

10 класс

Задача 10-1

Высокотоксичное вещество **X** содержит 30,65% углерода по массе и представляет собой вязкую жидкость светло-желтого цвета. Если эту жидкость облучить ультрафиолетом, она превратится в оранжевые кристаллы вещества **Y**. В реакции **X** с соляной кислотой выделяется газ с плотностью 1,058 г/дм³ при н.у. В реакции **X** с натрием при определенных условиях выделяется газ с плотностью по гелию, равной 7,00, и образуется комплексная соль **A**, содержащая 22,46% углерода по массе. В соли **A** атому металла можно приписать необычную степень окисления. На воздухе из растворов соли **A** постепенно выпадают кристаллы вещества **Z** темно-зеленого цвета. Вещества **X**, **Y** и **Z** имеют одинаковый качественный состав. При их нагревании образуется одно и то же твердое вещество **Q**, причем масса **Q**, образующегося из 10,0 г **Y** в 1,077 раза больше, чем масса **Q**, образующегося из 10,0 г **X**, и в 1,083 раза меньше, чем масса **Q**, образующегося из 10,0 г **Z**. Жидкость **X** постепенно образуется при длительном хранении на дне стальных баллонов с угарным газом.

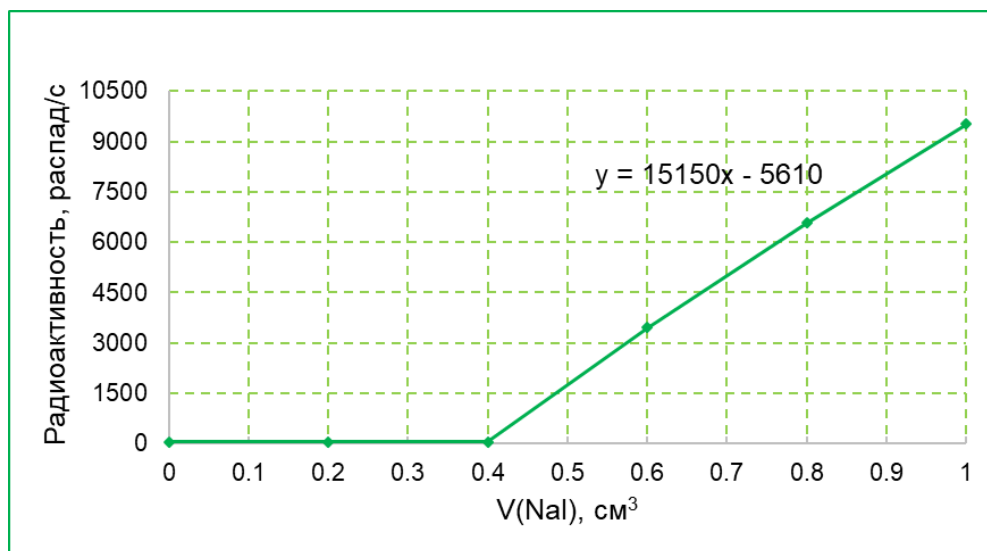
- а) *Приведите химические формулы веществ **X**, **Y** и **Z**. Запишите уравнения реакций, описанных в условии задачи. Приведите структурные формулы веществ **X**, **Y** и **Z**. Укажите пространственную форму молекулы вещества **X**.*
- б) *При аккуратной обработке соли **A** соляной кислотой образуется кислота **B**. Рассчитайте константу диссоциации кислоты **B**, если известно, что раствор, содержащий 8,50 г **B** в 0,50 дм³ воды, имеет pH 2,5.*

Задача 10-2

Радиометрическое титрование – один из объемных методов точного определения концентрации раствора. Этот метод анализа может использоваться, если один из компонентов анализируемого раствора может образовать с титрантом труднорастворимое соединение и, таким образом, удалиться из раствора. Тогда, если добавить радиоактивное соединение (индикатор в радиометрическом титровании) к титруемому раствору или к титранту, то по изменению радиоактивности титруемого раствора можно определить точку эквивалентности. При этом в радиометрическом титровании нет необходимости непрерывно добавлять раствор титранта и можно ограничиться измерением лишь нескольких точек.

Для определения точной концентрации раствора нитрата серебра(I) использовали радиометрическое титрование. К анализируемому раствору добавляли 0,100 М раствор NaI,

содержащий радиоактивный изотоп ^{131}I . К аликвотам исследуемого раствора объемом $0,50 \text{ см}^3$ добавили различное количество раствора иодида натрия с радиоактивным изотопом иода и довели дистиллированной водой объем всех проб до одинакового значения. Образовавшийся осадок отцентрифугировали и измерили радиоактивность раствора над осадком. Точку эквивалентности определили графически по излому на кривой титрования в координатах «объем добавленного реагента – радиоактивность титруемого раствора». Полученная в эксперименте кривая титрования представлена на рисунке.



