекулярной формуле отвечают несколько алканов, различающихся строением углеродного скелета (т. е. числом атомов углерода в главной цепи и/или положением заместителей). Число возможных изомеров C_nH_{2n+2} резко увеличивается с ростом n .

Основные природные источники алканов — нефть и природный газ. Синтетические способы получения алканов классифицируют по длине углеродного скелета. Из реакций с сохранением углеродного скелета важнейшая — гидрирование ненасыщенных углеводородов. С удвоением углеродного скелета протекает *реакция Вюрца* — взаимодействие алкилгалогенидов с натрием, которое дает симметричные алканы:



Уменьшение углеродного скелета на один атом происходит при сплавлении солей карбоновых кислот с избытком щелочи: образуются алканы, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходная соль:



Алканы — достаточно инертные соединения, что объясняется высокой прочностью σ -связей С—С и С—Н, а также их неполярностью. Эти связи могут расщепляться только под действием активных

свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны *радикальные реакции*, в которых атомы водорода замещаются на другие атомы или группы атомов. Важнейшие реакции радикального замещения с разрывом связей С—Н — галогенирование при нагревании или освещении и нитрование под действием разбавленной азотной кислоты. В реакциях замещения легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода. Из реакций с разрывом связей С—С наибольшее значение имеют изомеризация и крекинг (термический или каталитический).

Циклоалканы отличаются от алканов, во-первых, тем, что в их молекулах отсутствует свободное вращение вокруг С—С связей, поэтому некоторые их производные могут существовать в виде *цис-транс*-изомеров. Во-вторых, циклоалканы, содержащие от трех до пяти атомов в цикле, могут присоединять водород или галогены с раскрытием цикла.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 18], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 20], [Третьяков, § 82], [Еремина, 1998, § 19], [Фримантл, т. 2, гл. 18.1], [Потапов, гл. 2, 3].

§ 22.1. Типовые задачи с решениями

Задача 22-1. Определите молекулярную формулу алкана, массовая доля водорода в котором равна 16,67%.

Решение. 1-й способ. Возьмем образец алкана массой 100 г и найдем мольное отношение водорода и углерода:

$$\nu(H) : \nu(C) = (16,67/1) : (83,33/12) = 2,4 = 12 : 5.$$

Простейшая формула углеводорода — C_5H_{12} . Так как эта формула соответствует ряду C_nH_{2n+2} , то она является истинной формулой алкана.

2-й способ. Возьмем один моль алкана C_nH_{2n+2} , который содержит $2n + 2$ моль атомов водорода массой $2n + 2$ г. Масса углеводорода равна $12n + 2n + 2 = 14n + 2$ г. Для массовой доли водорода получаем уравнение:

$$\omega(H) = (2n + 2)/(14n + 2) = 0,1667,$$

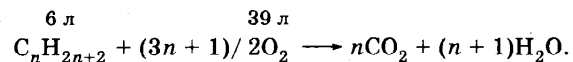
откуда $n = 5$.

Ответ. C_5H_{12} .

Задача 22-2. Определите молекулярную формулу алкана, если известно, что для сжигания 6 л этого вещества потребовалось 39 л кислорода. Сколько литров углекислого газа при этом образовалось?

3. Органическая химия

Решение. Запишем общее уравнение сгорания алканов C_nH_{2n+2} :



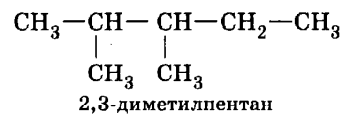
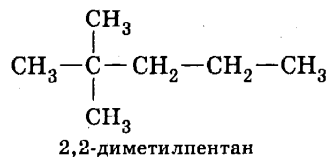
Объем кислорода в 6,5 раз превышает объем алкана. По закону Авогадро это означает, что для сгорания 1 моль алкана требуется 6,5 моль кислорода, т. е. $(3n + 1)/2 = 6,5$, откуда $n = 4$. Формула алкана — C_4H_{10} .

Из закона Авогадро также следует, что объем углекислого газа в $n = 4$ раза превышает объем алкана: $V(CO_2) = 4 \cdot 6 = 24$ л.

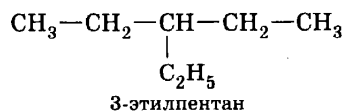
О т в е т. C_4H_{10} ; 24 л CO_2 .

Задача 22-3. Напишите структурные формулы всех алканов с пятью атомами углерода в главной цепи, плотность паров которых по водороду равна 50. Назовите их по систематической номенклатуре.

Решение. Молярная масса алканов равна: $M(C_nH_{2n+2}) = 2 \cdot 50 = 100$ г/моль, откуда $n = 7$. Из семи атомов углерода пять составляют главную цепь, а два входят в состав заместителей: двух групп $-CH_3$ или одной группы $-C_2H_5$. Две группы $-CH_3$ могут находиться в следующих положениях при главной цепи: 2,2-; 2,3-; 2,4-; 3,3-.



Одна группа $-C_2H_5$ может находиться только в положении 3, в противном случае она войдет в состав главной цепи и длина последней будет превышать пять атомов углерода:

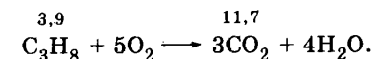


О т в е т. Пять изомеров состава C_7H_{16} .

Глава 22. Предельные углеводороды

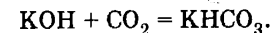
Задача 22-4. Какой минимальный объем 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,09 г/мл) потребуется для поглощения продуктов полного сгорания 100 л пропана (измерено при температуре 20 °С и давлении 95 кПа)?

Решение. Запишем уравнение сгорания:



Для расчета количества вещества пропана надо использовать уравнение Клапейрона—Менделеева: $v(C_3H_8) = PV/RT = 95 \cdot 100 / (8,31 \cdot 293) = 3,9$ моль. Согласно уравнению реакции $v(CO_2) = 3 \cdot 3,9 = 11,7$ моль.

Минимальное количество вещества гидроксида калия, которое требуется для поглощения углекислого газа, соответствует образованию кислой соли по уравнению:

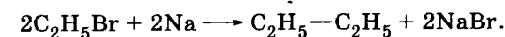


$v(KOH) = v(CO_2) = 11,7$ моль; $m(KOH) = 11,7 \cdot 56 = 655,2$ г; $m(p-ра KOH) = 655,2/0,1 = 6552$ г; $V(p-ра KOH) = 6552/1,09 = 6011$ мл $\approx 6,01$ л.

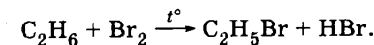
О т в е т. 6,01 л.

Задача 22-5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых из метана можно получить бутан.

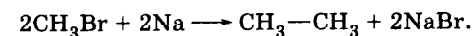
Решение. Задачу удобно решать методом ретросинтеза, т. е. от конца цепочки превращений к началу. Бутан — симметричный углеводород и поэтому может быть получен по реакции Вюрца:



Бромэтан образуется при взаимодействии этана с бромом при освещении или нагревании:

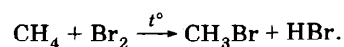


Этан — симметричный углеводород и может быть получен по реакции Вюрца:

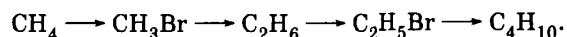


Бромметан образуется при взаимодействии метана с бромом при освещении или нагревании:

3. Органическая химия

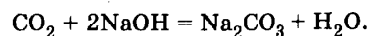


Таким образом, схема превращения метана в бутан выглядит следующим образом:



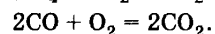
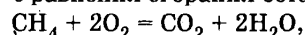
Задача 22-6. При пропускании 11,2 л смеси метана, оксида углерода (IV) и оксида углерода (II) через раствор гидроксида натрия, взятый в избытке, объем исходной смеси уменьшился на 4,48 л (н. у.). Для полного сгорания оставшейся смеси потребовалось 6,72 л (н. у.) кислорода. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

Решение. При пропускании смеси через раствор щелочи поглощается только оксид углерода (IV):



Объем поглощенного CO_2 составляет 4,48 л. Следовательно, $\nu(\text{CO}_2) = 4,48/22,4 = 0,2$ моль. После поглощения CO_2 объем смеси составил $11,2 - 4,48 = 6,72$ л, что соответствует 0,3 моль.

Уравнения сгорания оставшихся газов:



Пусть в смеси было x моль CH_4 и y моль CO , тогда на сгорание CH_4 израсходовано $2x$ моль O_2 , а на сгорание CO — $y/2$ моль O_2 ; всего израсходовано $6,72/22,4 = 0,3$ моль O_2 . Составим систему уравнений:

$$x + y = 0,3,$$

$$2x + y/2 = 0,3.$$

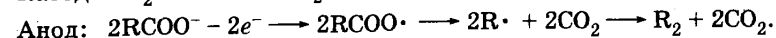
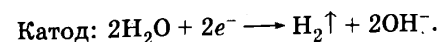
Отсюда $x = 0,1$, $y = 0,2$. Значит, в исходной смеси было 0,1 моль CH_4 (2,24 л, или 20%), 0,2 моль CO (4,48 л, или 40%) и 0,2 моль CO_2 (4,48 л, или 40%).

Ответ. 20% CH_4 , 40% CO , 40% CO_2 .

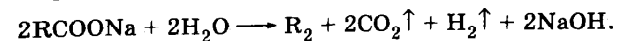
***Задача 22-7.** При электролизе водного раствора натриевой соли одноосновной карбоновой кислоты с неразветвленным скелетом на аноде образовались газ и жидкость, содержащая 84,21% углерода по массе. Определите неизвестную соль и напишите уравнение реакции электролиза.

Решение. При электролизе водного раствора RCOONa на электродах протекают следующие процессы:

Глава 22. Предельные углеводороды



Суммарное уравнение электролиза имеет вид:



R — предельный радикал, который описывается формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Следовательно, углеводород R_2 относится к классу алканов и имеет формулу $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}$. Значение n можно определить из массовой доли углерода (см. выше задачу 22-1):

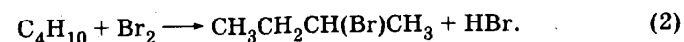
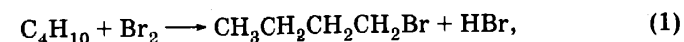
$$\omega(\text{C}) = 24n/(28n + 2) = 0,8421,$$

откуда $n = 4$. Радикал R называется бутил, C_4H_9 . Электролизу подвергалась натриевая соль пентановой (валериановой) кислоты, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COONa}$.

Ответ. $\text{C}_4\text{H}_9\text{COONa}$.

***Задача 22-8.** При нагревании смеси 1,8 моль брома с избытком бутана образовалось два монобромпроизводных и поглощено 19,0 кДж. При нагревании такого же количества исходной смеси до более высокой температуры поглотилось 19,4 кДж. В обоих случаях бром прореагировал полностью. Известно, что при образовании 1-бромбутана из простых веществ выделяется на 4,0 кДж/моль меньше, чем при образовании 2-бромбутана. Найдите теплоты обеих реакций и выход 1-бромбутана во второй реакции, если в первой реакции он составил 38,9%. Теплоты реакций можно считать не зависящими от температуры.

Решение. Запишем уравнения реакции в следующем виде:



В первом опыте в этих реакциях образовалось $1,8 \cdot 0,389 = 0,7$ моль 1-бромбутана и $1,8 - 0,7 = 1,1$ моль 2-бромбутана.

Если обозначить молярные теплоты реакций (1) и (2) через Q_1 и Q_2 , то

$$-19 = 0,7 \cdot Q_1 + 1,1 \cdot Q_2. \quad (3)$$

Найти связь между теплотами реакций Q_1 и Q_2 можно, если заметить, что в реакциях (1) и (2) все вещества одинаковы, кроме бромбутанов. Поэтому из закона Гесса следует, что разность теплот этих

реакций равна разности теплот образования 1-бромбутана и 2-бромбутана:

$$Q_1 - Q_2 = Q_{\text{обр}}(1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}) - Q_{\text{обр}}(2\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}) = -4. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), находим: $Q_1 = -13,0$, $Q_2 = -9,0$ кДж/моль.

Пусть во втором опыте образовалось x моль 1-бромбутана и $(1,8 - x)$ моль 2-бромбутана, тогда:

$$-19,4 = x \cdot Q_1 + (1,8 - x) \cdot Q_2,$$

откуда $x = 0,8$. Выход 1-бромбутана равен $0,8/1,8 = 0,444$.

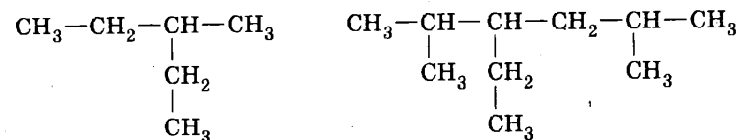
О т в е т. $-13,0$ и $-9,0$ кДж/моль; выход 44,4%.

§ 22.2. Задачи и упражнения

22-1. Напишите структурные формулы всех углеводородов состава C_3H_{12} .

22-2. Напишите структурную формулу простейшего алкана, в молекуле которого есть только первичные и четвертичные атомы углерода.

22-3. Назовите следующие углеводороды:



22-4. Напишите структурные формулы изомерных предельных углеводородов состава C_7H_{16} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их по систематической номенклатуре. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.

22-5. Среди перечисленных ниже веществ выберите пары изомеров: 3-этилпентан; декан; 2,2-диметилпропан; 4-изопропилгептан; изопентан; 2,2,3-триметилбутан.

*22-6. Сколько химических связей C—C и C—H содержится в молекуле алкана $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$?

22-7. Сколько электронов содержится в молекуле этана? Сколько из них участвует в образовании химических связей?

22-8. Напишите общую формулу гомологического ряда предельных углеводородов, содержащих в молекуле два изолированных цикла.

22-9. Напишите структурные формулы всех возможных радикалов состава C_2H_5^- , C_3H_7^- , C_4H_9^- .

22-10. Напишите структурные формулы всех соединений состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$.

22-11. Напишите структурные формулы всех циклоалканов состава C_4H_8 .

22-12. Напишите структурные формулы одного изомера и одного ближайшего гомолога циклопентана.

22-13. Определите молекулярную формулу и вычислите элементный состав (в % по массе) предельных углеводородов, плотность паров которых по водороду равна 36.

22-14. Углеводород массой 10,2 г занимает объем 6,20 л при давлении 0,92 атм и температуре 27 °С. Назовите этот углеводород.

22-15. Определите молекулярную формулу алкана, если известно, что его пары в 2,5 раза тяжелее аргона.

22-16. Газообразный углеводород имеет плотность 1,965 г/л при н. у. Рассчитайте молярную массу углеводорода и назовите его.

22-17. Определите молекулярную формулу алкана, если известно, что для его сжигания потребовалось 10 л кислорода и при этом образовалось 6 л углекислого газа. Сколько литров алкана вступило в реакцию?

22-18. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, если известно, что при полном сгорании 8,6 г этого соединения образовалось 13,44 л (н. у.) оксида углерода (IV).

22-19. В веществе А содержится 83,72% углерода по массе и водород. Установите возможные структурные формулы А.

22-20. Углеводород имеет элементный состав: 82,76% углерода и 17,24% водорода (по массе). При хлорировании (радикальном) углеводород образует два изомерных монохлорида — первичный и третичный. Определите строение исходного углеводорода.

22-21. Газ, образующийся при полном сгорании 0,1 моль предельного углеводорода, пропустили через избыток известковой воды, при этом выпало 60 г осадка. Определите молекулярную формулу и строение предельного углеводорода, если известно, что он содержит один четвертичный атом углерода.

22-22. Не проводя точных вычислений, укажите, как изменяются массовые доли углерода и водорода с увеличением n в гомологическом ряду: а) алканов; б) циклоалканов.

22-23. Определите молекулярную формулу хлорпроизводного пропана, в 32,0 г которого содержится 20,1 г хлора. Сколько существует изомеров у этого соединения?

22-24. При сжигании 7,2 г органического вещества, плотность паров которого по водороду равна 36, образовалось 22 г оксида угле-

рода (IV) и 10,8 г воды. Определите строение исходного соединения, если известно, что при радикальном хлорировании его может образоваться только одно монохлорпроизводное.

22-25. При сжигании некоторой массы вещества, в состав которого входят углерод, водород и хлор, было получено 0,44 г оксида углерода (IV) и 0,18 г воды. Из хлора, содержащегося в пробе равной массы (после превращения его в ряде реакций в хлорид-ион), было получено 1,435 г хлорида серебра. Определите формулу исходного вещества и укажите, как оно может быть получено.

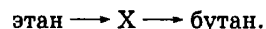
22-26. Незвестный углеводород смешали в замкнутом сосуде при 150 °С с избытком кислорода и смесь подожгли. После завершения реакции и приведения к первоначальным условиям давление в сосуде не изменилось. Какой углеводород был взят?

*22-27. Известно, что не существует общей формулы для подсчета числа структурных изомеров алканов C_nH_{2n+2} . Однако можно получить много оценок сверху, т. е. выражений, значение которых заведомо превосходит число изомеров при любом n . Предложите одну из таких оценок и обоснуйте ее выбор исходя из структурных соображений.

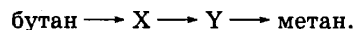
22-28. Предложите по одному способу получения этана из соединений, содержащих: а) такое же; б) меньшее; в) большее число атомов углерода.

22-29. Из каких веществ можно получить 2-метилбутан? Напишите уравнения реакций.

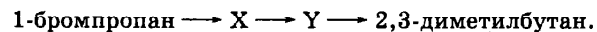
22-30. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



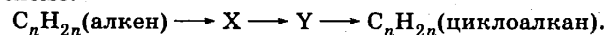
22-31. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



22-32. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



*22-33. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



*22-34. Напишите последовательность реакций, с помощью которых из метана можно получить 2,2,3,3-тетраметилбутан.

22-35. При гидролизе карбида алюминия образовался метан объемом 2,24 л (н. у.). Вычислите массу образовавшегося гидроксида алюминия.

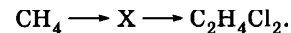
22-36. Рассчитайте, какой объем метана (н. у.) можно получить при сплавлении 10 г безводного ацетата натрия с избытком гидроксида натрия.

22-37. При сплавлении 28,8 г натриевой соли предельной монокарбоновой кислоты с избытком гидроксида натрия выделилось 4,63 л газа (н. у.), что составляет 79% от теоретического выхода. Определите, какой выделился газ.

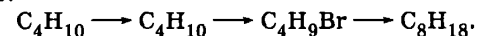
✓ 22-38. При прокаливании смеси массой 49 г, состоящей из ацетата калия и избытка гидроксида калия, выделился газ, прореагировавший при освещении с парами брома. В результате последней реакции образовалось 25,3 г трибромметана. Выход трибромметана составил 50% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

22-39. Приведите примеры реакций с участием предельных углеводородов, протекающих: а) с удлинением углеродной цепи; б) с уменьшением углеродной цепи; в) с раскрытием цикла.

