

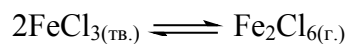
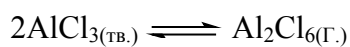
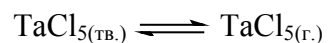
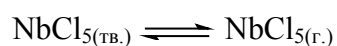
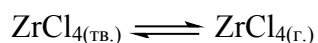
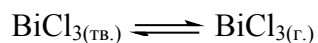
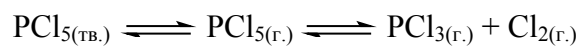
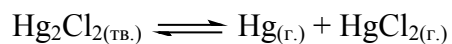
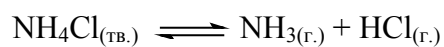
Девятый класс

Задача 9-1. (автор А.И.Жиров)

1.

Название вещества	Формула	M_r (тв.)	M_r (газ)	Состав газ. фазы
Хлористый аммоний	NH_4Cl	53,5	28,88	NH_3, HCl
Хлористая ртуть	Hg_2Cl_2	472	237,04	$Hg, HgCl_2$
Хлорная ртуть	$HgCl_2$	271,5	271,98	$HgCl_2$
Фосфорный хлорангидрид	PCl_5	208,25	140,04	PCl_5, PCl_3, Cl_2
Висмутовый хлорангидрид	$BiCl_3$	315,3	327,74	$BiCl_3$
Цирконовый хлорангидрид	$ZrCl_4$	233	235,34	$ZrCl_4 (HfCl_4)$
Ниобовый хлорангидрид	$NbCl_5$	270,16	317,74	$TaCl_5, (NbCl_5)$
Танталовый хлорангидрид	$TaCl_5$	358,2	277,2	$NbCl_5 (TaCl_5)$
Хлористый алюминий	$AlCl_3$	133,3	269,7	Al_2Cl_6
Хлорное железо	$FeCl_3$	161,8	328,9	Fe_2Cl_6

2.



Задача 9-2. (автор А.И.Жиров)

1. Иод в щелочном растворе диспропорционирует:

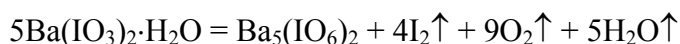


Количество NaOH было $25 : 40 = 0,625$ (моль). Количество иода - $79 : 253,8 = 0,311$ (моль). Что вполне соответствует стехиометрии данной реакции (гидроксид натрия в небольшом избытке).

При добавлении хлорида бария в полученный раствор может выпадать только иодат бария (иодид бария, как и хлорид натрия хорошо растворим в воде). Количество добавленного хлорида бария составляет $60 \times 0,2 : 208,2 = 0,0576$ (моль) - избыток. Количество выпавшего иодата бария может составлять $0,311 : 6 = 0,0518$ (моль) или $0,0518 \times 487,1 = 25,2$ г (безводного иодата бария).

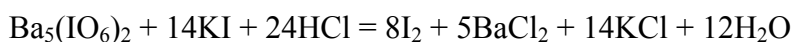
Следовательно, выпадать может гидрат. Для моногидрата масса выпавшего осадка соответствует $0,0518 \times 505,1 = 26,16 \approx 26$ (г). Состав осадка : $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Можно полагать, что темный порошок, образующийся из летучих продуктов разложения - иод. Его количество составляет $10,5 : 253,8 = 0,0414$ (моль), что составляет $0,0414 : 0,0519 = 0,797$ или 80% иода исходного иодата. Тогда уравнение термического разложения будет иметь вид:

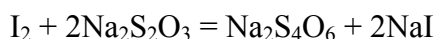


Потеря массы составляет $(4 \times 253,8 + 9 \times 32 + 5 \times 18) : 5 \times 505,13 = 0,5516$ или 55,16%.

Количество периодата бария для анализа составляет $1 : 1132,45 = 8,83 \cdot 10^{-4}$ (моль).