а) *Рассчитайте концентрацию (моль/дм³) AgNO_3 в исходном исследованном растворе.*

Преимуществом радиометрического титрования является возможность определения очень низких концентраций вещества в растворе с высокой точностью, удобство и простота анализа. Помимо этого, существует возможность проводить определение совместного присутствия ионов в растворе, например, определение меди и цинка в растворе при их совместном присутствии. В качестве титранта в этом случае используется гексацианоферрат(II) калия, который связывает как ионы меди, так и ионы цинка в труднорастворимые осадки, причем в качестве индикатора в таком титровании достаточно использовать только изотоп ^{65}Zn , добавляемый к исследуемому раствору. Анализируемый раствор, содержащий неизвестное количество Cu^{2+} и Zn^{2+} , помещают в мерную колбу на 100 см^3 , добавляют 2 см^3 концентрированной соляной кислоты и $1-2 \text{ см}^3$ раствора, содержащего ^{65}Zn , и доводят раствор дистиллированной водой до метки. В пробирки с аликвотами в 4 см^3 полученного раствора медленно добавляют определенные объемы $0,100 \text{ М}$ раствора гексацианоферрата(II) калия. Осадки отделяют центрифугированием. Отбирают по 1 см^3 прозрачного раствора из каждой пробирки и измеряют его радиоактивность.

- б) Запишите уравнения реакций, протекающих при радиометрическом титровании раствора, содержащего ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} , с использованием гексацианоферрата(II) калия в качестве титранта. Объясните, почему при совместном содержании Cu^{2+} и Zn^{2+} в растворе достаточно использовать только изотоп ^{65}Zn , учитывая, что произведение растворимости гексацианоферрата(II) меди гораздо ниже, чем произведение растворимости гексацианоферрата(II) цинка.
- в) Нарисуйте общий вид кривой титрования раствора, содержащего Cu^{2+} и Zn^{2+} , в координатах «радиоактивность раствора – объем добавленного раствора гексацианоферрата(II) калия».
- г) Графически были определены координаты двух точек излома на кривой радиометрического титрования раствора, содержащего Cu^{2+} и Zn^{2+} , с использованием гексацианоферрата(II) калия в качестве титранта. Две эти точки соответствовали объему добавленного раствора гексацианоферрата(II) калия $0,420 \text{ см}^3$ и $0,890 \text{ см}^3$. Рассчитайте количества (моль) ионов меди и цинка в исходном проанализированном растворе.
- д) Рассчитайте остаточную концентрацию (моль/дм³) ионов Cu^{2+} в аликвоте исследованного раствора объемом 10 см^3 после их полного осаждения гексацианоферратом(II) калия, если произведение растворимости гексацианоферрата(II) меди(II) составляет $1,30 \cdot 10^{-16}$.

Задача 10-3

Органическое вещество **A** ($t_{\text{пл}} = -4^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 59^\circ\text{C}$) является необычайно сильным восстановителем. Например, оно растворяется в воде с выделением водорода, образуя радикал-катионы **A**⁺. Такие же радикал-катионы образуются при действии на **A** фуллерена с образованием ферромагнитной соли **A**⁺**C**₆₀⁻. В молекуле **A** есть двойная связь, но «присоединение» по ней молекулы галогена приводит к образованию не ковалентного, а ионного соединения дикатиона **A**²⁺. Самое интересное же происходит под действием воздуха: молекула кислорода присоединяется по двойной связи с образованием четырёхчленного цикла, а затем образовавшийся интермедиат распадается на две молекулы вещества **B** в электронно-возбужденном состоянии. Релаксация молекул **B** в основное состояние сопровождается излучением яркого зелено-голубого света.

- а) Назовите явление свечения, возникающего при окислении **A** кислородом.

Известно, что жидкость **B** используется как полярный апротонный растворитель и является производным карбамида, однако получают её обычно не из **A**, а из диметиламина и карбонилхлорида в одну стадию.

б) Установите строение молекул веществ **A** и **B**. Почему **A** является столь сильным восстановителем?