22-40. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

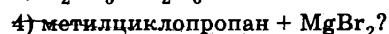
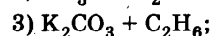
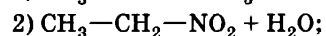
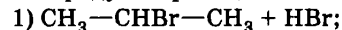


22-41. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Напишите структурные формулы веществ.

✓ *22-42. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

22-43. При окислении углеводорода А образуется соединение В в количестве вдвое большем, чем вещество А. При взаимодействии В с магнием образуются вещество С и водород. Приведите возможные формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

✓ *22-44. При хлорировании некоторого алкана получена смесь двух монохлорпроизводных и трех дихлорпроизводных. Установите возможное строение алкана.

22-45. Напишите уравнения реакций циклопропана с водородом и хлороводородом.

22-46. Напишите в общем виде уравнение сгорания циклоалканов.

*22-47. Какое вещество образуется при нагревании хлорциклопентана с натрием? Как называется эта реакция?

22-48. Соединение X в определенных условиях способно присоединять бром, бромоводород и водород, однако не реагирует с озоном и с водным раствором перманганата калия при 25 °С. При действии хлора на свету вещество X дает только одно монохлорпроизводное. Определите простейшее вещество X, которое имеет перечисленные выше химические свойства. Напишите уравнения реакций.

22-49. Какой объем кислорода требуется для сжигания 10 л этана?

22-50. При дегидрировании бутана объемом 10 л выделилось 20 л водорода. Установите молекулярную формулу образовавшегося продукта. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

22-51. Какой объем хлора (н. у.) необходим для получения 50 г хлороформа из метана, если реакция протекает с выходом 50%?

22-52. Какой объем 11%-ной азотной кислоты (плотность 1,06 г/мл) необходим для нитрования смеси газообразных алканов объемом 89,6 л (н. у.)?

22-53. Какой объем водорода образуется при термическом крекинге метана объемом 200 м³?

22-54. Чему равна плотность по воздуху смеси газов, образовавшихся при крекинге октана, если принять, что крекинг происходит количественно?

22-55. При крекинге предельного углеводорода образовалась смесь двух углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода. Плотность смеси по водороду равна 28,5. Напишите уравнение крекинга.

22-56. Продукты полного сгорания (в избытке кислорода) 6,72 л (н. у.) смеси этана и пропана пропустили через избыток известковой воды. При этом образовалось 80 г осадка. Определите состав (в л) исходной смеси газов.

22-57. При сгорании некоторого количества циклического предельного углеводорода образовалось 13,2 г углекислого газа. Сколько граммов воды при этом образовалось?

22-58. Для нейтрализации хлороводорода, образовавшегося при радикальном хлорировании 112 мл (н. у.) газообразного предельного углеводорода, потребовалось 7,26 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл). Определите, сколько атомов водорода заместилось хлором.

22-59. Для сжигания 100 л природного газа, состоящего из метана и этана, потребовалось 1024 л воздуха, содержащего 21% кислорода (по объему). Определите состав (в % по объему) природного газа.

22-60. Какой объем озонированного кислорода, содержащего 15% озона по объему, потребуется для полного сжигания 40 л бутана?

22-61. Какой минимальный объем 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,09 г/мл) потребуется для поглощения продуктов полного сгорания 50 л смеси пропана и циклопропана (измерено при температуре 20 °С и нормальном давлении)?

22-62. Для сжигания некоторого объема циклоалкана требуется шестикратный объем кислорода. Рассчитайте максимальную массу гидроксида бария, которая может вступить в реакцию с продуктом сгорания 1 л (н. у.) этого углеводорода.

*22-63. Углеводород А, плотность которого при нормальных условиях равна 2,5 г/л, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а при взаимодействии с водородом в присутствии платины дает смесь двух веществ. Определите структуру А.

*22-64. При электролизе водного раствора натриевой соли одноосновной карбоновой кислоты на аноде образовались газ и жидкость, содержащая 83,72% углерода по массе. Назовите неизвестную соль и напишите уравнение реакции электролиза.

*22-65. При нагревании смеси 1,5 моль брома с избытком пропана образовалось два монобромпроизводных и поглощено 23,7 кДж. При нагревании такого же количества исходной смеси до более высокой температуры поглощено 23,9 кДж. В обоих случаях бром прореагировал полностью. Известно, что при образовании 1-бромпропана из простых веществ выделяется на 2,0 кДж/моль меньше, чем при образовании 2-бромпропана. Найдите теплоты обеих реакций и выход 1-бромпропана во второй реакции, если в первой реакции он составил 40%. Теплоты реакций можно считать не зависящими от температуры.

ГЛАВА 23

Углеводороды с двойными связями

Углеводороды с двойными связями С=С — простейшие непредельные (ненасыщенные) соединения. Углеводороды с одной двойной связью называют алкенами, с двумя двойными связями — алкадиенами (или просто диенами), с тремя связями — триенами и т. д. Первый представитель алкенов — этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, в связи с чем алкены также называют этиленовыми углеводородами.

Двойная связь С=С представляет собой сочетание σ -связи, образованной sp^2 -гибридными орбиталями, и π -связи, образованной негибридными $2p$ -орбиталями. Свободное вращение заместителей вокруг

двойной связи невозможно без разрыва π -связи, поэтому для алкенов характерна пространственная *цис-транс*-изомерия, связанная с различным расположением заместителей относительно двойной связи.

Типичные способы получения алкенов основаны на реакциях элиминирования. *Элиминирование* — это отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними дополнительной π -связи. Атомы углерода при элиминировании переходят из sp^3 - в sp^2 -гибридное состояние. Основные реакции элиминирования: а) дегидрогалогенирование (отщепление галогеноводорода) при действии спиртовых растворов щелочей на моногалогениды; б) дегидратация спиртов при нагревании с серной кислотой; в) дегалогенирование (отщепление молекулы галогена) при нагревании дигалогенидов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, с активными металлами; г) дегидрирование алканов. В реакциях отщепления воды и галогеноводородов атом водорода преимущественно отщепляется от того из соседних атомов углерода, который связан с наименьшим числом атомов водорода (*правило Зайцева*).

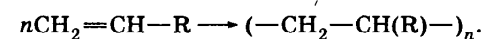
Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Для алкенов характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

Реакции присоединения — это ионные процессы с участием положительно заряженных (*электрофильных*) частиц, протекающие в несколько стадий. К алканам присоединяются водород, вода, галогены и галогеноводороды. Присоединение воды и галогеноводорода к несимметричным алканам протекает по *правилу Марковникова*: атом водорода преимущественно присоединяется к более гидrogenизированному атому углерода при двойной связи. Правило Марковникова может нарушаться для непредельных соединений других классов, например непредельных карбоновых кислот, если при двойной связи находится электроноакцепторный заместитель.

Реакции окисления протекают под действием водного раствора перманганата калия (мягкое окисление) или при нагревании с сильными растворами перманганата и дихромата калия (жесткое окисление). При мягком окислении разрывается только π -связь и образуются двухатомные спирты: $RCH=CHR' \rightarrow RCH(OH)CH(OH)R'$. При жестком окислении алкенов происходит полный разрыв двойной связи с образованием смеси кетонов, карбоновых кислот или CO_2 . Анализируя продукты жесткого окисления, можно установить положение двойной связи в исходном алкене.

Полимеризация алкенов протекает как реакция присоединения в присутствии катализаторов и приводит к образованию полиме-

ров — соединений, имеющих тот же качественный и количественный состав, что и исходный алкен, но отличающихся гораздо большей молекулярной массой:



Образующиеся полимеры могут иметь линейное, разветвленное и пространственное строение.

Качественные реакции на алкены — обесцвечивание бромной воды или раствора перманганата калия.

Химические свойства алкадиенов зависят от взаимного расположения двух двойных связей. Диены, в которых двойные связи разделены двумя или более одинарными связями, имеют такие же свойства, как и алкены. Если же двойные связи разделены одной одинарной связью, то электронные облака двойных связей взаимодействуют с образованием сопряженной π -электронной системы. Реакции присоединения к сопряженным диенам могут протекать в двух направлениях: к одной из двойных связей (1,2-присоединение) или в крайние положения сопряженной системы с образованием новой двойной связи в центре системы (1,4-присоединение).

При полимеризации сопряженных диенов и их производных получают синтетические каучуки.

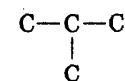
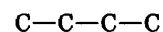
Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 19], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 21], [Фримантл, т. 2, гл. 18.1], [Еремина, 1998, § 20], [Потапов, гл. 4, 6].

§ 23.1. Типовые задачи с решениями

Задача 23-1. Напишите структурные формулы всех непредельных углеводородов состава C_4H_8 .

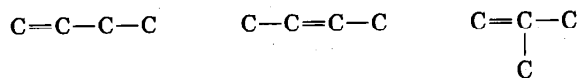
Решение. Непредельные углеводороды состава C_4H_8 — это алкены. Для алкенов характерны изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойной связи и *цис-транс*-изомерия.

Существуют два углеродных скелета, содержащих четыре атома углерода: неразветвленный и разветвленный:



В неразветвленном скелете возможны два положения двойной связи: в середине цепи и в начале цепи, а в разветвленном скелете — только в начале цепи:

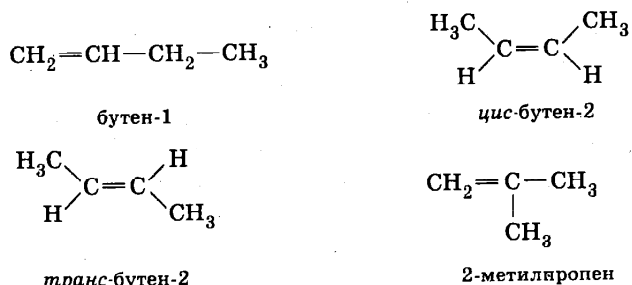
3. Органическая химия



Наконец, в алкене с двойной связью в середине цепи каждый атом углерода связан с двумя разными заместителями, поэтому этот алкен может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров:



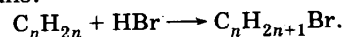
Таким образом, составу C_4H_8 отвечают четыре алкена:



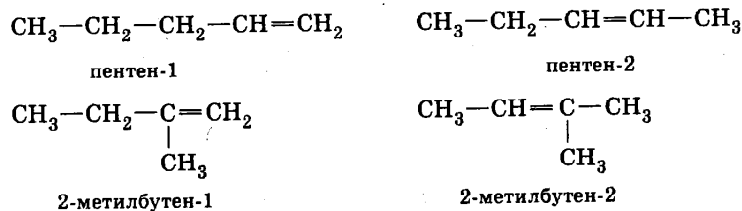
О т в е т. Четыре изомера.

Задача 23-2. Этиленовый углеводород массой 7,0 г присоединяет 2,24 л (н. у.) бромоводорода. Определите формулу и строение этого углеводорода, если известно, что он является *цис*-изомером.

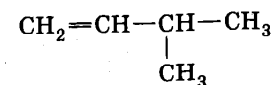
Р е ш е н и е. Этиленовые углеводороды присоединяют бромоводород по уравнению:



Количество вещества $\nu(\text{HBr}) = 2,24/22,4 = 0,1$ моль, $\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = \nu(\text{HBr}) = 0,1$ моль. $M(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = 7,0/0,1 = 70$ г/моль, следовательно, $n = 5$. Существует пять структурных изомеров этиленовых углеводородов состава C_5H_{10} :



Глава 23. Углеводороды с двойными связями



3-метилбутен-1

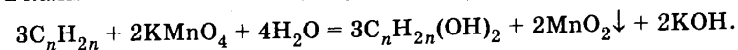
Из этих веществ только пентен-2 имеет *цис*-*транс*-изомеры:



О т в е т. *Цис*-пентен-2.

Задача 23-3. При пропускании алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась в 2,07 раза больше массы алкена. Установите формулу алкена.

Р е ш е н и е. Окисление алкенов водным раствором перманганата калия описывается общим уравнением:



Из трех молей алкена (массой $3 \cdot (12n + 2n) = 42n$) образуется два моля осадка MnO_2 (массой $2 \cdot 87 = 174$ г). По условию задачи

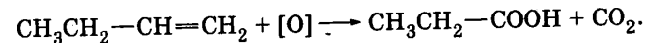
$$42n \cdot 2,07 = 174,$$

откуда $n = 2$. Искомый алкен — этилен C_2H_4 .

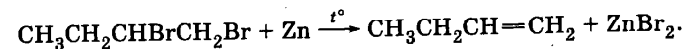
О т в е т. C_2H_4 .

Задача 23-4. Предложите схему синтеза пропионовой кислоты из 1,2-дибромбутана.

Р е ш е н и е. Исходное соединение содержит четыре атома углерода, а конечное — три атома, поэтому одна из стадий синтеза должна включать реакцию с уменьшением углеродной цепи. Одна из возможных реакций — жесткое окисление алкенов с разрывом двойной связи под действием горячего кислого раствора перманганата калия:



Необходимый для этой реакции бутен-1 образуется при дегалогенировании (отщеплении брома) 1,2-дибромбутана под действием цинка:

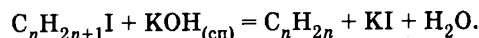


О т в е т. Дегалогенирование и окисление.

3. Органическая химия

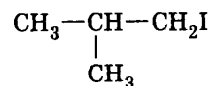
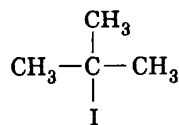
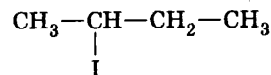
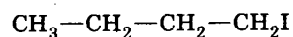
***Задача 23-5.** На один моль иодистого алкила неизвестного строения подействовали спиртовым раствором гидроксида калия и получили смесь двух изомерных алкенов в соотношении 1:7 по массе. Главного продукта реакции получено 49 г. Определите строение исходного соединения и продуктов реакции.

Решение. Запишем уравнение реакции отщепления иодоводорода в общем виде:

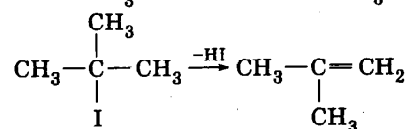
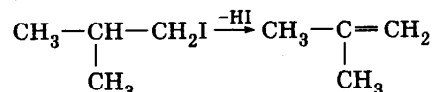
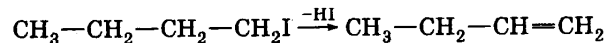


Из одного моля иодистого алкила образуется один моль смеси изомерных алкенов состава C_nH_{2n} . Главного продукта получено 49 г, а побочного — в 7 раз меньше, т. е. 7 г. Один моль смеси алкенов имеет общую массу 56 г, т. е. $M(C_nH_{2n}) = 56$ г/моль, откуда $n = 4$.

Существует четыре изомерных иодистых алкила состава C_4H_9I (по числу изомеров радикала C_4H_9):

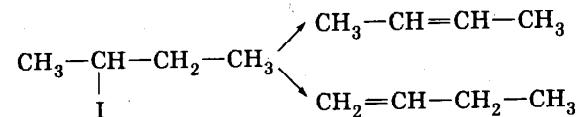


Запишем схемы реакций отщепления иодоводорода от этих веществ. Во всех случаях, кроме 2-иодбутана, образуется один-единственный продукт, так как в двух случаях (1-иодбутан и 1-иод-2-метилпропан) атом иода находится с краю цепи, а в одном случае (2-иод-2-метилпропан) в молекуле находятся три одинаковых атома углерода.



Глава 23. Углеводороды с двойными связями

Отщепление иодоводорода от 2-иодбутана дает, согласно правилу Зайцева, два продукта: атом водорода преимущественно отщепляется от группы $-CH_2$ с образованием бутена-2; побочный продукт — бутен-1:

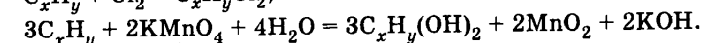
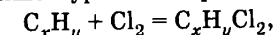


Ответ. 2-иодбутан; бутен-2, бутен-1.

***Задача 23-6.** При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 5,01 г дихлорида. При действии избытка водного раствора перманганата калия на такое же количество углеводорода образовалось 3,90 г двухатомного спирта. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы четырех изомеров, отвечающих условию задачи.

Решение. Пусть формула неизвестного углеводорода — C_xH_y .

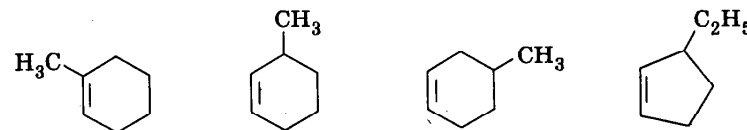
Запишем уравнения реакций:



$\nu(C_xH_yCl_2) = m/M = 5,01/(12x + y + 71)$, $\nu(C_xH_y(OH)_2) = m/M = 3,90/(12x + y + 34)$. По условию количества дихлорида и двухатомного спирта равны:

$$\frac{5,01}{12x + y + 71} = \frac{3,90}{12x + y + 34},$$

откуда $12x + y = 96$. Простым перебором находим единственное химически возможное решение этого уравнения: $x = 7$, $y = 12$. Искомый углеводород имел формулу C_7H_{12} и принадлежал гомологическому ряду C_nH_{2n-2} . Судя по степени ненасыщенности, в его составе, кроме одной двойной связи, имелся один цикл. Возможные изомеры:

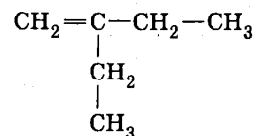


Ответ. C_7H_{12} .

§ 23.2. Задачи и упражнения

23-1. Напишите общую формулу этиленовых углеводородов. Назовите класс углеводородов, изомерных этиленовым углеводородам с тем же числом атомов углерода.

23-2. Назовите следующий углеводород по систематической номенклатуре:



23-3. Какой простейший алкен имеет изомер?

23-4. Напишите структурные формулы всех непредельных углеводородов состава C_5H_{10} .

23-5. Напишите структурную формулу алкена состава C_6H_{12} , имеющего один четвертичный атом углерода, и назовите его.

23-6. Среди перечисленных веществ выберите: а) изомеры; б) гомологи пентена-1: 2-метилбутен-1; пентен-2; бутен-1; циклопентан; 2-метилбутан; 1,2-диметилциклопропан.

23-7. Какой простейший непредельный углеводород имеет *цис*- и *транс*-изомеры? Напишите структурные формулы этих изомеров.

*23-8. Напишите структурные формулы непредельных углеводородов состава C_7H_{14} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их по систематической номенклатуре.

23-9. Какой простейший хлоралкен может существовать в виде двух геометрических изомеров?