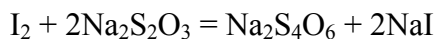
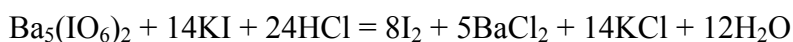
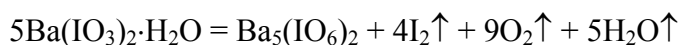
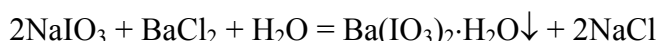


Количество KI составляет $25 \times 0,20 : 165,9 = 0,030$ (моль) - избыток. Количество образовавшегося иода $8,83 \cdot 10^{-4} \times 14 = 7,06 \cdot 10^{-4}$ (моль). Концентрация полученного раствора - 0,0706 М.



Тогда на титрование 10 мл раствора иода пойдет $2 \times 10 \times 0,0706 : 0,2 = 14,1$ (мл) раствора тиосульфата.

2. Уравнения реакций:

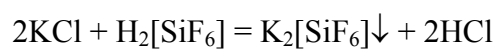


Задача 9-3 (автор А.И.Жиров).

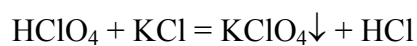
1. Такие реакции могут давать ионы щелочных металлов калиевой подгруппы (калий, рубидий, цезий) и ион аммония (кроме окраски пламени). Исходя из п.2. речь в тексте идет о калии.

2. $\text{HOOCN}(\text{OH})(\text{OH})\text{CHCOOK}$ - гидротартрат калия.

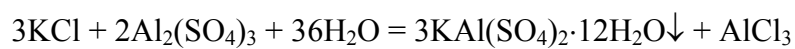
3.



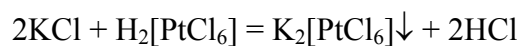
4.



5.



6.



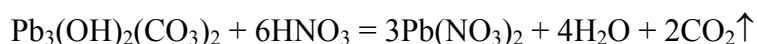
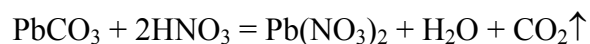
7. Соли калия окрашивают пламя в фиолетовый цвет.

Задача 9-4. (автор А. И. Жиров)

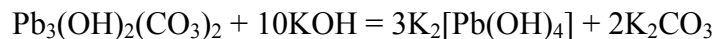
1. Минералы растворяются и в кислотах и в щелочах могут содержать в своем составе амфотерные металлы (алюминий, цинк, свинец). Продукт термического разложения на воздухе - оксид. Данный металл образует два оксида одинакового состава (желтый и темно-красный) и оксид с большим содержанием кислорода (оранжево-красный). Это может соответствовать оксидам свинца: PbO желтый - массикот, PbO темно-красный - глет, оранжево-красный оксид - Pb₃O₄ (свинцовый сурик). Равные потери массы при растворении в кислоте и при прокаливании могут соответствовать углекислому газу. Молярная масса карбоната составит $44 : 0,165 = 266,7$, что достаточно близко к составу PbCO₃ (в пределах точности приведенных данных). Тогда церуссит – PbCO₃.

Гидроцеруссит содержит в своем составе меньшее количество карбоната и может быть основным карбонатом свинца. Определим его состав. Молярная масса (на один карбонат-ион) составляет $44 : 0,113 = 389,4$ (остаток $389,4 - 60 = 329,4$, что более чем в 1,5 раза превышает атомную массу свинца). В расчете на два карбонат-иона молярная масса составляет 778,8 (разность $778,8 - 2 \times 60 - 3 \times 207,2 = 37$, что близко к значению массы двух гидроксогрупп), следовательно состав гидроцеруссита можно записать Pb₃(OH)₂(CO₃)₂.

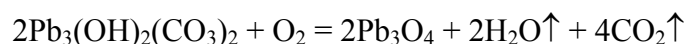
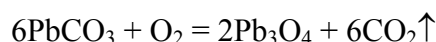
2. Реакции растворения в кислоте:



Реакции растворения в щелочи:



Реакции термического разложения:



Задача 9-5. (автор Ю. Н. Медведев)

1. Бериллий – глиций (из-за сладковатого вкуса соединений бериллия).