Вещество **A** образуется наряду с метанолом при действии избытка диметиламина на триметилортоформиат – сложный эфир несуществующей в свободном виде ортомуравьиной кислоты, в которой карбонильная группа гидратирована. Ортоэфиры часто получают действием избытка спирта на нитрил соответствующей кислоты в кислой среде (реакция Пиннера).

в) Составьте уравнения реакций, по которым **A** можно получить из циановодорода, метанола и диметиламина, и предложите механизмы их протекания.

Ортоэфиры также можно получать действием алкоголятов на геминальные тригалогениды, такие как 1,1,1-трихлорэтан (реакция Вильямсона). В частности, ортокарбонаты образуются по Вильямсону из хлорпикрина – бесцветной жидкости с массовой долей хлора 64,7%. Своё название хлорпикрин получил по первому способу его синтеза (действие гипохлорита натрия на пикриновую кислоту), но сейчас его получают действием гипохлорита натрия на нитрометан.

г) Установите механизм образования тетраэтоксиметана из хлорпикрина.

Задача 10-4

В 1812 году Гемфри Дэви при облучении солнечным светом смеси хлора и угарного газа получил новое ранее неизвестное вещество **A**. Продукт проводимой им реакции оказался чрезвычайно токсичным и удушливым газом с запахом прелого сена, в 3,41 раза тяжелее воздуха. Современное промышленное производство вещества **A** подразумевает нагревание хлора и угарного газа в присутствии катализатора. Производство и использование **A** строго контролируется, поскольку это соединение может быть использовано в качестве химического оружия.

а) Приведите химическую формулу вещества **A**. Укажите пространственную форму его молекулы. Запишите уравнение реакции получения **A** из угарного газа и хлора. Приведите тривиальное название вещества **A**.

б) Известно, что при взаимодействии 74,25 г **A** с водой выделяется 167,3 кДж тепла. Рассчитайте тепловой эффект реакции получения **A** из угарного газа и хлора, если известны следующие данные: $\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5$ кДж/моль, $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285,5$ кДж/моль, $\Delta_f H^0(\text{HCl}_{(р-р)}) = -167,1$ кДж/моль, $E_{св}(\text{O}_{2(g)}) = 493,2$ кДж/моль, $E_{св}(\text{CO}) = 1072,3$ кДж/моль, энергия атомизации $E_{ам}(\text{C}_{(мс.)}) = 715,3$ кДж/моль.

Реакция между хлором и угарным газом с образованием вещества **A** является обратимой. Скорость реакции зависит от температуры: $k = Ae^{\frac{-E_{\text{акт}}}{RT}}$, где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); T – температура, К; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации реакции, Дж/моль.

- в) *Рассчитайте константу скорости обратной реакции при 600 К, если константа скорости обратной реакции при 500 К равна $6,68 \cdot 10^{-11}$, энергия активации прямой реакции составляет 180,4 кДж/моль и константа скорости прямой реакции при 600 К равна $1,76 \cdot 10^{-6}$.*
- г) *Рассчитайте значение константы равновесия реакции получения **A** при 600 К.*

Задача 10-5

В воде растворили равные по массе порции альдегида, кетона, спирта и карбоновой кислоты. Все четыре вещества имеют различное число атомов углерода в молекуле и при этом являются монофункциональными производными неразветвлённых алканов.

Аликвоту полученного раствора объёмом 20 см³ оттитровали 0,206 М раствором NaOH, на титрование ушло 23,3 см³ раствора щёлочи. Осторожное выпаривание раствора, полученного при достижении точки эквивалентности, дало сухой остаток массой 0,672 г.

Другую порцию исходного раствора, объёмом 25 см³, обработали избытком реактива Толленса при нагревании. В ходе реакции «серебряного зеркала» выпало 8,801 г осадка.

К третьей порции исходного раствора, объёмом 30 см³, добавили избыток щелочного раствора иода. Иодоформная проба удалась: выпал желтый осадок CHI₃ массой 8,85 г.

Четвёртую порцию исходного раствора, также объёмом 30 см³, обработали бихроматом калия в кислой среде, а органические продукты реакции снова ввели в реакцию с избытком щелочного раствора иода. Масса выпавшего иодоформа оказалась также 8,85 г.

- а) *Установите расчётом растворённые органические вещества и назовите их.*
- б) *Водный раствор одного из четырёх исходных веществ под действием разбавленной серной кислоты выделяет пахучий продукт с плотностью паров по этану 3, хорошо растворимый в воде. Назовите его.*
- в) *Одно из четырёх органических веществ может вступать в реакции с каждым из трёх остальных. Составьте уравнения этих реакций с указанием условий их протекания.*