23-10. Сколько существует индивидуальных веществ состава $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, содержащих двойную связь? Приведите структурные формулы молекул этих веществ.

*23-11. Сколько существует индивидуальных веществ состава $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$, обесцвечивающих водный раствор перманганата калия? Приведите структурные формулы молекул этих веществ.

23-12. Напишите структурную формулу любого диенового углеводорода, который может существовать в виде *цис-транс*-изомеров.

23-13. Приведите структурную формулу углеводорода, в молекуле которого все шесть атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

23-14. Напишите структурные формулы всех сопряженных диенов состава C_5H_8 .

23-15. Напишите структурные формулы всех непредельных углеводородов состава C_4H_6 , не содержащих тройной связи.

*23-16. Три углеводорода А, Б и В имеют одинаковый элементный состав. Для полного сжигания одного моля углеводорода А требуется такой же объем кислорода, что и для сжигания смеси, состоящей из одного моля Б и одного моля В. Углеводород Б не имеет изомеров. Углеводород А не имеет пространственных изомеров, обесцвечивает бромную воду, а при дегидроциклизации образует вещество, не реагирующее с раствором перманганата калия. Определите возможные структурные формулы А, Б и В. Напишите уравнения реакций.

*23-17. Три углеводорода А, Б и В имеют одинаковый элементный состав. Для полного сжигания одного моля углеводорода А требуется такой же объем кислорода, что и для сжигания смеси, состоящей из одного моля Б и одного моля В. Углеводороды Б и В изомерны между собой, причем других изомеров не имеют. Бромирование А приводит только к одному монобромпроизводному. Определите возможные структурные формулы А, Б и В. Напишите уравнения реакций.

23-18. Определите молекулярную формулу алкена, если известно, что для сжигания 6 л алкена потребовалось 27 л кислорода. Сколько литров углекислого газа при этом образовалось?

23-19. Определите молекулярную формулу алкена, если известно, что его образец массой 1,4 г может обесцветить 107 г 3%-ной бромной воды.

23-20. Алкен неразветвленного строения содержит двойную связь при первом атоме углерода. Образец этого алкена массой 0,84 г может присоединить 1,6 г брома. Определите формулу алкена и назовите его.

23-21. Углеводород массой 8,4 г может присоединить 3,36 л (в пересчете на н. у.) водорода в присутствии катализатора. При окислении углеводорода водным раствором перманганата калия на холоде образуется соединение симметричного строения. Определите строение исходного углеводорода.

23-22. Определите строение углеводорода с открытой цепью углеродных атомов, если известно, что при полном сжигании 0,1 моль его образуется 5,4 мл воды и выделяется 8,96 л (н. у.) оксида углерода (IV). При взаимодействии этого углеводорода с эквимолярным количеством хлора образуется преимущественно дихлоралкен симметричного строения, у которого атомы хлора находятся на концах цепи.

*23-23. Определите молекулярную формулу фторпроизводного бутена, если известно, что оно содержит 4,545% водорода по массе. Напишите структурные формулы шести изомеров данного вещества, имеющих *цис*-строение.

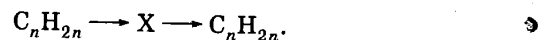
23-24. Приведите уравнения трех химических реакций, в результате которых может быть получен этилен. Укажите необходимые условия протекания реакций.

23-25. Напишите уравнение реакции дегидратации спирта, приводящей к образованию бутена-1. Укажите условия.

23-26. Напишите структурные формулы всех алкенов состава C_8H_{16} , образующихся при каталитическом дегидрировании 2,2,4-триметилпентана, и назовите их по систематической номенклатуре.

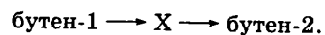
23-27. Дегидратацией каких спиртов можно получить 2-метилбутен-2 и 4-метилпентен-1?

23-28. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (для выбранного вами значения n):

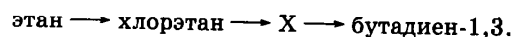


Исходное и конечное вещества изомерны друг другу.

23-29. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



23-30. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите вещество X. Предложите два варианта решения.

23-31. Вещество А представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом, легче воды и хорошо в ней растворяющуюся. При нагревании этого вещества в присутствии концентрированной серной кислоты образуется газ В легче воздуха. Взаимодействуя с бромоводородом, В образует тяжелую жидкость С. Приведите формулы вещества А, В, С. Напишите уравнения реакций.

23-32. Сколько алкенов можно получить отщеплением хлороводорода от всех изомерных соединений состава C_4H_9Cl ?

23-33. Какие углеводороды можно получить при дегидрогалогенировании: а) 2-метил-2-хлорбутана; б) 2-метил-3-хлорбутана; в) 2,3-диметил-2-бромбутана; при дегалогенировании: а) $(CH_3)_2CBr-CH_2-CH_2Br$; б) $(CH_3)_3C-CHCl-CH_2Cl$? Какие реактивы следует использовать? Назовите полученные соединения.

23-34. Приведите возможные структуры бромалканов, которые при нагревании со спиртовым раствором гидроксида калия образуют вещество состава C_5H_{10} , обесцвечивающее бромную воду и существующее в виде *цис-транс*-изомеров.

23-35. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) бутанол-2;
- 2) бутанол-1 + KCl;
- 3) 2-метилпропен + KCl + H₂O?

Напишите полные уравнения реакций.

23-36. При действии магния на дибромалкан образовался непредельный углеводород, масса которого в 4,81 раза меньше массы исходного соединения. Установите строение дибромалкана.

23-37. При дегидратации насыщенного спирта был получен алкен, который полностью реагирует с бромоводородом, полученным из 51,5 г бромида натрия. При сжигании полученного углеводорода образуется 44,8 л углекислого газа (н. у.). Какой спирт и в каком количестве был дегидратирован?

23-38. С помощью каких химических реакций можно очистить пропан от примеси пропена?

23-39. Напишите уравнения реакций присоединения хлороводорода к бутену-1 и бутену-2.

23-40. Напишите уравнение присоединения хлорида иода ICl к 2-метилбутену-2.

23-41. В каких случаях нарушается правило Марковникова? Приведите не менее двух примеров.

23-42. Напишите уравнение реакции присоединения бромоводорода к 3,3,3-трифторпропену.

23-43. Составьте уравнение реакции полимеризации углеводорода C_4H_8 с разветвленным углеродным скелетом.

23-44. Углеводород А легче воздуха, при гидрировании образует соединение В тяжелее воздуха. В вступает в реакцию замещения с хлором, образуя С — летучую жидкость. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

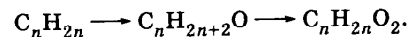
23-45. Углеводород А тяжелее воздуха, при дегидрировании образует соединение В, которое легче воздуха. В при определенных условиях превращается в соединение С, имеющее тот же качественный и количественный состав, что и В, но отличающееся тем, что не вступает в реакцию с хлороводородом. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

23-46. Напишите структурные формулы всех спиртов, которые могут быть получены гидратацией алкенов состава C_5H_{10} , имеющих разветвленный углеродный скелет.

3. Органическая химия

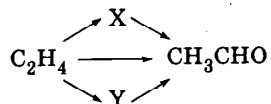
23-47. Предложите способы получения этиленгликоля из этилена: а) в одну стадию; б) в две стадии.

23-48. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



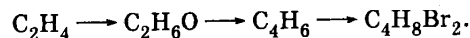
Определите значение n .

23-49. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите неизвестные вещества X и Y.

23-50. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



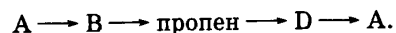
Напишите структурные формулы указанных веществ.

23-51. Напишите уравнения реакций окисления пропена: а) водным раствором перманганата калия; б) кислым раствором перманганата калия при нагревании. Составьте схемы электронного и электронно-ионного баланса.

23-52. Напишите уравнения реакций присоединения одного и двух молей брома к одному молю бутадиена-1,3.

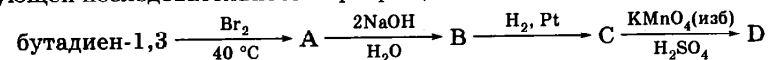
23-53. Напишите уравнение реакции избытка бромоводорода с пентадиеном-1,4.

*23-54. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Разные буквы обозначают разные вещества, каждая стрелка обозначает одну реакцию.

23-55. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



23-56. Какую массу брома может присоединить 14 г смеси изомерных бутенов?

23-57. Какой объем воздуха расходуется для полного сгорания пропена объемом 2 л? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

Глава 23. Углеводороды с двойными связями

23-58. Какой объем кислорода израсходован на сжигание смеси алкена и циклоалкана (не являющихся изомерами), если при этом образовалось 40 л углекислого газа?

23-59. Рассчитайте выход продукта реакции (в % от теоретического), если при взаимодействии 5,6 л этилена (н. у.) с бромом получено 42,3 г 1,2-дибромэтана.

23-60. Какой объем этилена можно окислить кислородом объемом 10 л для получения ацетальдегида? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

23-61. 10 л смеси этилена и пропана и 10 л водорода пропустили над катализатором, в результате чего общий объем смеси уменьшился до 16 л. Определите объемное содержание этилена в исходной смеси.

23-62. В результате обработки 20,4 г углеводорода бромной водой образовалось 68,4 г продукта присоединения. Определите, какое это соединение, и запишите его структурную формулу и уравнение проведенной реакции.

23-63. При гидратации 15,4 г смеси этилена с пропеном образовалась смесь спиртов массой 22,6 г. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

23-64. Газ, образовавшийся при нагревании 28,75 мл предельного одноатомного спирта (плотность 0,8 г/мл) с концентрированной серной кислотой, присоединяет 8,96 л (н. у.) водорода. Определите строение исходного спирта, если выход углеводорода составляет 80% от теоретического.

23-65. Смесь циклогексена и водорода, имеющую мольное соотношение компонентов 1 : 5, пропустили над никелевым катализатором. Реакция прошла на 40%. Вычислите мольное соотношение веществ в конечной смеси.

*23-66. При пропускании пентадиена-1,3 через 89,6 г 2,5%-ного водного раствора брома была получена смесь ди- и тетрабромпроизводных в молярном соотношении 3 : 2. Какая масса пентадиена-1,3 вступила в реакцию?

*23-67. Смесь бутена-2 и водорода с плотностью по гелию 3,2 пропустили над никелевым катализатором, после чего плотность газовой смеси по гелию составила 3,55. Рассчитайте выход продукта реакции.

*23-68. К 50 г 32,4%-ного раствора бромоводородной кислоты добавили некоторое количество изопропиламина. Через полученный раствор стали пропускать пропен до тех пор, пока не закончилось поглощение газа. Масса раствора оказалась равной 60,1 г. Вычислите объем поглощенного газа в пересчете на нормальные условия.

*23-69. Смесь этиленового углеводорода и водорода общим объемом 13,44 л (н. у.) пропустили при 200 °C над платиновым катали-

затором. При этом реакция прошла с выходом 75% от теоретического и объем смеси уменьшился до 10,08 л. При пропускании исходной смеси через склянку с бромной водой весь углеводород прореагировал и масса склянки увеличилась на 8,4 г. Определите состав исходной смеси (в % по объему) и строение исходного алкена.

*23-70. При реакции этиленового углеводорода с хлором в темноте образуется 42,3 г дихлорида, а при реакции образца такой же массы с бромом в тетрагидрометане — 69 г дибромиды. Установите возможные структурные формулы исходного углеводорода.

*23-71. Некоторый углеводород X при действии избытка бромной воды образует дибромпроизводное, содержащее 57,5% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует две одноосновные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций.

*23-72. Смесь паров пропина и изомерных монохлоралкенов при 145 °С и давлении 96,5 кПа занимает объем 18,0 л и при сжигании в избытке кислорода образует 18,0 г воды. Напишите все возможные структурные формулы монохлоралкенов. Вычислите объем 1,7%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,01 г/мл), который может прореагировать с продуктами сжигания исходной смеси, если известно, что ее плотность по воздуху равна 1,757.

*23-73. Два нециклических углеводорода имеют по одной двойной связи. Молярные массы этих углеводородов относятся как 1 : 2. После полного гидрирования исходных углеводородов отношение молярных масс полученных соединений стало равным 0,5172. Какие это углеводороды?

*23-74. При окислении 0,1 моль неизвестного органического вещества кислотным раствором перманганата калия образовались 4,48 л (н. у.) углекислого газа, 36,24 г $MnSO_4$, 20,88 г K_2SO_4 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества водным раствором перманганата калия.

*23-75. При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 22,95 г дихлорида. При действии избытка водного раствора перманганата калия на такое же количество углеводорода образовалось 17,4 г двухатомного спирта. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы четырех его изомеров, отвечающих условию задачи.

ГЛАВА 24

Ацетиленовые углеводороды

Ацетиленовые углеводороды (их также называют алкинами) содержат в молекуле тройную связь $C\equiv C$, состоящую из одной σ - и двух π -связей. Атомы углерода, соединенные тройной связью, находятся в состоянии sp -гибридизации.

Общий способ получения алкинов — дегидрогалогенирование, т. е. отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних, либо у одного атома углерода. Простейший из алкинов — ацетилен C_2H_2 — получают термическим крекингом метана или гидролизом карбида кальция.

Для ацетиленовых углеводородов характерны реакции *электрофильного присоединения* (Br_2 , H_2 , $HNaI$, H_2O), многие из которых могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии — присоединение к двойной связи. Реакции присоединения к несимметричным ацетиленовым углеводородам протекают по правилу Марковникова. Многие реакции присоединения протекают в присутствии катализаторов. Так, *присоединение воды к алкинам* (реакция Кучерова) *происходит в присутствии солей ртути (II) в кислой среде*. На первой стадии реакции образуется непредельный спирт, в котором группа $-OH$ находится у атома углерода при двойной связи. Такие спирты неустойчивы, и в момент образования они изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения (ацетальдегид или кетоны).

Алкины, содержащие тройную связь на краю цепи $R-C\equiv CH$, проявляют очень слабые кислотные свойства. Атом водорода при этой тройной связи может замещаться на металл под действием сильных оснований (NaN , $NaNH_2$), аммиачного раствора оксида серебра или аммиачного раствора хлорида меди (I).

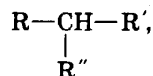
Качественные реакции на алкины — обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия; образование белого осадка с аммиачным раствором оксида серебра в случае концевой положения тройной связи.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 20], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 22], [Фримантл, т. 2, гл. 18.1], [Еремичева, 1998, § 21], [Потапов, гл. 5].

§ 24.1. Типовые задачи с решениями

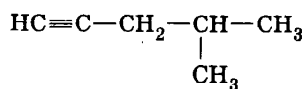
Задача 24-1. Напишите структурные формулы всех алкинов состава C_6H_{10} , имеющих в своем составе только один третичный атом углерода, и назовите их.

Решение. Общая структурная формула всех углеводородов, содержащих только один третичный атом углерода:

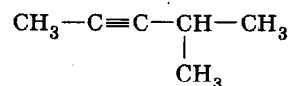


где R, R', R'' в нашем случае содержат только первичные и вторичные атомы углерода. Всего на три радикала R, R', R'' приходится пять атомов углерода: $5 - 3 + 1 + 1 = 2 + 2 + 1$.

Первому разбиению (3 + 1 + 1) атомов углерода по радикалам соответствуют два алкина, различающиеся положением тройной связи в радикале C_3H_5 :

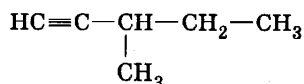


4-метилбутин-1



4-метилбутин-2

Второму разбиению (2 + 2 + 1) соответствует только один алкин, так как радикалы, содержащие один или два атома углерода, не имеют изомеров:

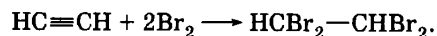


3-метилпентин-1

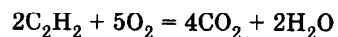
Ответ. Три изомера.

Задача 24-2. При пропускании смеси пропана и ацетилена через склянку с бромной водой масса склянки увеличилась на 1,3 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси углеводородов выделилось 14 л (н. у.) оксида углерода (IV). Определите массовую долю пропана в исходной смеси.

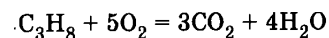
Решение. Ацетилен поглощается бромной водой:



1,3 г — это масса ацетилена. $\nu(C_2H_2) = 1,3/26 = 0,05$ моль. При сгорании этого количества ацетилена по уравнению



выделилось $2 \cdot 0,05 = 0,1$ моль CO_2 . Общее количество CO_2 равно $14/22,4 = 0,625$ моль. При сгорании пропана по уравнению



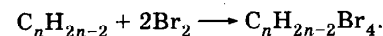
выделилось $0,625 - 0,1 = 0,525$ моль CO_2 , при этом в реакцию вступило $0,525/3 = 0,175$ моль C_3H_8 массой $0,175 \cdot 44 = 7,7$ г.

Общая масса смеси углеводородов равна $1,3 + 7,7 = 9,0$ г, а массовая доля пропана составляет: $\omega(C_3H_8) = 7,7/9,0 = 0,856$, или 85,6%.

Ответ. 85,6% пропана.

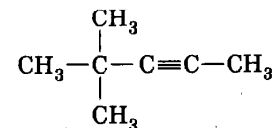
Задача 24-3. Ацетиленовый углеводород, содержащий пять углеродных атомов в главной цепи, может максимально присоединить 80 г брома с образованием продукта реакции массой 104 г. Определите строение ацетиленового углеводорода, если известно, что он не вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра.

Решение. К тройной связи в ацетиленовых углеводородах могут присоединиться две молекулы брома:



Количество вещества $\nu(Br_2) = 80/160 = 0,5$ моль, $\nu(C_nH_{2n-2}) = 0,5/2 = 0,25$ моль. В реакцию с бромом вступило $104 - 80 = 24$ г углеводорода C_nH_{2n-2} , следовательно, его молярная масса равна: $M(C_nH_{2n-2}) = 24/0,25 = 96$ г/моль, откуда следует, что $n = 7$.

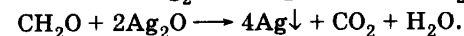
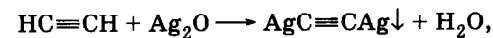
Углеводород C_7H_{12} не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, следовательно, тройная связь находится в середине цепи. Существует только один алкин состава C_7H_{12} с пятью атомами углерода в главной цепи и с тройной связью в положении 2 — это 4,4-диметилпентин-2:



Ответ. 4,4-диметилпентин-2.

Задача 24-4. Эквимолярная смесь ацетилена и формальдегида полностью прореагировала с 69,6 г оксида серебра (аммиачный раствор). Определите состав смеси (в % по массе).

Решение. Оксид серебра реагирует с обоими веществами в смеси:



(Уравнения реакции записаны в упрощенном виде.)