Алюминий – глиноземий (глиний) (из-за способа выделения алюминия из глинозема).

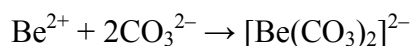
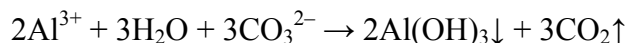
2. Например:

- гидроксиды $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ не растворимы в воде и амфотерны;
- близкие значения ионного потенциала ($\frac{q}{r} \approx 5.6$);
- одинаковое значение электроотрицательности (по Полингу 1,5).

Диагональное сходство (диагональная аналогия).

3. Например, берилл (изумруд, воробьевит, аквамарин) $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, эвклаз $\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$. Один из способов разделения ионов Be^{2+} и Al^{3+} заключается во взаимодействии раствора этих солей с избытком раствора карбоната аммония.

При этом происходят реакции:



Гидроксид алюминия остается в осадке, а бериллий – в растворе в виде карбонатного комплекса.

4. Магний взаимодействует с ионами водорода, образующимися при протолизе ионов аммония: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

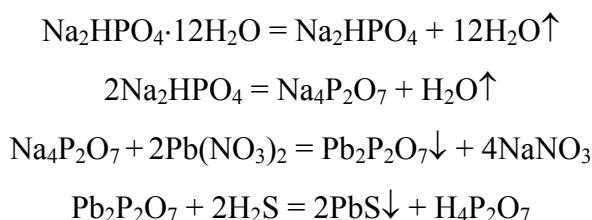
В случае фторида аммония образуется нерастворимая пленка фторида магния.

Растворению бериллия в растворе фторида аммония способствует образование прочных фторидных комплексов бериллия: $\text{Be} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{F}^- \rightarrow [\text{BeF}_4]^{2-} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

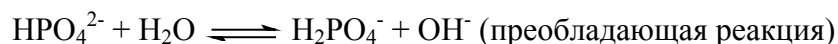
Задача 9-6. (автор А.И.Жиров)

1. HPO_3 - метафосфорная кислота (точнее $(\text{HPO}_3)_n$).
 H_3PO_4 - ортофосфорная кислота
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - гидрофосфат натрия додекагидрат
(Na_2HPO_4 - гидрофосфат натрия)
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - пирофосфат натрия
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - пирофосфат натрия декагидрат
 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - пирофосфат свинца
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - пирофосфорная кислота
 PbS - сульфид свинца

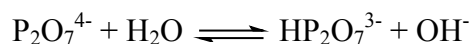
2.



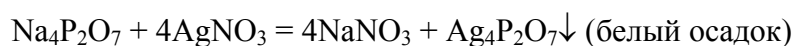
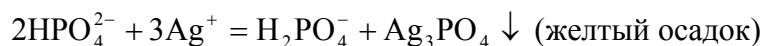
3. По правилу Полинга ортофосфорная кислота по первой стадии является кислотой средней силы (один концевой атом кислорода $\text{pK}_a \approx 2$), слабой кислотой по второй стадии ($\text{pK}_a \approx 7$). Таким образом раствор дигидрофосфата натрия будет иметь щелочную (слабощелочную) реакцию.



Пирофосфорная кислота - средней силы кислота по первой и второй стадии (два фрагмента, но $\text{pK}_{a1} < \text{pK}_{a2}$) и слабая по третьей и четвертой (но $\text{pK}_{a3} < \text{pK}_{a4}$), следовательно, среда раствора пирофосфата натрия будет более щелочная:

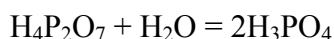


4. Наиболее удобное различие этих анионов при осаждении серебряных солей:



Получаемые осадки легко растворимы в разбавленной азотной кислоте (в отличие от хлорида или иодида серебра).

5. Пусть было 100 г 10%-ного раствора пирофосфорной кислоты. При кипячении пирофосфорная кислота гидролизуется с образованием ортофосфорной кислоты (этот процесс катализируют протоны).



$$178 — 196$$

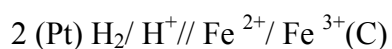
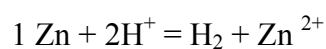
$$10 — x$$

$$x = 11 \text{ г } \text{H}_3\text{PO}_4$$

Получится 11%-ный раствор ортофосфорной кислоты.

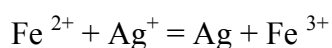
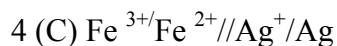
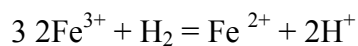
6. Фильтр, воронка для фильтрования.

Задача 10-1 (автор О. К. Лебедева)



Pt – анод С – катод

Примечание: в СИ принято записывать водородный электрод всегда справа, независимо от того, является ли он катодом или анодом.



$$\varepsilon = 0,8 - 0,77 = 0,03\text{В}$$

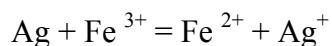
5. Чтобы $\varepsilon = 0,0\text{В}$, нужно, чтобы потенциал серебра стал равен $0,77\text{В}$.

По уравнению Нернста

$$0,77 = 0,8 + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+}$$

$$\lg C_{\text{Ag}^+} = -0,03 / 0,059 = -0,5$$

$$C_{\text{Ag}^+} = 0,31 \text{ (моль/л)}$$



7. До тех пор, пока в растворе присутствуют только активированные ионы цинка, рН не влияет, но при более высоких значениях рН, когда образуются гидроксид и гидроксокомплексы цинка из-за уменьшения концентрации активированных ионов, потенциал будет возрастать.

Задача 10-2(автор О. В. Архангельская)

Все вещества имеют одинаковую плотность, значит, они имеют одинаковую молекулярную массу

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{0,00228 \cdot \text{г} \cdot 8,31 \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^3/\text{К} \cdot 298\text{К}}{101000\text{Па} \cdot 10^{-6} \text{м}^3} = 56\text{г}$$

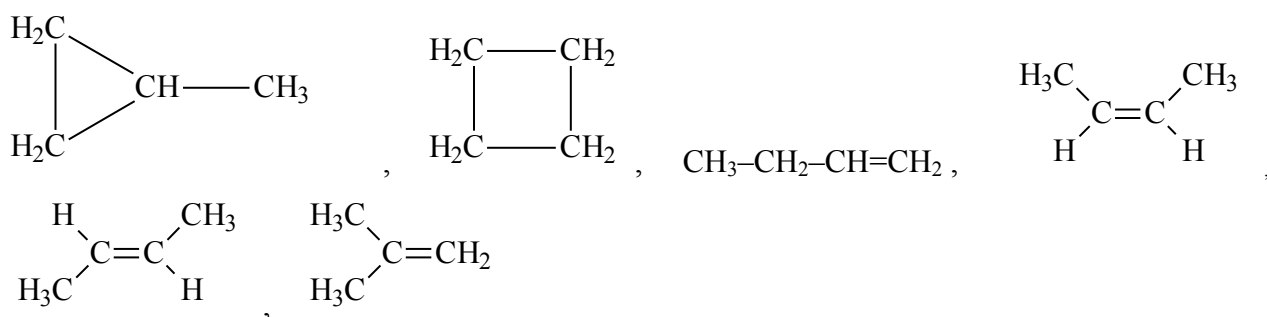
Поскольку при сгорании одного и того же количества веществ А, Б, В, Г, Д и Е образуются одинаковые количества углекислого газа и воды, вещества являются изомерами, имеющими общую формулу: $C_xH_yO_z$.

$$X : Y = \frac{1,6}{22,4} : \frac{1,286 \cdot 2}{18} = 0,0714 : 0,143 = 1 : 2 \quad \text{Формула веществ: } (CH_2)_n$$

Масса кислорода в 1 г веществ равно $1 - 0,143 - 0,0714 \cdot 12 = 0$. Т.е. кислорода в веществах нет.

$(CH_2)_n = (12+2)n = 56$, Отсюда $n = 4$ Истинная формула изомеров C_4H_8 .