3. Органическая химия

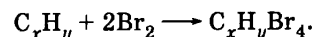
Пусть в смеси содержалось по x моль C_2H_2 и CH_2O . Эта смесь прореагировала с 69,6 г оксида серебра, что составляет $69,6/232 = 0,3$ моль. В первую реакцию вступило x моль Ag_2O , во вторую — $2x$ моль Ag_2O , всего — 0,3 моль, откуда следует, что $x = 0,1$.

$m(C_2H_2) = 0,1 \cdot 26 = 2,6$ г; $m(CH_2O) = 0,1 \cdot 30 = 3,0$ г; общая масса смеси равна $2,6 + 3,0 = 5,6$ г. Массовые доли компонентов в смеси равны: $\omega(C_2H_2) = 2,6/5,6 = 0,464$, или 46,4%; $\omega(CH_2O) = 3,0/5,6 = 0,536$, или 53,6%.

О т в е т. 46,4% ацетилена, 53,4% формальдегида.

***Задача 24-5.** Некоторый углеводород X при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 75,8% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует только одну одноосновную карбоновую кислоту. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций, а также уравнение реакции гидратации этого углеводорода.

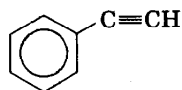
Р е ш е н и е. Пусть формула неизвестного углеводорода — C_xH_y . Реакция этого вещества с бромом описывается следующим уравнением:



Массовая доля брома в одном моле тетрабромпроизводного равна:

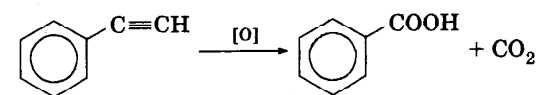
$$\omega(Br) = 4 \cdot 80 / (12x + y + 4 \cdot 80) = 0,758,$$

откуда $12x + y = 102$. При решении этого уравнения методом перебора по x получается: $x = 8$, $y = 6$. Молекулярная формула углеводорода — C_8H_6 . Этот сильно ненасыщенный углеводород может присоединить не более 4 атомов брома, следовательно, он содержит не более одной тройной или двух двойных связей. Вся остальная ненасыщенность может быть «скрыта» только в бензольном кольце. Ароматический углеводород состава C_8H_6 не может содержать две двойные связи в боковых цепях (не хватает атомов углерода), следовательно, он содержит тройную связь и называется фенилацетилен или этинилбензол:

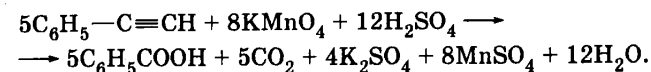


Это вещество полностью удовлетворяет условию задачи, так как при его окислении с разрывом тройной связи образуется только одна одноосновная кислота — бензойная:

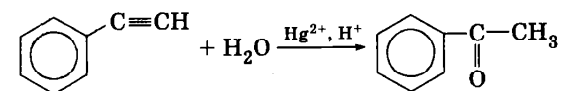
Глава 24. Ацетиленовые углеводороды



Уравнение реакции окисления:



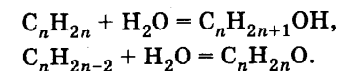
Гидратация этого углеводорода протекает аналогично гидратации гомологов ацетилена:



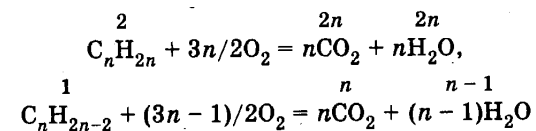
О т в е т. Фенилацетилен.

***Задача 24-6.** При гидратации двух нециклических углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода, образовались монофункциональные производные — спирт и кетон — в молярном соотношении 2 : 1. Масса продуктов сгорания исходной смеси после пропускания через трубку с избытком сульфата меди уменьшилась на 27,27%. Установите строение исходных углеводородов, если известно, что при пропускании их смеси через аммиачный раствор оксида серебра выпадает осадок, а один из них имеет разветвленный углеродный скелет. Напишите уравнения всех упомянутых реакций и укажите условия их проведения.

Р е ш е н и е. Естественная переменная для этой задачи — число атомов углерода n . Как следует из продуктов гидратации, в состав исходной смеси входили алкен C_nH_{2n} и алкин C_nH_{2n-2} , причем алкена было в 2 раза больше: $\nu(C_nH_{2n}) = 2\nu(C_nH_{2n-2})$. Запишем уравнения гидратации в молекулярном виде:



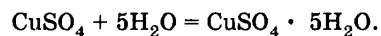
Возьмем два моля алкена и один моль алкина. В результате сгорания этой смеси по уравнениям



образуются углекислый газ в количестве $v(\text{CO}_2) = 2n + n = 3n$ и вода в количестве $v(\text{H}_2\text{O}) = 2n + (n - 1) = (3n - 1)$. Общая масса продуктов сгорания равна

$$m(\text{прод}) = m(\text{CO}_2) + m(\text{H}_2\text{O}) = \\ = 3n \cdot 44 + (3n - 1) \cdot 18 = 186n - 18 \text{ г.}$$

Пары воды поглощаются сульфатом меди:

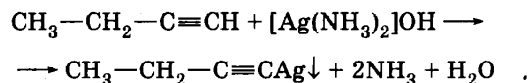


По условию масса воды 27,27% от массы продуктов сгорания:

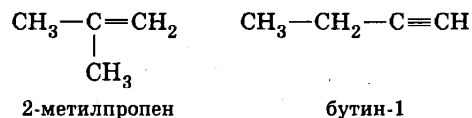
$$(3n - 1) \cdot 18 = 0,2727 \cdot (186n - 18),$$

откуда $n = 4$.

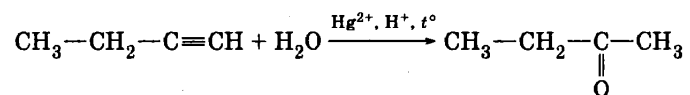
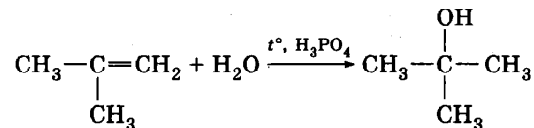
Единственный алкин состава C_4H_6 , который дает осадок с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, — бутин-1:



Этот углеводород имеет неразветвленный углеродный скелет, следовательно, у алкена — разветвленный скелет. Существует единственный алкен состава C_4H_8 с разветвленным скелетом — 2-метилпропен.



Реакции гидратации протекают по правилу Марковникова:



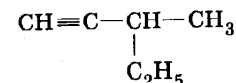
О т в е т. 2-метилпропен, бутин-1.

§ 24.2. Задачи и упражнения

24-1. Напишите общую формулу ацетиленовых углеводородов. Назовите два класса углеводородов, изомерных ацетиленовым углеводородам с тем же числом атомов углерода.

24-2. Напишите структурные формулы всех непредельных углеводородов состава C_5H_8 , содержащих тройную связь.

24-3. Назовите следующий углеводород по систематической номенклатуре:



24-4. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов состава C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.

24-5. Среди перечисленных ниже веществ найдите пару изомеров: 3-метилпентин-1; пентин-2; бензол; 2-метилбутадиен-1,3; метилциклопентан.

24-6. Среди перечисленных ниже веществ выберите: а) изомеры; б) гомологи 3-метилбутина-1: пентен-2; пентин-2; циклопентен; 2-метилгептин-4; гексадиен-1,3; 3-метилбутен-1.

24-7. Напишите формулу ацетиленового углеводорода, в котором мольные доли углерода и водорода равны.

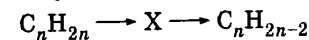
24-8. Определите структуру ацетиленового углеводорода, в молекуле которого имеется только одна метильная группа, а массовая доля углерода равна 88,24%.

24-9. Рассчитайте элементный состав (в % по массе) изомерных ацетиленовых углеводородов, плотность паров которых по кислороду равна 1,69. Напишите структурные формулы возможных изомеров.

24-10. Приведите формулу простейшего алкина с разветвленным углеродным скелетом. Напишите уравнения трех реакций, характеризующих свойства этого соединения.

*24-11. Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих одну двойную связь, две тройные связи и три цикла. Сколько химических связей содержит молекула, в состав которой входит n атомов углерода? Ответ обоснуйте.

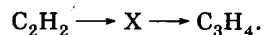
24-12. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (для выбранного вами значения n):



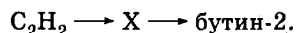
24-13. Какое органическое соединение получается при действии спиртового раствора гидроксида калия на 1,1-дибромбутан?

3. Органическая химия

24-14. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



24-15. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



24-16. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



24-17. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, которые можно получить дегидрированием различных диметилпентанов.

*24-18. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) бутин-1 + CuBr;
- 2) бутин-2 + KBr + H₂O;
- 3) пропин + NaI?

Напишите полные уравнения реакций.

24-19. Какая масса карбида кальция вступила в реакцию с водой, если при этом выделилось 5,6 л ацетилена (н. у.)?

24-20. Алкин массой 12,3 г в реакции с избытком брома образует продукт присоединения массой 60,3 г. Установите формулу алкина.

24-21. Образец алкина массой 6,8 г полностью реагирует с 640 г 5%-ной бромной воды. Установите молекулярную формулу и строение алкена, если известно, что он не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра.

24-22. Дихлоралкан, в котором атомы хлора находятся у соседних атомов углерода, обработали избытком спиртового раствора щелочи. Масса выделившегося газа оказалась в 2,825 раза меньше массы исходного дихлоралкана. Установите строение исходного соединения и продукта реакции.

24-23. При нагревании углеводорода А образуются два вещества — простое и сложное В. При пропускании В через трубку с активированным углем, нагретым до 650 °С, образуется вещество С — легкокипящая, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

24-24. Вещество А бурно реагирует с водой с образованием двух сложных веществ, одно из которых — В — газообразное. Это вещество способно присоединить хлор в объеме, вдвое большем своего объ-

Глава 24. Ацетиленовые углеводороды

ема, при этом образуется вещество С — растворитель многих органических веществ. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

24-25. Исходя из ацетилена и неорганических реактивов, получите метан.

24-26. Предложите схемы получения из ацетилена следующих веществ: а) 1,2-дихлорэтана; б) 1,1-дихлорэтана.

24-27. Исходя из карбоната кальция и других неорганических реактивов, получите симметричный тетрабромэтан. Сколько стадий потребуется для этого? Напишите уравнения протекающих реакций.

24-28. Напишите уравнения реакций гидратации ацетилена и бутина-1.

24-29. Какие углеводороды могут образоваться при тримеризации ближайшего гомолога ацетилена?

24-30. Как химическим путем выделить бутин-2 из его смеси с бутином-1?

24-31. Как различить по химическим свойствам пентин-1 и пентин-2?

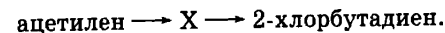
24-32. Как определить, какой из двух углеводородов является ацетиленом, а какой — бутином-1? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

24-33. В трех запаянных ампулах находятся три разных газа: этан, этилен, ацетилен. Опишите, как можно определить, где какой газ находится. Приведите необходимые уравнения реакций.

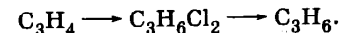
24-34. При неполном каталитическом гидрировании пентина-1 образовалась смесь углеводородов, состоящая из пентана, пентена-1 и непрореагировавшего пентина-1. С помощью каких химических реакций можно выделить из полученной смеси каждый углеводород? Напишите уравнения протекающих реакций.

24-35. Предложите два способа получения изопропилового спирта из пропина. Напишите уравнения реакций.

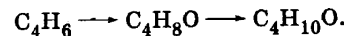
24-36. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



24-37. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



24-38. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

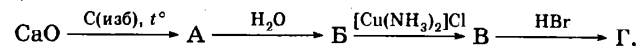


Определите структурную формулу конечного соединения, если известно, что исходное соединение не содержало циклов.

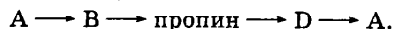
24-39. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



24-40. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:

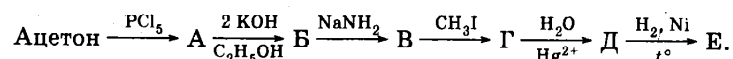


*24-41. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



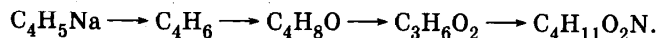
Разные буквы обозначают разные вещества, каждая стрелка обозначает одну реакцию.

*24-42. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества А — Е и напишите их структурные формулы.

*24-43. Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей последовательности превращений:



В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

24-44. Ацетилен массой 15,6 г присоединил хлороводород массой 43,8 г. Установите структуру продукта реакции.

24-45. Какая масса технического 80%-ного карбида кальция потребуется для получения из него двухстадийным синтезом 12,5 г винилхлорида, если выход на каждой стадии синтеза составляет 80% от теоретического?

24-46. Составьте уравнение полного сгорания ацетиленового углеводорода, являющегося вторым членом гомологического ряда ацетиленовых углеводородов. Рассчитайте, сколько литров воздуха потребуется для сгорания 5,6 л этого углеводорода.

24-47. Определите формулу алкина, для полного сгорания 20 л которого требуется 110 л кислорода.

24-48. При гидрировании ацетилена получили эквимольную смесь этана и этилена общей массой 96 г. Какая масса ацетилена прореагировала?

24-49. Какая масса хлороводорода вступила в реакцию с ацетиленом, если в результате образовалось 12 г хлорэтена и 18 г дихлорэтана?

24-50. Определите массовые доли веществ в смеси, образовавшейся при взаимодействии 10 л пропина и 14 л хлороводорода.

24-51. Какой объем 5%-ного раствора брома в тетрачлорметане (плотность 1,6 г/мл) может полностью прореагировать с 5,4 г смеси бутина-1, бутадиена-1,3 и бутина-2?

24-52. При пропускании смеси этана и ацетилена через склянку с бромной водой масса последней увеличилась на 5,2 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси выделилось 56 л углекислого газа (н. у.). Определите объемные доли углеводородов в исходной смеси.

24-53. Смесь пропена и ацетилена объемом 896 мл (н. у.) пропущена через 800 г раствора брома в воде с массовой долей 2%. Для полного обесцвечивания бромной воды потребовалось добавить 3,25 г цинковой пыли. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

24-54. Известно, что 1,12 л (н. у.) смеси ацетилена с этиленом могут легко прореагировать в темноте с 3,82 мл брома (плотность 3,14 г/мл). Во сколько раз уменьшится объем смеси после пропускания ее через аммиачный раствор оксида серебра?

24-55. Смесь этана, пропена и ацетилена занимает объем 448 мл (н. у.) и может обесцветить 40 мл 5%-ного раствора брома в тетрачлорметане (плотность 1,6 г/мл). Минимальный объем 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл), которым можно поглотить весь оксид углерода (IV), образующийся при полном сгорании смеси, равен 5 мл. Определите состав смеси (в % по объему).

24-56. 2,8 л (н. у.) смеси алкана, алкина и алкена, содержащих одинаковое число атомов углерода, могут прореагировать с 17,4 г оксида серебра (в аммиачном растворе) или присоединить 28 г брома. Определите качественный и количественный (в % по объему) состав исходной смеси углеводородов.

24-57. Смесь этана, этилена и ацетилена объемом 3,36 л (н. у.) пропускают через раствор брома в четыреххлористом углероде с неизвестной массовой долей. Объем смеси уменьшился до 1,12 л, количество брома в растворе стало равным 0,04 моль. Определите начальное количество брома в растворе, если молярное соотношение этилена и ацетилена в исходной смеси равно 1 : 1. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

*24-58. При сжигании в кислороде смеси пропена, бутина-1 и паров хлорпропена и охлаждении продуктов полного сгорания образовалось 2,74 мл жидкости с плотностью 1,12 г/мл, которая при

взаимодействии с раствором карбоната натрия может выделить 224 мл газа (н. у.). Вычислите минимальный и максимальный объем кислорода, который может вступить в реакцию в условиях опыта (в пересчете на н. у.).

*24-59. Некоторый углеводород X при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 73,4% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует две одноосновные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций.

*24-60. К 10 мл неизвестного газообразного углеводорода добавили 70 мл кислорода и смесь подожгли электрической искрой. После окончания реакции и конденсации образующегося водяного пара объем газа составил 65 мл. После встряхивания этой смеси с раствором щелочи объем уменьшился до 25 мл. Объемы газов измерены при одинаковых условиях. Установите формулу углеводорода.

*24-61. При гидратации двух нециклических углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода, образовались монофункциональные производные — спирт и кетон — в молярном соотношении 1 : 3. Масса продуктов сгорания исходной смеси после пропускания через трубку с избытком оксида фосфора (V) уменьшилась на 25,80%. Установите строение исходных углеводородов, если известно, что при пропускании их смеси через аммиачный раствор хлорида меди (I) выпадает осадок и оба углеводорода имеют разветвленный углеродный скелет. Напишите уравнения всех упомянутых реакций и укажите условия их проведения.

*24-62. По данным элементного анализа, массовая доля углерода в неизвестном углеводороде X равна 96,43%. Этот углеводород обладает слабыми кислотными свойствами и может образовать соль Y, в которой массовая доля металла равна 46,00%. Определите молекулярную и структурную формулы веществ X и Y. Напишите уравнение превращения X в Y и уравнение полного гидрирования X.

*24-63. Имеется смесь предельного, этиленового и ацетиленового углеводородов, которая тяжелее воздуха. Объем кислорода, необходимый для полного сгорания смеси, в 1,5 раза превышает объем образующегося при этом углекислого газа. Плотность по водороду газовой смеси, полученной после пропускания исходной смеси через избыток аммиачного раствора хлорида меди (I), на 4 меньше плотности по водороду исходной смеси. Определите строение и молярные доли углеводородов в исходной смеси, если известно, что их молекулы содержат одинаковое число атомов водорода.

ГЛАВА 25

Ароматические углеводороды

Ароматическими углеводородами (аренами) называют вещества, в молекулах которых содержатся одно или несколько бензольных колец — циклических групп атомов углерода с особым характером связей. Арены можно разделить на два класса. К первому относят производные бензола (например, толуол), ко второму — конденсированные (полиядерные) арены, в которых два или более бензольных колец имеют общие атомы углерода.

Родоначальником класса ароматических углеводородов является ароматическое соединение с молекулярной формулой C_6H_6 — бензол. Гомологи бензола отличаются от него тем, что один или несколько атомов водорода, связанных с бензольным кольцом, заменены на предельные углеводородные радикалы. Существует только один ближайший гомолог бензола — толуол, $C_6H_5CH_3$. Для каждого ароматического углеводорода с большим числом атомов может существовать уже несколько изомеров, различающихся размером и положением заместителей в бензольном кольце. В гомологах с двумя боковыми цепями последние могут занимать относительно друг друга три различных положения: *орто*- (1,2-), *мета*- (1,3-), *пара*- (1,4-).

Основу ароматической системы составляют плоский шестичленный цикл (углеродный скелет) и π -электронное облако, образованное шестью электронами (по одному от каждого атома углерода). π -Электронное облако равномерно распределено по шести атомам углерода. Химическая связь между атомами углерода в бензольном кольце имеет промежуточный характер между одинарной связью C—C и двойной связью C=C.

Химические свойства бензола определяются, в первую очередь, наличием в его молекуле ароматической π -электронной системы. Эта система очень устойчива, поэтому реакции присоединения и окисления, разрушающие ее, требуют большой затраты энергии и для бензола не характерны. В отличие от непредельных углеводородов бензол не реагирует с бромной водой и не окисляется раствором перманганата калия. С другой стороны, в результате реакций замещения ароматическая система сохраняется. В эти реакции вступают положительно заряженные (электрофильные) частицы, которые притягиваются к π -электронной системе. Большинство реакций замещения в бензольном кольце протекает в присутствии ката-

лизаторов, которые способствуют образованию электрофильных частиц.

Гомологи бензола отличаются от самого бензола тем, что в их боковых цепях могут протекать реакции радикального замещения аналогично предельным углеводородам. Под действием сильных окислителей, например кислого раствора KMnO_4 , боковые цепи окисляются до карбоксильной группы $-\text{COOH}$ (и углекислого газа).

Важное значение имеют правила ориентации (замещения) в бензольном кольце. Если в бензольное кольцо ввести заместитель, то происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

Заместители (ориентанты) первого рода направляют последующее замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. К ним относятся следующие группы: $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$ ($-\text{F}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$). Все эти группы (кроме галогенов) увеличивают активность бензольного кольца и облегчают вступление второго заместителя. Заместители (ориентанты) второго рода направляют последующее замещение преимущественно в *мета*-положение. К ним относятся следующие группы: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$. Все эти заместители уменьшают активность бензольного кольца и затрудняют вступление второго заместителя.

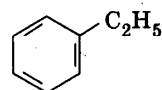
Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 21], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 23], [Фримантл, т. 2, гл. 18.2], [Еремина, 1998, § 22], [Потапов, гл. 7].

§ 25.1. Типовые задачи с решениями

Задача 25-1. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_8H_{10} и назовите их.

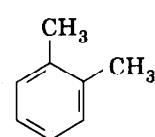
Решение. Из восьми атомов углерода шесть атомов образуют бензольное кольцо, а два входят в состав заместителей (боковых цепей). Существует два варианта распределения двух атомов углерода по боковым цепям.

1) Один заместитель $-\text{C}_2\text{H}_5$:

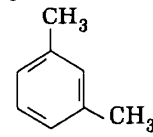


этилбензол

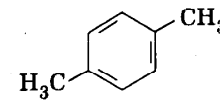
2) Два заместителя $-\text{CH}_3$ (три изомера — *орто*-, *мета*- и *пара*-):



орто-
(1,2-диметилбензол)



мета-
(1,3-диметилбензол)

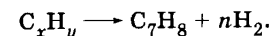


пара-
(1,4-диметилбензол)

Ответ. Четыре изомера.

Задача 25-2. При нагревании некоторого углеводорода с катализатором образовалось 100 г толуола и 6,5 г водорода. Установите формулу исходного углеводорода.

Решение. Уравнение реакции дегидрирования неизвестного углеводорода с образованием толуола имеет вид:



Из закона сохранения массы следует, что число атомов водорода и углерода в левой и правой частях уравнения должны быть одинаковы. Это означает, что $x = 7$, $y = 8 + 2n$.

Необходимо найти n . Согласно уравнению реакции это число равно отношению количеств водорода и толуола:

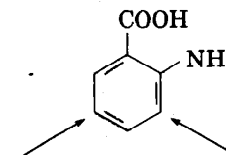
$$n = \nu(\text{H}_2) / \nu(\text{C}_7\text{H}_8) = (6,5/2) / (100/92) = 3.$$

Формула искомого углеводорода — C_7H_{14} . Это может быть метилциклогексан или один из изомерных гептенов или 2-метилгексенов.

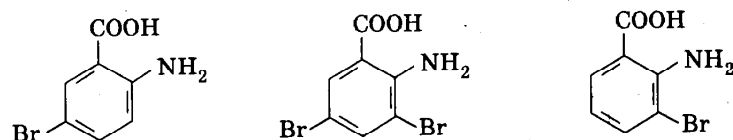
Ответ. C_7H_{14} .

Задача 25-3. При действии бромной воды на антралиловую (2-аминобензойную) кислоту получена смесь моно- и дибромпроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных изомеров.

Решение. Аминогруппа $-\text{NH}_2$ — ориентант первого рода (*орто*-*пара*-ориентант), а карбоксильная группа $-\text{COOH}$ — ориентант второго рода (*мета*-ориентант). В молекуле 2-аминобензойной кислоты оба эти заместителя действуют согласованно и направляют последующее замещение в одни и те же положения, которые обозначены стрелками:



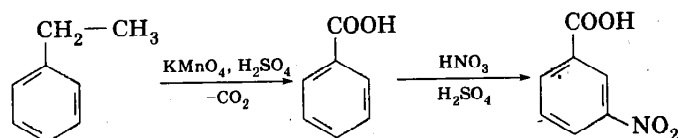
При бромировании атомы брома замещают атомы водорода в положениях, отмеченных стрелками. При этом образуются два монобромпроизводных и одно дибромпроизводное:



О т в е т. Два моно- и одно дибромпроизводное.

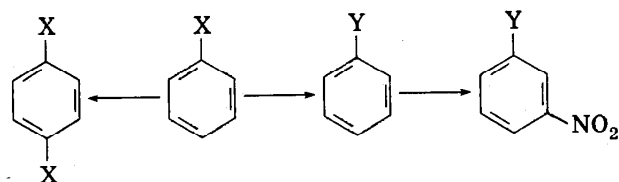
Задача 25-4. Предложите схему получения 3-нитробензойной кислоты из этилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

Р е ш е н и е. Карбоксильная группа —COOH — *мета*-ориентант, поэтому при нитровании бензойной кислоты образуется 3-нитробензойная кислота. Нитрование проводится концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. Бензойную кислоту можно получить из этилбензола действием подкисленного раствора перманганата калия. Схема указанных превращений



О т в е т. Окисление с последующим нитрованием.

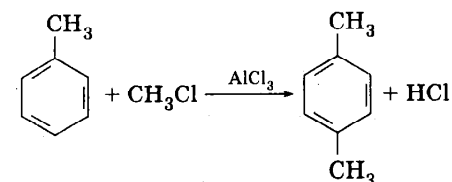
***Задача 25-5.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



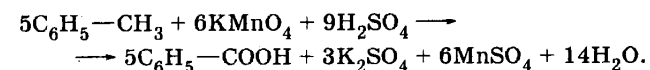
Определите функциональные группы X и Y. Укажите условия протекания всех реакций.

Р е ш е н и е. Из схемы видно, что группа X — ориентант первого рода, а Y — второго рода, причем X может быть превращена в Y. Если внимательно изучить очень небольшой список ориентантов первого и второго рода, то можно найти единственную пару заместителей, удовлетворяющих этим условиям: X — CH₃, Y — COOH.

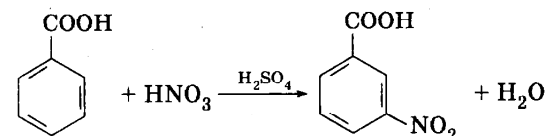
Толуол может быть превращен в *пара*-ксилол по реакции Фриделя—Крафтса действием хлорметана в присутствии катализатора AlCl₃:



Метильная группа —CH₃ может быть превращена в карбоксильную —COOH под действием кислого раствора перманганата калия:



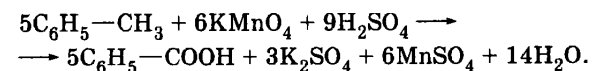
Наконец, 3-нитробензойная кислота образуется из бензойной кислоты под действием нитрующей смеси:



О т в е т. X — CH₃, Y — COOH.

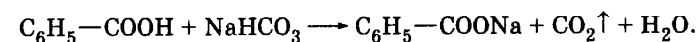
Задача 25-6. При окислении смеси бензола и толуола подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосновной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите массы веществ в исходной смеси.

Р е ш е н и е. Перманганатом калия окисляется только толуол, при этом образуется бензойная кислота:



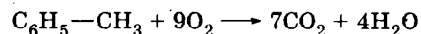
$$v(\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}) = 8,54 / 122 = 0,07 \text{ моль} = v(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3).$$

При взаимодействии бензойной кислоты с гидрокарбонатом натрия выделяется CO₂:

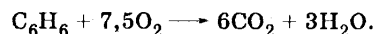


3. Органическая химия

Количество вещества $\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}) = 0,07$ моль. При сгорании смеси углеводородов образуется $0,07 \cdot 19 = 1,33$ моль CO_2 . Из этого количества при сгорании толуола по уравнению



образуется $0,07 \cdot 7 = 0,49$ моль CO_2 . Остальные $1,33 - 0,49 = 0,84$ моль CO_2 образуются при сгорании бензола:

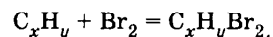
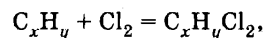


$\nu(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,84/6 = 0,14$ моль. Массы веществ в смеси равны: $m(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,14 \cdot 78 = 10,92$ г, $m(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3) = 0,07 \cdot 92 = 6,44$ г.

О т в е т. 10,92 г бензола, 6,44 г толуола.

Задача 25-7. При действии на некоторое количество ненасыщенного углеводорода избытка раствора хлора в тетрахлорметане в темноте образуется 3,5 г дихлорида, а при действии избытка раствора брома в тетрахлорметане на то же количество исходного углеводорода получается 5,28 г дибромида. Установите структуру углеводорода.

Р е ш е н и е. Обозначим неизвестный углеводород C_xH_y . По условию он может только присоединить одну молекулу хлора или брома, следовательно, в его составе есть только одна кратная связь — двойная. Запишем уравнения реакций:



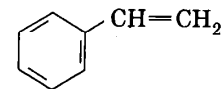
По условию количества дихлорида и дибромида равны:

$$\frac{3,50}{12x + y + 71} = \frac{5,28}{12x + y + 160}.$$

откуда $12x + y = 104$. Простым перебором находим единственное химически возможное решение этого уравнения: $x = 8$, $y = 8$. Искомый углеводород имел формулу C_8H_8 и принадлежал гомологическому ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$. Если бы в его составе не было двойной связи, то было бы на два атома водорода больше и углеводород принадлежал бы ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Это наводит на мысль о том, что искомый углеводород — ароматический, имеющий двойную связь в боковой цепи. Из восьми атомов углерода шесть образуют бензольное кольцо, а два должны

Глава 25. Ароматические углеводороды

входить в боковую цепь, чтобы между ними была двойная связь. Таким образом, искомый углеводород имеет структуру:

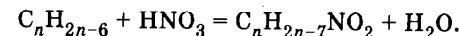


и называется «стирол» (он же — винилбензол).

О т в е т. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Задача 25-8. При нитровании гомолога бензола массой 5,3 г образовалась смесь мононитропроизводных общей массой 4,53 г. Установите молекулярную формулу гомолога бензола, если выход реакции нитрования равен 60%.

Р е ш е н и е. Общая формула гомологов бензола — $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. При нитровании атомы водорода (один или несколько) замещаются на нитрогруппы $-\text{NO}_2$. Образование смеси изомерных мононитропроизводных можно описать простым молекулярным уравнением:



Теоретически могло образоваться $4,53/0,6 = 7,55$ г $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{NO}_2$. Согласно уравнению $\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n-6}) = \nu(\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{NO}_2)$, т. е.

$$\frac{5,3}{14n - 6} = \frac{7,55}{14n - 7 + 46},$$

откуда $n = 8$. Молекулярная формула гомолога бензола — C_8H_{10} .

О т в е т. C_8H_{10} .

§ 25.2. Задачи и упражнения

25-1. Напишите общую формулу ароматических соединений ряда бензола. Приведите структурную формулу одного из членов этого ряда, содержащего 14 атомов углерода в молекуле.

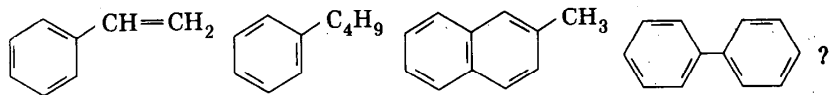
25-2. Приведите структурные формулы двух изомеров бензола, не относящихся к ароматическому ряду.

25-3. Приведите примеры изомерных гомологов бензола, различающихся положением замещающих групп.

25-4. Сколько может существовать изомерных: а) триметилбензолов; б) тетраметилбензолов; в) пентаметилбензолов? Приведите их структурные формулы.

3. Органическая химия

25-5. Какие из приведенных ниже веществ являются гомологами бензола:



25-6. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_9H_{12} .

25-7. Напишите структурные формулы всех изомерных дихлорбензолов.

*25-8. Напишите структурные формулы всех изомерных дихлорнитробензолов.

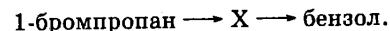
*25-9. Напишите структурную формулу простейшего гомолога бензола, содержащего в боковых цепях два разных радикала с разветвленной углеродной цепью.

25-10. Приведите примеры циклических и алифатических углеводородов, из которых можно получить бензол. Напишите уравнения реакций.

25-11. Приведите уравнения трех химических реакций, в результате которых может быть получен толуол. Укажите необходимые условия протекания реакций.

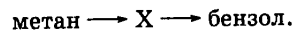
25-12. Предложите два способа получения этилбензола из бензола.

25-13. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Определите неизвестное вещество X.

25-14. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Определите неизвестное вещество X.

25-15. Ароматизацией (дегидроциклизацией) какого углеводорода может быть получен 1,2-диметилбензол?

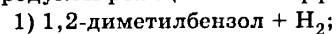
25-16. Назовите вещества, образующиеся при каталитической дегидроциклизации (ароматизации) следующих углеводородов: а) гептана; б) 2-метилгексана; в) октана.

25-17. Какие углеводороды могут образоваться при тримеризации ближайшего гомолога ацетиленов?

*25-18. При нагревании смеси ацетиленов и пропина в присутствии активированного угля образовалась смесь, состоящая из семи ароматических углеводородов. Напишите их структурные формулы.

Глава 25. Ароматические углеводороды

25-19. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

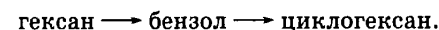
25-20. При нагревании некоторого углеводорода с катализатором образовалось 55 л паров бензола и 220 л водорода. Установите структуру исходного углеводорода.

25-21. При нагревании 500 г некоторого предельного углеводорода с катализатором образовалось 340 г ароматического углеводорода, содержащего 8,7% водорода по массе, и 22,2 г водорода. Установите структуру исходного углеводорода и рассчитайте выход реакции.

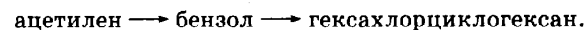
25-22. Объясните, почему бензол не обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.

25-23. Приведите примеры реакций, доказывающих сходство бензола: а) с предельными; б) с непредельными углеводородами.

25-24. Приведите уравнения реакций, описывающих превращения:



25-25. Приведите уравнения реакций, описывающих превращения:



25-26. Чем отличаются по химическим свойствам гомологи бензола от самого бензола? Приведите необходимые уравнения реакций.

25-27. Легкокипящая бесцветная жидкость А со своеобразным запахом, нерастворимая в воде, способна реагировать с хлором с образованием разных соединений в зависимости от условий. При освещении образуется только соединение В, в присутствии катализатора — два вещества — жидкость С и газ D, образующий при пропускании через водный раствор нитрата серебра белый осадок. Приведите формулы веществ А — D. Напишите уравнения реакций.

25-28. Углеводород А, подвергаясь одновременному дегидрированию и циклизации, превращается в соединение В, которое способно при воздействии смеси концентрированных серной и азотной кислот образовать С — взрывчатое вещество. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнения реакций.

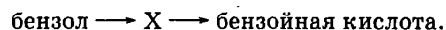
25-29. Ароматический углеводород состава C_8H_{10} при окислении раствором перманганата калия при нагревании с последующим

3. Органическая химия

подкислением реакционной смеси превратился в соединение состава $C_7H_6O_2$. Определите строение исходного углеводорода и продукта реакции.

25-30. Какое строение может иметь вещество состава C_7H_7Cl , если при его окислении образуются: а) бензойная кислота; б) о-хлорбензойная кислота?

25-31. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:



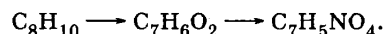
Определите неизвестное вещество X.

25-32. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:



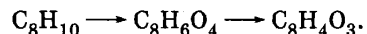
Определите промежуточные вещества.

*25-33. Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей схеме:



В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

*25-34. Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей схеме:



В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

25-35. Определите строение ароматического углеводорода состава C_9H_{12} , если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии $FeBr_3$ — только одно монобромпроизводное.

25-36. Некоторое органическое вещество обесцвечивает раствор перманганата калия, вступает в реакцию с хлором, но не реагирует с хлороводородом. Что это за вещество?

25-37. Напишите структурную формулу соединения, которое может вступать как в реакции электрофильного замещения, так и в реакции электрофильного присоединения. Приведите по одному примеру каждой реакции.

25-38. Расположите перечисленные ниже вещества в порядке возрастания их активности в реакциях электрофильного замещения: фенол, этилбензол, бензойный альдегид. Ответ мотивируйте. Напишите два уравнения реакций замещения с наиболее активным веществом.

Глава 25. Ароматические углеводороды

25-39. Расположите перечисленные ниже вещества в порядке убывания их активности в реакциях электрофильного замещения: хлорбензол, толуол, нитробензол. Ответ мотивируйте. Напишите два уравнения реакций замещения с наименее активным веществом.

25-40. Напишите уравнение реакций взаимодействия толуола с перманганатом калия: а) в водной среде при нагревании; б) в кислой среде.

25-41. При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот на салициловый (2-гидроксибензойный) альдегид получена смесь моно- и динитропроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных изомеров.

25-42. Предложите схему получения 4-нитробензойной кислоты из изопропилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

*25-43. Какие вещества получатся при алкилировании бензола: а) пропенем; б) изобутиленом (2-метилпропенем); в) бутеном-2? Объясните, почему кислоты катализируют эти реакции.

25-44. В трех пронумерованных сосудах без надписей находятся бензол, этилбензол и винилбензол (стирол). С помощью каких химических реакций и по каким признакам можно различить эти три соединения? Напишите уравнения реакций.

25-45. В трех пробирках находятся три жидкости: бензол, гептан, гексен. Опишите, как можно определить, где какая жидкость находится. Приведите уравнения реакций.

25-46. Предложите схемы получения из бензола следующих веществ: а) этилбензола; б) стирола; в) 1-хлор-2-нитробензола; г) 1-хлор-3-нитробензола. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

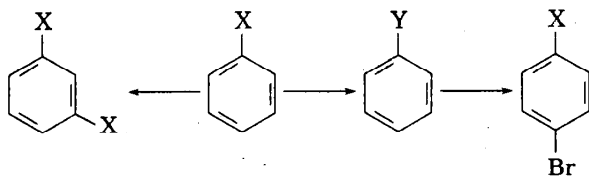
*25-47. Углеводород состава $C_{10}H_{10}$ обесцвечивает бромную воду, при окислении образует фталевую (бензол-1,2-дикарбоновую) кислоту, с аммиачным раствором нитрата серебра дает осадок. Напишите структурную формулу углеводорода и приведите уравнения реакций.

*25-48. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) 2-хлортолуол + HCl;
- 2) бромметилбензол + HBr;
- 3) 4-нитротолуол + H_2O ;
- 4) $C_6H_5-COOK + K_2CO_3 + MnO_2 + KOH + H_2O$;
- 5) $HOOC-C_6H_4-COOH + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$?

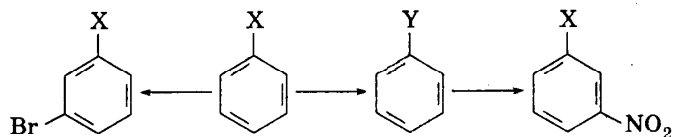
Напишите полные уравнения реакций.

*25-49. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



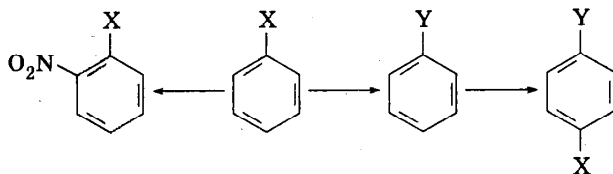
Определите функциональные группы X и Y. Укажите условия протекания всех реакций.

*25-50. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



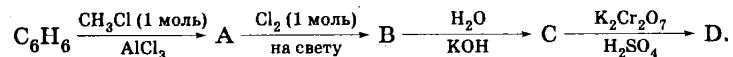
Определите функциональные группы X и Y. Укажите условия протекания всех реакций.

*25-51. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



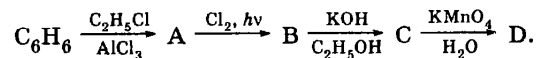
Определите функциональные группы X и Y. Укажите условия протекания всех реакций.

25-52. Напишите уравнения реакций, которые позволят осуществить следующие превращения:

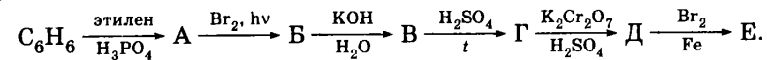


Приведите структурные формулы соединений А — D.

25-53. Напишите схемы реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:

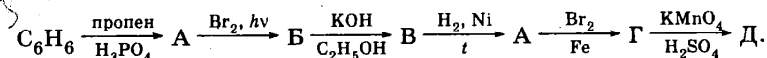


*25-54. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



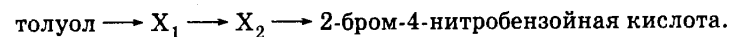
Назовите неизвестные вещества А — E и напишите их структурные формулы.

*25-55. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



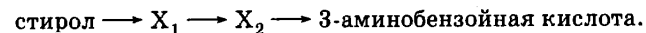
Назовите неизвестные вещества А — E и напишите их структурные формулы.

*25-56. Укажите, как с помощью трехстадийного синтеза можно получить 2-бром-4-нитробензойную кислоту по следующей схеме:



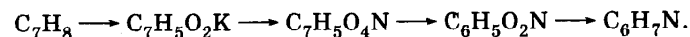
Напишите уравнения реакций, назовите промежуточные соединения.

*25-57. Укажите, как с помощью трехстадийного синтеза можно получить 3-аминобензойную кислоту по следующей схеме:



Напишите уравнения реакций, назовите промежуточные соединения.

*25-58. Напишите уравнения реакций (с указанием условий проведения), соответствующие следующей последовательности превращений:



В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

25-59. При гидрировании 7,8 г бензола до циклогексана при нагревании в присутствии катализатора поглотилось 3,36 л (в пересчете на н. у.) водорода. Определите выход циклогексана.

25-60. Какая масса оксида марганца (IV) потребуется для получения хлора, необходимого для превращения 10 мл бензола (плотность 0,8 г/мл) в гексахлорциклогексан?

25-61. При bromировании бензола в присутствии FeBr_3 образовался газ, который пропустили через избыток раствора нитрата серебра. При этом образовался осадок массой 4,70 г. Какая масса бензола вступила в реакцию с бромом и сколько граммов бромбензола образовалось?

25-62. При хлорировании гомолога бензола массой 16,0 г в присутствии хлорида железа (III) образовалась смесь монохлорпроизводных такой же массы. Установите молекулярную формулу гомолога бензола, если выход реакции составил 77,7%.

*25-63. При нитровании гомолога бензола массой 6,0 г образовалась смесь четырех моонитропроизводных общей массой 8,25 г (с количественным выходом). Установите структурную формулу гомолога бензола.

25-64. Смесь циклогексена и циклогексана может обесцветить 320 г 10%-ного раствора брома в CCl_4 . Определите массовые доли углеводородов в смеси, если известно, что при ее полном дегидрировании с образованием бензола выделяется водород в количестве, достаточном для исчерпывающего гидрирования 11,2 л (н. у.) бутадиена.

*25-65. Плотность по озону газовой смеси, состоящей из паров бензола и водорода, до пропускания через контактный аппарат для синтеза циклогексана была равна 0,2, а после пропускания стала равна 0,25. Определите объемную долю паров циклогексана в реакционной смеси и процент превращения бензола в циклогексан.

25-66. При каталитическом дегидрировании смеси бензола, циклогексана и циклогексена получено 23,4 г бензола и выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Известно, что исходная смесь может присоединить 16 г брома. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

25-67. Смесь бензола, циклогексена и циклогексана при обработке бромной водой присоединяет 16 г брома; при каталитическом дегидрировании исходной смеси образуется 39 г бензола и водород, объем которого в 2 раза меньше объема водорода, необходимого для полного гидрирования исходной смеси углеводородов. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

25-68. Смесь циклогексана и циклогексена обесцвечивает 320 г 10%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. Найдите массовые доли компонентов исходной смеси, если циклогексан, входящий в ее состав, при дегидрировании дает такое количество бензола, которое может полностью прореагировать на свету с хлором, полученным при взаимодействии 26,1 г оксида марганца (IV) и избытка соляной кислоты.

*25-69. При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 3,78 г дихлорида. При действии на такое же количество углеводорода избытка бромной воды образовалось 5,56 г дибромиды. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы четырех его изомеров, отвечающих условию задачи.

*25-70. При окислении смеси двух изомерных ароматических углеводородов кислым раствором перманганата калия образовалось 12,0 л CO_2 (измерено при 20 °C и нормальном давлении), 24,4 г бензойной кислоты и 16,6 г терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты. Установите строение исходных углеводородов и рассчитайте их массы в исходной смеси.

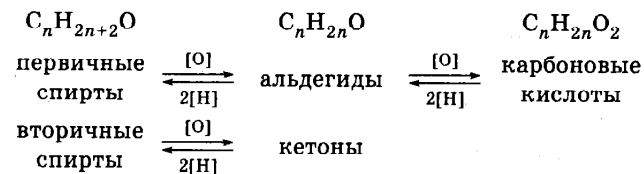
Спирты и фенолы

Спиртами называют соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп —ОН, связанных с углеводородным радикалом. В зависимости от характера углеводородного радикала спирты бывают алифатические, циклические и ароматические, причем у последних гидроксильная группа не связана с атомом углерода бензольного кольца. Спирты, у которых гидроксильная группа непосредственно связана с бензольным кольцом, называют *фенолами*.

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делят на одно-, двух- и трехатомные. Спирты, содержащие несколько групп —ОН, объединяют общим названием многоатомные спирты.

В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты первичные ($\text{RCH}_2\text{—OH}$), вторичные ($\text{R}_2\text{CH—OH}$) и третичные ($\text{R}_3\text{C—OH}$).

Положение спиртов в ряду кислородсодержащих соединений можно представить схемой.



Из этой схемы видно, что спирты являются наиболее восстановленными кислородсодержащими органическими соединениями, т. е. при заданном числе углеродных атомов спирты содержат наибольшее число атомов водорода.

Существуют три основных способа получения одноатомных спиртов: а) гидратацией алкенов; б) восстановлением карбонильных соединений (см. схему выше); в) гидролизом алкилгалогенидов.

Химические реакции спиртов с участием гидроксильной группы —ОН подразделяют на два основных класса:

1. Реакции с разрывом связи О—Н: а) взаимодействие спиртов с щелочными металлами с образованием алколюлятов; б) реакции спиртов с органическими и минеральными кислотами с образованием сложных эфиров; в) окисление спиртов под действием дихромата или перманганата калия до карбонильных соединений. Скорость реакций, при которых разрывается связь О—Н, уменьшается в ряду: первичные спирты > вторичные > третичные.

2. Реакции, сопровождающиеся разрывом связи С—О: а) внутримолекулярная дегидратация с образованием алкенов или межмолекулярная дегидратация с образованием простых эфиров; б) замещение группы —ОН галогеном, например, при действии галогеноводородов с образованием алкилгалогенидов. Скорость реакций, при которых разрывается связь С—О, уменьшается в ряду: третичные спирты > вторичные > первичные.

Многoатомные спирты по свойствам и способам получения похожи на одноатомные. Их отличает только качественная реакция: многоатомные спирты, содержащие две группы —ОН при соседних атомах углерода, образуют ярко-синий раствор со свежесажженным $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

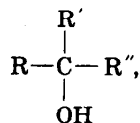
Наиболее известным представителем фенолов является гидроксibenзол, или собственно фенол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. В молекуле фенола неподеленная пара электронов атома кислорода взаимодействует с ароматическим кольцом, при этом электронная плотность у атома кислорода уменьшается, а в бензольном кольце повышается. Это приводит к усилению кислотных свойств и увеличению активности в реакциях замещения в кольце. Так, фенол, в отличие от предельных спиртов, реагирует со щелочами. Кроме того, в отличие от бензола фенол легко реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-трибромфенола.

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 22], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 24], [Фримантл, т. 2, гл. 19.2], [Еремина, 1998, § 23], [Потапов, гл. 10].

§ 26.1. Типовые задачи с решениями

Задача 26-1. Напишите структурные формулы всех третичных спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$. Назовите эти соединения.

Решение. Общая формула третичных спиртов:



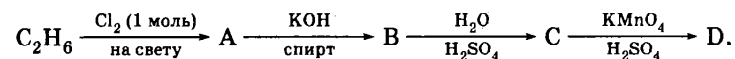
где R, R', R'' — предельные углеводородные радикалы. Один атом углерода из шести соединен с гидроксильной группой, а пять атомов входят в состав трех радикалов. Разбить пять атомов на три радикала можно двумя способами: 1) один радикал CH_3 и два радикала C_2H_5 ; 2) два радикала CH_3 и один радикал C_3H_7 . Последнему способу соответствуют два изомера, так как существует два радикала состава

C_3H_7 : — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (пропил) и — $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (изопропил). Таким образом, всего существует три третичных спирта состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$:



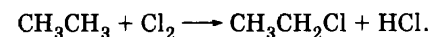
О т в е т. Три изомера.

Задача 26-2. Напишите уравнения реакций, которые позволят осуществить следующие превращения:

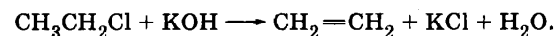


Приведите структурные формулы соединений А — D.

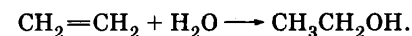
Решение. 1) При хлорировании этана на свету образуется хлорэтан (вещество А):



2) Спиртовой раствор КОН отщепляет молекулу хлороводорода от хлорэтана с образованием этилена (вещество В):

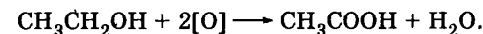


3) Этилен в присутствии кислот присоединяет воду:

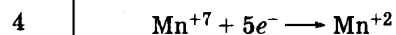
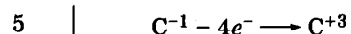
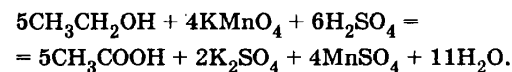


Вещество С — этанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

4) Этанол окисляется кислотным раствором перманганата калия до уксусной кислоты (вещество D):



Уравнение реакции с электронным балансом:

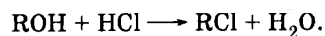


О т в е т. А — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, В — C_2H_4 , С — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, D — CH_3COOH .

3. Органическая химия

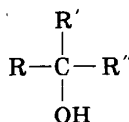
Задача 26-3. Соединение неизвестного строения медленно реагирует с натрием, не окисляется раствором дихромата натрия, с концентрированной соляной кислотой реагирует быстро с образованием алкилхлорида, содержащего 33,3% хлора по массе. Определите строение этого соединения.

Решение. Характер реакций с Na, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и HCl свидетельствует о том, что неизвестное вещество — третичный спирт. При реакции с HCl образуется третичный алкилхлорид:

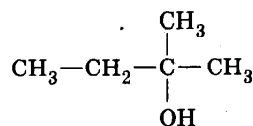


Один моль RCl содержит один моль Cl массой 35,5 г, что составляет 33,3% от общей массы, следовательно, молярная масса алкилхлорида равна: $M(\text{RCl}) = 35,5/0,333 = 106,5$ г/моль, а молярная масса углеводородного радикала равна: $M(\text{R}) = 106,5 - 35,5 = 71$ г/моль. Единственный радикал с такой молярной массой — C_5H_{11} .

Третичные спирты имеют общую формулу:



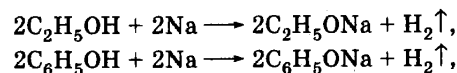
Один атом углерода из пяти соединен с гидроксильной группой, а четыре атома входят в состав трех радикалов. Разбить четыре атома углерода можно единственным способом: два радикала CH_3 и один радикал C_2H_5 . Искомый спирт — 2-метилбутанол-2:



Ответ. 2-метилбутанол-2.

Задача 26-4. При действии избытка натрия на смесь этилового спирта и фенола выделилось 6,72 л водорода (н. у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовалось 25 мл 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. С натрием реагируют и этанол, и фенол:



Глава 26. Спирты и фенолы

а с гидроксидом калия — только фенол:



Количество вещества $\nu(\text{KOH}) = 25 \cdot 1,4 \cdot 0,4/56 = 0,25$ моль = $\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$.

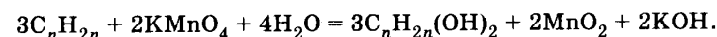
Из 0,25 моль фенола в реакции с натрием выделилось $0,25/2 = 0,125$ моль H_2 , а всего выделилось $6,72/22,4 = 0,3$ моль H_2 . Оставшиеся $0,3 - 0,125 = 0,175$ моль H_2 выделились из этанола, которого израсходовано $0,175 \cdot 2 = 0,35$ моль.

Массы веществ в исходной смеси: $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,25 \cdot 94 = 23,5$ г, $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,35 \cdot 46 = 16,1$ г. Массовые доли: $\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 23,5/(23,5 + 16,1) = 0,593$, или 59,3%, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 16,1/(23,5 + 16,1) = 0,407$, или 40,7%.

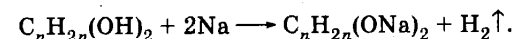
Ответ. 59,3% фенола, 40,7% этанола.

Задача 26-5. При обработке 10,5 г этиленового углеводорода водным раствором перманганата калия получили 15,2 г двухатомного спирта. При реакции этого спирта с избытком натрия выделилось 4,48 л газа (н. у.). Определите строение спирта и рассчитайте его выход в первой реакции.

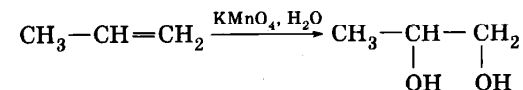
Решение. Запишем общее уравнение окисления любых этиленовых углеводородов водным раствором перманганата калия:



Спирт реагирует с натрием по уравнению:



Молярную массу спирта можно определить по количеству выделившегося водорода: $\nu(\text{H}_2) = 4,48/22,4 = 0,2$ моль; $\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2) = \nu(\text{H}_2) = 0,2$ моль; $M(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2) = 15,2/0,2 = 76$ г/моль, откуда $n = 3$. Искомый углеводород — пропен, двухатомный спирт — пропандиол-1,2:



Количество вещества исходного пропена составляет: $\nu(\text{C}_3\text{H}_6) = 10,5/42 = 0,25$ моль. Теоретически могло образоваться 0,25 моль пропандиола-1,2, а практически образовалось 0,2 моль. Выход пропандиола-1,2 равен: $\eta(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2) = 0,2/0,25 = 0,8$.

Ответ. Пропандиол-1,2; выход 80%.

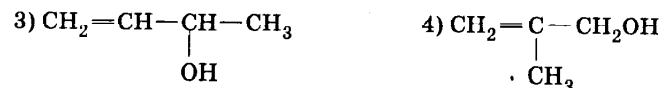
*Задача 26-6. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



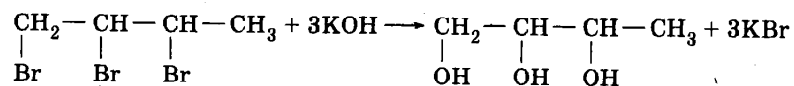
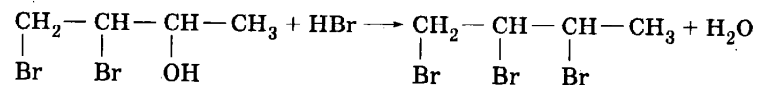
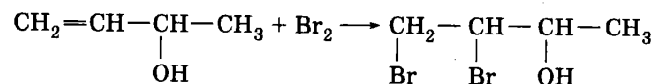
В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

Решение. В первой реакции происходит присоединение двух атомов брома, следовательно, соединение C_4H_8O содержало одну двойную связь. Во второй реакции происходит замещение группы $-OH$ на атом Br , следовательно, первое и второе соединение — спирты. Наконец, в последней реакции три атома брома замещаются на три группы $-OH$ с образованием трехатомного спирта.

Для того чтобы написать уравнения реакций со структурными формулами, вспомним, что в непредельных спиртах группа $-OH$ не может находиться при двойной связи, поэтому возможны следующие структуры исходного непредельного спирта состава C_4H_8O :



Исходя из данных задачи, мы не можем однозначно выбрать какую-либо из этих структур: они все удовлетворяют условиям задачи. Предпочтительнее других, однако, третья структура, которая содержит вторичную спиртовую группу, так как вторичные спирты легче первичных замещают гидроксильную группу на атом галогена. Уравнения реакций:



Ответ. Исходное вещество — бутен-3-ол-2, конечное — бутан-3-ол-1,2,3.

§ 26.2. Задачи и упражнения

26-1. Напишите общие формулы гомологических рядов предельных одноатомных и двухатомных спиртов.

26-2. Сколько существует первичных спиртов состава C_4H_8O ? Напишите их структурные формулы.

26-3. Сколько существует ароматических спиртов состава $C_8H_{10}O$? Напишите их структурные формулы.

26-4. Приведите примеры изомерных спиртов, отличающихся строением углеродного скелета.

26-5. Напишите структурные формулы всех вторичных спиртов состава $C_5H_{11}OH$.

26-6. Напишите структурные формулы всех двухатомных спиртов состава $C_4H_8(OH)_2$.

26-7. Напишите формулу простейшего третичного спирта с четырьмя первичными атомами углерода. Приведите формулу изомера этого соединения, не являющегося спиртом.

26-8. Приведите структурную формулу изомера пентанола-1, отличающегося от него и углеродным скелетом, и положением функциональной группы.

26-9. Какие соединения называют фенолами? Приведите формулы трех ближайших гомологов фенола.

26-10. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических соединений состава C_7H_8O . Определите, к какому классу органических соединений принадлежит каждый из изомеров.

26-11. Сколько существует фенолов, содержащих: а) две; б) три; в) четыре; г) пять гидроксильных групп? Приведите их структурные формулы.

26-12. Напишите структурные формулы всех изомерных дибромфенолов.

26-13. Сколько существует ближайших гомологов у этиленгликоля и глицерина? Напишите их структурные формулы.

26-14. Приведите структурную формулу простейшего двухатомного спирта с разветвленной углеродной цепью. Приведите для этого соединения формулы: а) четырех изомеров; б) двух ближайших гомологов.

26-15. Определите молекулярную формулу фенола, содержащего 13,11% кислорода по массе.

*26-16. Определите молекулярную формулу предельного многоатомного спирта, содержащего 45,28% кислорода по массе.

26-17. Предложите два способа получения этанола из этана.

26-18. Какие одноатомные спирты можно получить из углеводородов состава C_4H_8 ?

26-19. Приведите по одному примеру предельных спиртов, которые: а) могут; б) не могут быть получены гидратацией алкенов.

26-20. Как из пропанола-1 получить пропанол-2?

26-21. Напишите общее уравнение реакции окисления алкенов водным раствором перманганата калия с образованием двухатомных спиртов.

26-22. Напишите уравнения пяти реакций, в результате которых образуется этанол. Укажите условия проведения реакций.

26-23. Предложите три принципиально разных способа получения бутанола-2. Можно ли эти же способы использовать для получения бутанола-1?

26-24. Напишите уравнения трех реакций, в результате которых образуется фенол. Укажите условия проведения реакций.

*26-25. Приведите по одному примеру синтеза первичных, вторичных и третичных спиртов с использованием магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра).

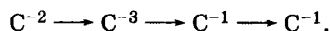
*26-26. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- 1) пропанол-1;
- 2) пропанол-1 + NaCl;
- 3) пропанол-1 + NaOH;
- 4) глицерин + ацетат натрия;
- 5) фенол + ацетон?

Напишите полные уравнения реакций.

*26-27. Как синтезировать из метана 2,3-диметилбутандиол-2,3, используя любые неорганические соединения? Приведите уравнения химических реакций и укажите условия их протекания.

*26-28. Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:



В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомый атом углерода.

26-29. Напишите общую формулу спиртов, способных окисляться в альдегиды.

26-30. Как можно отличить этиловый спирт от глицерина? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

26-31. Укажите основные отличия свойств спиртов и фенолов.

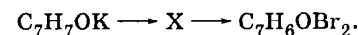
26-32. Напишите уравнения одного и того же выбранного вами спирта со следующими веществами: а) бромоводородной кислотой; б) натрием; в) концентрированной серной кислотой; г) оксидом меди (II); д) дихроматом калия в присутствии серной кислоты.

26-33. Почему фенолы проявляют в большей степени кислотные свойства, чем спирты? Какой реакцией это можно подтвердить?

26-34. В чем причина большей реакционной способности бензольного ядра у фенолов по сравнению с ароматическими углеводородами? Какой реакцией это можно подтвердить?

26-35. Расположите в порядке возрастания кислотности следующие вещества: фенол, сернистая кислота, метанол. Приведите уравнения химических реакций, подтверждающие правильность выбранной последовательности.

*26-36. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Приведите структурные формулы исходных веществ и продуктов реакций.

26-37. В трех пробирках находятся три водных раствора: метанола, фенола, уксусной кислоты. Опишите, как можно определить, где какой раствор находится. Приведите уравнения реакций.

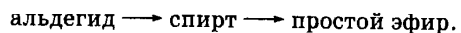
26-38. В трех пробирках находятся три вещества: метанол, фенол, гексан. Как, не проводя химических реакций, можно определить, где какое вещество находится?

26-39. В трех сосудах без надписей находятся пентан, 2-бромпентан и пентанол-3. С помощью каких химических реакций и по каким признакам можно различить эти три соединения? Напишите уравнения соответствующих реакций.

26-40. Какие пять веществ могут получиться при нагревании смеси этилового и пропилового спирта с концентрированной серной кислотой?

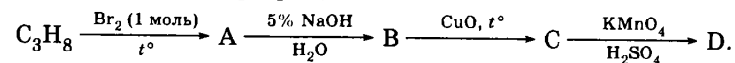
26-41. Приведите возможную структурную формулу вещества A $C_4H_{10}O$, которое при взаимодействии с бромоводородом превращается в соединение B состава C_4H_9Br . B реагирует со спиртовым раствором гидроксида калия и превращается в вещество C C_4H_8 . C взаимодействует с водой в присутствии фосфорной кислоты с образованием соединения состава $C_4H_{10}O$. Продукты окисления A не дают реакции «серебряного зеркала». Напишите уравнения упомянутых реакций.

26-42. Приведите уравнения реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме:



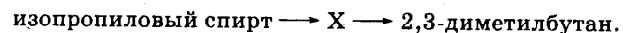
Исходное соединение содержит 3 атома углерода.

26-43. Напишите уравнения реакций, которые позволят осуществить следующие превращения:



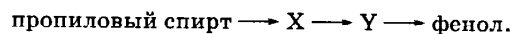
Приведите структурные формулы соединений А — D.

26-44. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Определите неизвестное вещество X.

*26-45. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Определите неизвестные вещества X и Y.

*26-46. Предложите схемы проведения следующих синтезов:

- пропанол-1 \longrightarrow 2-бромпропан;
- пропанол-1 \longrightarrow ацетон;
- пропанол-1 \longrightarrow 1,3,5-триметилбензол.

Сколько стадий потребуется для каждого синтеза? Напишите уравнения необходимых реакций.

*26-47. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaHCO}_3$;
- $\text{CH}_3\text{—O—C}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$?

Напишите полные уравнения реакций.

*26-48. Приведите одну из возможных структурных формул вещества А состава $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, которое не реагирует с водным раствором гидроксида натрия, но взаимодействует с металлическим натрием с выделением водорода. Вещество А взаимодействует с бромной водой, превращаясь в соединение $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$, а с холодным водным раствором перманганата калия образует соединение $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$. Напишите уравнения реакций.

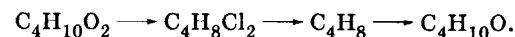
26-49. Соединение А — белое кристаллическое вещество, окрашивающее пламя в фиолетовый цвет, хорошо растворимое в воде.

При пропускании газа В через водный раствор вещества А происходит его помутнение, связанное с образованием малорастворимого в воде, но хорошо растворимого в щелочах вещества С, обладающего характерным запахом. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

26-50. При пропускании через прозрачный водный раствор соли А углекислого газа происходит помутнение раствора, поскольку образуется малорастворимое соединение В. При добавлении к соединению В бромной воды образуется белый осадок вещества С. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

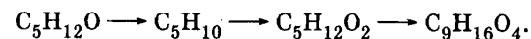
*26-51. Напишите уравнения реакций 4-метилфенола (*п*-крезола) со следующими веществами: а) натрием; б) гидроксидом натрия; в) бромной водой; г) разбавленной азотной кислотой; д) хлорангидридом уксусной кислоты.

26-52. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



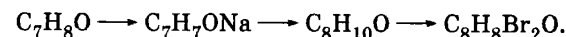
В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

*26-53. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

*26-54. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

26-55. Вычислите массу простого эфира, которая получится из 25 г метанола, если реакция дегидратации протекает с 80% -ным выходом.

26-56. Из 18,4 г этанола было получено 6,0 г простого эфира. Вычислите выход продукта в реакции дегидратации.

26-57. Вычислите массу фенола, которую можно получить из 1500 г 25% -ного раствора фенолята натрия. Каким веществом следует обработать имеющийся раствор?

26-58. Некоторое органическое вещество может вступать в реакцию этерификации, но не обладает явно выраженными кислотны-

ми свойствами, не взаимодействует с бромом при н. у. Установите возможную формулу этого вещества, если известно, что при сжигании его образуется 2,64 г оксида углерода (IV) и 1,44 г воды.

26-59. При дегидратации первичного предельного спирта образуется газообразный непредельный углеводород, объем которого в 4 раза меньше объема оксида углерода (IV), образующегося при сгорании такого же количества спирта. Определите спирт и его количество вещества, если полученный в результате дегидратации непредельный углеводород может полностью обесцветить 180 г 20%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде.

26-60. При дегидратации насыщенного одноатомного спирта и последующей обработке образовавшегося соединения избытком бромоводорода получено 65,4 г бромида с выходом 75% от теоретического. При взаимодействии того же количества спирта с натрием выделилось 8,96 л газа (н. у.). Определите, какой был взят спирт.

26-61. Соединение неизвестного строения, образующее при окислении альдегид, вступает в реакцию замещения с избытком бромоводородной кислоты с образованием 9,84 г продукта (выход 80% от теоретического), имеющего в парах плотность по водороду 61,5. Определите строение этого соединения и его массу, вступившую в реакцию.

26-62. При полном окислении одноатомного спирта образуется кислота, для нейтрализации 10 г которой требуется 27 мл 20%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Установите формулу спирта, напишите структурные формулы всех его изомеров и укажите те из них, которые окисляются в кислоты.

26-63. При обработке первичного предельного одноатомного спирта натрием выделилось 6,72 л газа (н. у.). При дегидратации той же массы спирта образуется этиленовый углеводород массой 33,6 г. Установите молекулярную формулу спирта.

26-64. При межмолекулярной дегидратации 30 г одноатомного спирта неизвестного состава выделилось 3,6 г воды, причем выход реакции составил 80% от теоретического. Каково строение исходного спирта, если известно, что в его молекуле имеются две метиленовые группы?

26-65. При обработке некоторого количества вещества одноатомного спирта неизвестного состава натрием выделилось 2,24 л газа (н. у.), а при взаимодействии образовавшегося органического вещества с избытком бромистого алкила было получено 20,4 г симметричного кислородсодержащего соединения. Какая масса спирта была взята в реакцию и каково строение спирта?

26-66. При сжигании предельного одноатомного спирта объем выделившегося оксида углерода (IV) в 8 раз превосходит объем водорода, выделившегося при действии избытка натрия на то же количество спирта. Определите структуру спирта, если известно, что он имеет три метильные группы.

26-67. Для нейтрализации смеси фенола и уксусной кислоты потребовалось 23,4 мл 20%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,2 г/мл). При взаимодействии исходной смеси с бромной водой образовалось 16,55 г осадка. Каков состав исходной смеси (в граммах)?

26-68. Смесь фенола и ароматического углеводорода общей массой 14,7 г обработали бромной водой. При этом выпало 33,1 г осадка. Определите формулу углеводорода, если известно, что молярное отношение фенола к углеводороду равно 2:1. Напишите структурные формулы изомерных ароматических углеводородов.

26-69. В результате обработки 11,2 г этиленового углеводорода избытком водного раствора перманганата калия получили 18,0 г двухатомного спирта симметричного строения. Определите строение исходного углеводорода.

*26-70. К 16,6 г смеси этилового и пропилового спиртов добавили избыток натрия. Выделившийся при этом водород смешали с 4,48 л аргона (н. у.) и получили смесь с плотностью по воздуху 0,818. Вычислите массовые доли спиртов в исходной смеси.

*26-71. Пропен пропустили через 180 г 5%-ного раствора перманганата калия до тех пор, пока массовая доля перманганата в растворе не сравнялась с массовой долей образовавшегося органического вещества. Определите максимальную массу хлорангидрида уксусной кислоты, способного вступить в реакцию с упомянутым органическим веществом.

*26-72. При пропускании газа, образующегося при сжигании 15,4 г смеси глицерина и этиленгликоля, через суспензию 50 г карбоната кальция в 1200 мл воды, последний полностью растворился. Определите объем газа (при температуре 20 °С и давлении 103 кПа), который выделится при реакции такого же количества смеси с металлическим натрием.

*26-73. Газ, полученный с выходом 66,7% при действии концентрированной серной кислоты на 50 г насыщенного одноатомного спирта, полностью поглощен 1000 г 5%-ного раствора перманганата калия, при этом выпало 26,1 г осадка. Определите молекулярную формулу спирта.

*26-74. При межмолекулярной дегидратации смеси двух одноатомных спиртов неизвестного строения выделилось 10,8 г воды и образовалось 36 г смеси трех органических соединений в равных

молярных количествах, принадлежащих к одному и тому же классу органических соединений (выход 100%). Каково строение исходных спиртов?

***26-75.** Для количественного дегидрирования 15,2 г смеси двух предельных одноатомных спиртов потребовалось 24 г оксида меди (II). На образовавшуюся смесь подействовали избытком аммиачного раствора оксида серебра и получили 86,4 г осадка. Определите структуры и количества веществ спиртов в исходной смеси.

***26-76.** При действии на 10,6 г многоатомного спирта хлороводорода, образующегося при взаимодействии 10 г хлорида натрия с избытком концентрированной серной кислоты, образуется монохлорпроизводное. Какой объем паров этанола следует добавить к 1 л паров этого монохлорпроизводного, чтобы плотность полученной газовой смеси была бы равна плотности оксида серы (IV) (при тех же условиях)?

***26-77.** Смесь непредельного спирта и гомолога фенола общей массой 2,82 г может прореагировать с 320 г 3%-ной бромной воды. Такая же смесь в реакции с избытком натрия выделяет 481 мл водорода при температуре 20 °С и нормальном атмосферном давлении. Определите молекулярные и структурные формулы веществ и их массовые доли в смеси.

***26-78.** При нитровании 10 г фенола 50%-ной азотной кислотой получено 17 г смеси нитросоединений, в которой массовая доля азота равна 17%. Определите выход тринитрофенола в % от теоретического.

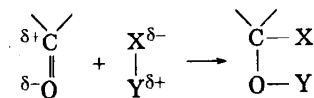
ГЛАВА 27

Альдегиды и кетоны

Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа $>C=O$, называют карбонильными соединениями. Их подразделяют на две большие группы — альдегиды и кетоны. Альдегиды содержат в молекуле карбонильную группу, связанную с атомом водорода: $R-CH=O$. Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами: $R-CO-R'$.

Общие способы получения карбонильных соединений — окисление спиртов (из первичных спиртов получают альдегиды, из вторичных — кетоны) и гидролиз дигалогенпроизводных углеводов, содержащих два атома галогена при одном атоме углерода. Некоторые кетоны и уксусный альдегид можно получить по реакции Кучерова (гидратацией алкинов).

Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены присутствием в их молекуле активной карбонильной группы, в которой двойная связь смещена к более электроотрицательному атому кислорода. Для альдегидов и кетонов характерны реакции присоединения по двойной связи $C=O$, при этом скорость протекания реакций тем больше, чем больше положительный заряд на атоме углерода. Реакции присоединения протекают таким образом, что отрицательно заряженный фрагмент молекулы присоединяется к положительно заряженному атому углерода карбонильной группы, а положительно заряженный фрагмент — к атому кислорода:



В реакции присоединения к альдегидам и кетонам вступают H_2 , HCN , $NaHSO_3$, H_2O , спирты. Присоединение водорода приводит к восстановлению карбонильных соединений до спиртов.

Кроме реакции присоединения для альдегидов характерны также реакции окисления до карбоновых кислот. Взаимодействие альдегидов с аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала») и с гидроксидом меди (II) — качественные реакции на альдегиды. Кетоны окисляются только под действием очень жестких окислителей с разрывом углеродного скелета и образованием смеси карбоновых кислот и CO_2 .

Рекомендуемая литература: [Кузьменко, Дрофа, 1997, § 23], [Кузьменко, ФКК, 1998, гл. 25], [Фримантл, т. 2, гл. 19.3], [Третьяков, § 91], [Еремина, 1998, § 24], [Потапов, гл. 11].

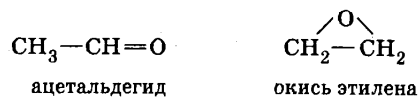
§ 27.1. Типовые задачи с решениями

Задача 27-1. Какой простейший альдегид имеет изомер?

Решение. Для альдегидов характерны только изомерия углеродного скелета и межклассовая изомерия с кетонами, непредельными спиртами и некоторыми другими классами соединений. Если учитывать только изомерию скелета, то простейший альдегид, имеющих изомерный ему альдегид, — это бутаналь: $CH_3CH_2CH_2-CH=O$. Изомером является альдегид с разветвленным скелетом 2-метилпропаналь: $(CH_3)_2CH-CH=O$.

Если же учитывать межклассовую изомерию, то простейшим альдегидом, имеющим изомер, будет ацетальдегид. Ему изомерна

окись этилена. Оба вещества описываются молекулярной формулой C_2H_4O :

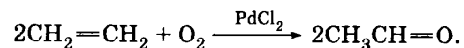


Такую же молекулярную формулу имеет виниловый спирт $CH_2=CH-OH$, однако это вещество неустойчиво и в момент образования изомеризуется в ацетальдегид.

О т в е т. Ацетальдегид CH_3CHO .

Задача 27-2. Вычислите массу ацетальдегида, полученного окислением этилена, если на реакцию затрачено 5,6 л кислорода (н. у.).

Р е ш е н и е. Реакция окисления этилена кислородом воздуха протекает в присутствии катализатора — хлорида палладия — по уравнению:

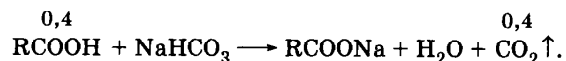


Количество вещества $\nu(O_2) = 5,6/22,4 = 0,25$ моль, $\nu(CH_3CHO) = 2 \cdot \nu(O_2) = 0,5$ моль, $m(CH_3CHO) = 0,5 \cdot 44 = 22$ г.

О т в е т. 22 г ацетальдегида.

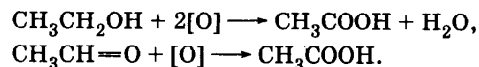
Задача 27-3. При окислении 17,6 г неизвестного кислородсодержащего органического соединения образовалось 24,0 г одноосновной карбоновой кислоты, при взаимодействии которой с избытком гидрокарбоната натрия выделилось 8,96 л (н. у.) газа. Определите строение исходного соединения.

Р е ш е н и е. Реакция кислоты с гидрокарбонатом натрия протекает по уравнению:



Количество вещества $\nu(CO_2) = 8,96/22,4 = 0,4$ моль, $\nu(RCOOH) = \nu(CO_2) = 0,4$ моль, $M(RCOOH) = 24,0/0,4 = 60$ г/моль, откуда $M(R) = 60 - M(COOH) = 60 - 45 = 15$ г/моль, $R - CH_3$, что соответствует уксусной кислоте, CH_3COOH .

Уксусную кислоту можно получить окислением этанола или ацетальдегида:



Для получения 0,4 моль уксусной кислоты требуется в первом случае 0,4 моль этанола массой $0,4 \cdot 46 = 18,4$ г, а во втором случае — 0,4 моль ацетальдегида массой $0,4 \cdot 44 = 17,6$ г. Условию задачи соответствует вторая реакция.

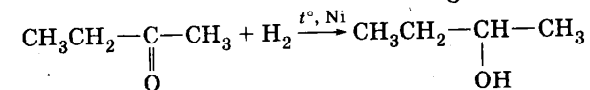
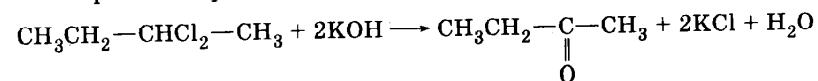
О т в е т. Ацетальдегид $CH_3CH=O$.

Задача 27-4. Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7% С, 6,3% Н и 56,0% Cl (по массе). 6,35 г паров этого соединения занимают объем 1,12 л (н. у.). При гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из С, Н, О, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт.

Р е ш е н и е. В объеме 1,12 л содержится $1,12/22,4 = 0,05$ моль данного вещества. Его молярная масса равна $6,35/0,05 = 127$ г/моль. В одном моле вещества содержится $127 \cdot 0,56 = 71$ г Cl (два моля), $127 \cdot 0,377 = 48$ г С (четыре моля) и $127 \cdot 0,063 = 8$ г Н (восемь молей). Формула вещества — $C_4H_8Cl_2$.

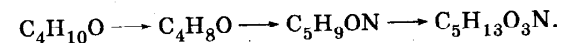
Вторичные спирты образуются при восстановлении кетонов, следовательно, при гидролизе $C_4H_8Cl_2$ образуется кетон. Это означает, что два атома хлора находятся при одном атоме углерода в середине цепи. Искомое вещество — 2,2-дихлорбутан $CH_3-CH_2-CCl_2-CH_3$.

Уравнения реакций:



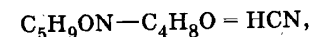
О т в е т. 2,2-дихлорбутан $CH_3-CH_2-CCl_2-CH_3$.

***Задача 27-5.** Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



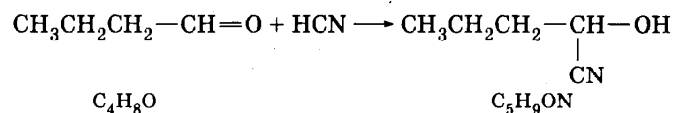
В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

Р е ш е н и е. Анализ такого рода схем проводят путем арифметического сравнения молекулярных формул. Например, если из молекулярной формулы третьего вещества вычесть формулу второго вещества, то получим:

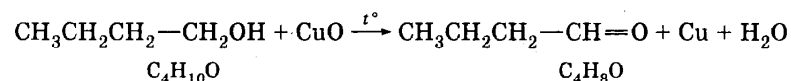


т. е. вторая реакция — это присоединение HCN. Циановодородная кислота присоединяется к альдегидам и кетонам. Таким образом, C_4H_8O — карбонильное соединение; какое именно, на основании данных задачи однозначно установить нельзя. Поэтому можно выбрать любое карбонильное соединение, например бутаналь $CH_3CH_2CH_2CHO$.

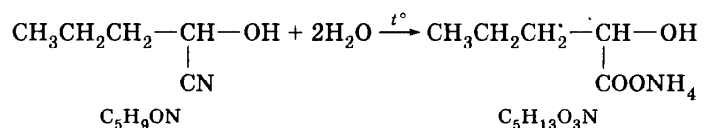
Уравнение второй реакции:



Далее, в первой реакции происходит отщепление двух атомов водорода. Это соответствует окислению спиртов в карбонильные соединения. В данном случае окисляется бутанол-1:



Наконец, в последней реакции происходит присоединение H_4O_2 , т. е. двух молекул воды. Это соответствует полному гидролизу цианидной группы с образованием соли аммония:



О т в е т. Исходное вещество — бутанол-1, конечное вещество — аммонийная соль 2-гидроксипентановой кислоты.

§ 27.2. Задачи и упражнения

27-1. Какой простейший альдегид имеет изомер среди карбонильных соединений?

27-2. Напишите общую формулу гомологических рядов предельных альдегидов и кетонов. Назовите один класс соединений, изомерных альдегидам с тем же числом атомов углерода.

27-3. а) В чем заключается разница в электронном строении углерод-кислород в альдегидах и алкенах? б) В чем заключается разница в электронном строении связи углерод-кислород в альдегидах и спиртах?

27-4. Среди перечисленных ниже веществ выберите те, которые являются изомерами пентанала: пентанон-2, метилэтилкетон,

пентанол-2, пентен-4-ол-1, циклопентанол, 2,2-диметилпропаналь, пентандиол-1,3.

27-5. Напишите структурные формулы всех карбонильных соединений состава C_4H_8O .

27-6. Определите строение альдегида с разветвленным углеродным скелетом, содержащего 22,2% кислорода по массе.

27-7. Приведите примеры альдегидов, которые: а) могут; б) не могут быть получены по реакции Кучерова из алкинов.

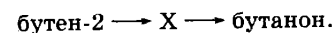
*27-8. Какой простейший кетон не может быть получен по реакции Кучерова? Предложите способ его получения.

27-9. Предложите три способа получения ацетальдегида из этилена.

27-10. Предложите два способа получения ацетона из пропина.

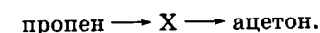
27-11. Какие соединения можно получить при гидролизе всех дибромпроизводных пропана? Напишите уравнения реакций.

27-12. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите неизвестное вещество X.

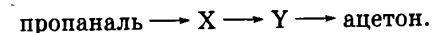
27-13. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите неизвестное вещество X. Предложите два варианта решения.

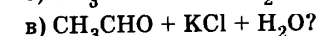
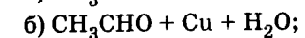
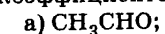
27-14. Соединение состава $C_4H_8Cl_2$ с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди (II) превратилось в соединение состава $C_4H_8O_2$. Определите строение исходного соединения.

*27-15. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Определите неизвестные вещества X и Y.

27-16. Какие два вещества вступили в реакцию, если при этом образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



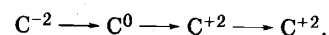
Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

*27-17. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Разные буквы обозначают разные вещества, каждая стрелка обозначает одну реакцию.

*27-18. Напишите уравнения реакций, в результате которых степень окисления одного из атомов углерода изменяется следующим образом:



В уравнениях используйте структурные формулы и укажите искомым атом углерода.

27-19. Вычислите массу карбида кальция, содержащего 20% примесей, необходимую для двухстадийного синтеза ацетальдегида (выход продукта на каждом этапе равен 80%). Требуется получить 20 кг 20%-ного раствора ацетальдегида.

27-20. Какую массу метилэтилкетона можно получить трехстадийным синтезом из 740 г бутанола-1, если выход продуктов на каждой стадии составляет 50%? Напишите схему синтеза.

27-21. Какая масса 1-бромпропана потребуется для получения путем ряда превращений 29 г ацетона, если все реакции протекают со 100%-ным выходом?

27-22. Укажите два основных отличия химических свойств альдегидов и кетонов.

27-23. Приведите примеры реакций присоединения, характерных для альдегидов.

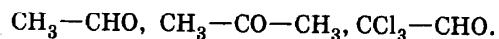
27-24. С помощью какой реакции можно отличить ацетон от изомерного ему карбонильного соединения?

27-25. Определите строение соединения состава C_4H_8O , если известно, что оно при каталитическом восстановлении образует вторичный бутиловый спирт.

27-26. Напишите уравнение реакции присоединения гидросульфита натрия к формальдегиду.

27-27. Напишите уравнение реакции присоединения воды к трихлоруксусному альдегиду. Объясните, почему продукт обладает большей устойчивостью, чем гидрат формальдегида.

27-28. Расположите приведенные ниже карбонильные соединения в ряд по убыванию активности в реакциях присоединения:



Ответ мотивируйте с помощью электронных представлений. Напишите уравнения трех реакций присоединения с наиболее активным веществом.

27-29. Какие вещества образуются при действии хлорида фосфора (V) на следующие соединения: а) пропаналь; б) бутанон; в) бензофенон (дифенилкетон)?

27-30. Напишите уравнение реакции: а) ацетальдегида; б) формальдегида с избытком аммиачного раствора оксида серебра.

27-31. Бесцветный газ А, немного легче воздуха, почти не имеющий запаха, при окислении кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди превращается в соединение В. При пропускании паров вещества В вместе с водородом над нагретым никелевым катализатором образуется соединение С, обладающее наркотическим действием. Взаимодействуя с гидроксидом меди (II), соединение В окисляется до вещества D, водный раствор которого имеет кислую реакцию. Приведите формулы веществ А, В, С, D. Напишите уравнения реакций.

27-32. Вещество А вступает в реакцию «серебряного зеркала». Окислением А получают соединение В, которое вступает в реакцию с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты; при этом образуется С — вещество, обладающее приятным запахом. При сгорании вещества С образуется углекислого газа в 1,5 раза больше, чем при сгорании вещества В. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

27-33. Вещество состава $C_5H_{10}O$ не реагирует со свежесаженым гидроксидом меди (II) в присутствии NaOH. При частичном восстановлении водородом в присутствии катализаторов гидрирования оно превращается во вторичный спирт симметричного строения, а при полном восстановлении — в *n*-пентан. Определите строение исходного соединения и назовите его по систематической номенклатуре.

27-34. Приведите одну из возможных структурных формул вещества C_4H_8O , которое дает реакцию «серебряного зеркала», обесцвечивает бромную воду и холодный раствор перманганата калия. При взаимодействии с водородом в присутствии никелевого катализатора А превращается в соединение состава $C_4H_{10}O$. Напишите уравнения реакций.

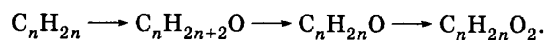
27-35. В трех запаянных ампулах находятся три разных газа: бутан, пропен, формальдегид. Опишите, как можно определить, где какой газ находится. Приведите необходимые уравнения реакций.

27-36. В трех пронумерованных сосудах без надписей находятся ацетальдегид, гексин-1 и толуол. С помощью какого одного реак-

тива и по каким признакам можно различить эти три соединения? Напишите уравнения соответствующих реакций.

27-37. В трех пробирках находятся ацетальдегид, гексен-1 и толуол. Какой реактив дает одинаковую качественную реакцию с каждым из перечисленных соединений? Напишите уравнения соответствующих реакций.

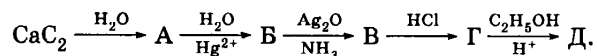
27-38. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений для любого выбранного вами значения n :



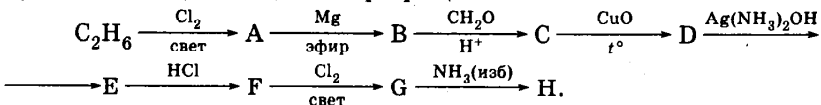
В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

*27-39. Предложите способ получения 2-метилпропанола-1 из соответствующего карбонильного соединения при помощи реактива Гриньяра.

27-40. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:



*27-41. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

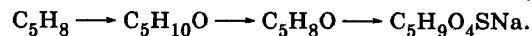


Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

27-42. Предложите схемы получения из ацетальдегида следующих веществ: а) метана; б) этилацетата; в) бутана; г) ацетилен. Постарайтесь использовать минимальное число стадий.

*27-43. Предложите схему получения мезитилена (1,3,5-триметилбензола) из ацетона в три стадии. Напишите уравнения необходимых реакций и укажите условия их проведения.

*27-44. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



В уравнениях укажите структурные формулы реагентов и продуктов реакций.

27-45. При окислении 0,5 г технического ацетальдегида избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 2,16 г серебра. Вычислите массовую долю ацетальдегида в техническом препарате.

27-46. К смеси ацетальдегида и пропионового альдегида общей массой 1,46 г добавили избыток аммиачного раствора оксида серебра и получили осадок массой 6,48 г. Определите массовые доли веществ в смеси.

27-47. Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (в пересчете на н. у.). Определите массовые доли альдегидов в смеси.

27-48. К 1,17 г смеси пропанола-1 и неизвестного альдегида добавили аммиачный раствор 5,80 г оксида серебра и слегка нагрели. Выпавший при этом осадок отфильтровали, а непрореагировавший оксид серебра перевели в хлорид серебра, масса которого оказалась равной 2,87 г. Определите строение взятого альдегида, если молярное отношение альдегида к спирту в исходной смеси равно 3:1.

27-49. При взаимодействии 12,5 г смеси соединений, образующейся при каталитическом окислении метилового спирта и не содержащей CO_2 , с избытком аммиачного раствора оксида серебра выделилось 43,2 г осадка, а при обработке такого же количества той же смеси избытком карбоната бария выделилось 1,12 л газа (н. у.). Рассчитайте, сколько процентов метилового спирта осталось в смеси, полученной при его окислении.

*27-50. Смесь формальдегида и водорода с плотностью по водороду 4,5 пропустили над никелевым катализатором, после чего плотность по водороду охлажденной до 0 °С смеси стала равной 3. Рассчитайте выход продукта реакции.

*27-51. При окислении одного моля неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовалось 46,0 г K_2CO_3 , 66,7 г $KHCO_3$, 116,0 г MnO_2 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества кислотным раствором перманганата калия.

*27-52. Неизвестный альдегид массой 6,36 г нагрели со смесью, полученной при действии щелочи на 22,4 г сульфата меди (II). Образовавшийся осадок отфильтровали и выдержали при 150 °С до постоянной массы, которая составила 10,24 г. Определите возможную структурную формулу альдегида.

27-53. При окислении предельного одноатомного спирта А получили 32,5 г смеси, состоящей из исходного спирта, альдегида и монокарбоновой кислоты (их мольные отношения 1 : 2 : 3). К этой сме-

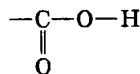
си веществ добавили избыток водного раствора гидрокарбоната натрия. При этом выделилось 3,36 л газа (н.у.). Определите качественный и количественный состав смеси, полученной в результате окисления спирта А.

*27-54. Раствор формальдегида в смеси уксусной и муравьиной кислот массой 1,82 г может полностью прореагировать с 18,9 мл 6,0% -ного раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,06 г/мл), а полученный при этом раствор выделяет при нагревании с избытком водно-аммиачного раствора оксида серебра 8,64 г осадка. Установите молярные доли компонентов в исходной смеси.

ГЛАВА 28

Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновыми кислотами называют соединения, содержащие карбоксильную группу



Карбоксильная группа —COOH формально представляет собой сочетание карбонильной —CO— и гидроксильной —ОН групп, которые взаимно влияют друг на друга. В группе —CO— атом углерода несет частичный положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода в группе —ОН. При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается и связь O—H ослабевает. В свою очередь, группа —ОН «гасит» положительный заряд на группе —CO—, которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений.

Атом углерода в группе —COOH находится в высокой степени окисления +3 (кроме муравьиной кислоты HCOOH), поэтому многие способы получения карбоновых кислот основаны на окислении различных классов органических соединений: алкенов, алкинов, первичных спиртов, альдегидов, гомологов бензола. Другие способы получения основаны на гидролизе соединений, в которых атом углерода уже имеет степень окисления +3: нитрилов RCN и тригалогенпроизводных углеводородов RHal₃.

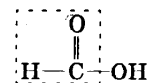
Карбоновые кислоты — более сильные кислоты, чем спирты. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:



Для них характерны обычные свойства неорганических кислот. Все карбоновые кислоты — слабые по сравнению с сильными неорганическими кислотами.

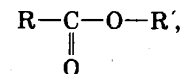
Сила кислот во многом определяется характером радикала, связанного с группой —COOH. Электроноакцепторные радикалы (такие, как CCl₃), оттягивающие электронную плотность от карбоксильной группы, увеличивают силу кислоты. Напротив, электронодонорные радикалы (такие, как CH₃), увеличивающие электронную плотность на карбоксильной группе, уменьшают силу кислоты. Муравьиная кислота HCOOH — наименее слабая из предельных карбоновых кислот.

Муравьиной кислоте, в отличие от ее гомологов, присущи некоторые специфические свойства, связанные с наличием в ее молекуле альдегидной группы:

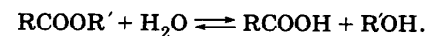


Так, муравьиная кислота вступает в реакцию «серебряного зеркала», окисляясь до CO₂ (точнее, до (NH₄)₂CO₃).

Важное свойство карбоновых кислот связано с превращением их карбоксильной группы —COOH в разнообразные функциональные производные, содержащие группу —COX, где X — атом галогена (в галогенангидридах) или группы —NH₂ (в амидах), —OR (в сложных эфирах), —OCOR (в ангидридах). Из всех функциональных производных карбоновых кислот наибольшее прикладное значение имеют сложные эфиры. Общая формула сложных эфиров



где R и R' — углеводородные радикалы (в сложных эфирах муравьиной кислоты R — атом водорода). Сложные эфиры образуются из спиртов при действии на них карбоновых кислот (или их производных — ангидридов и хлорангидридов). Главное химическое свойство сложных эфиров — способность к гидролизу. Гидролиз в кислой среде является обратимым:



В щелочной среде образующаяся кислота превращается в соль и гидролиз становится необратимым.