2. Графические формулы изомеров:



$$\text{Отсюда } Q_{\text{сгор.}} = 4[Q_{\text{обр.}}(CO_2) + Q_{\text{обр.}}(H_2O)] - Q_{\text{обр.}}(C_4H_8) = K - Q_{\text{обр.}}(C_4H_8).$$

Вещество	А	Б	В	Г	Д	Е
$Q_{\text{обр.}}^1$, кДж/моль	-26,6	7,0	16,9	-53,9	0,12	11,2
$Q_{\text{сгор.}}$, кДж/моль	$K + 26,6$	$K - 7,0$	$K - 16,9$	$K + 53,9$	$K - 0,12$	$K - 11,2$

Теплота сгорания вещества может при определенных допущениях служить мерой прочности связей в этом веществе. В этом случае, чем больше теплота сгорания, тем менее прочные связи в изомере, тем он более напряжен и менее устойчив к окислению. В предыдущем ряду изомеры расположены в порядке увеличения их устойчивости к сгоранию и, следовательно, в порядке убывания величины $Q_{\text{сгор.}}$.

4. Итак:

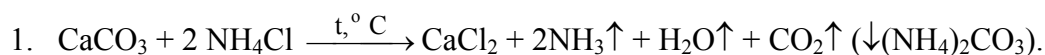
Формула газообразного вещества	$Q_{\text{обр.}}$, кДж/моль	$Q_{\text{сгор.}}$, кДж/моль	Вещество	Название вещества
$\begin{matrix} H_2C \\ \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} CH \\ \\ CH_3 \end{matrix}$	-53,9	$K + 53,9$	Г	Метилциклопропан
$\begin{matrix} H_2C & - & CH_2 \\ & & \\ H_2C & - & CH_2 \end{matrix}$	-26,6	$K + 26,6$	А	Циклобутан

¹ Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке Химическая термодинамика органических соединений.

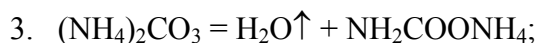
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,12	K – 0,12	Д	Бутен-1
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	7,0	K – 7,0	Б	Цис- бутен-2
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$	11,2	K – 11,2	Е	Транс –бутен 2
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	16,9	K – 16,9	В	Метилпропен

Задача 10-3 (автор В. В. Емельянов)

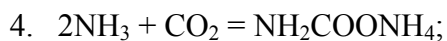
Нашатырь (хлорид аммония) при нагревании разлагается, образуя аммиак и хлороводород. HCl, действуя на известняк (карбонат кальция), дает хлорид кальция, углекислый газ и воду:



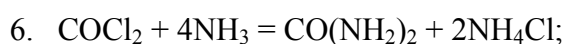
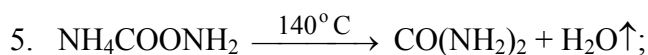
В сосуде-приемнике, в соответствии со стехиометрией реакции 1 образуется карбонат аммония (А), который уже при комнатной температуре теряет аммиак, давая гидрокарбонат аммония (Б), или воду, образуя карбамат аммония (В):



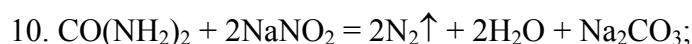
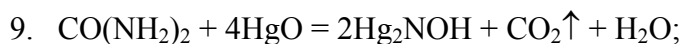
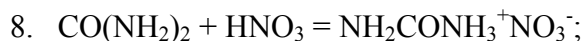
Состав соли В также можно выяснить из данных по плотности пара смеси сухих газов (очевидно, CO₂ и NH₃), а также, если представить себе амид, отвечающий соли В. Это действительно неизвестная в свободном состоянии карбаминовая кислота NH₂COOH (Г):



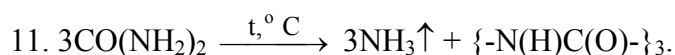
«Симметрический» амид Д, отвечающий соли А и составляющий «для высших животных обычный продукт окисления и выделения азотистых веществ», безусловно, мочевины:



В реакциях 7-9 мочевины ведет себя совершенно аналогично аммиаку:

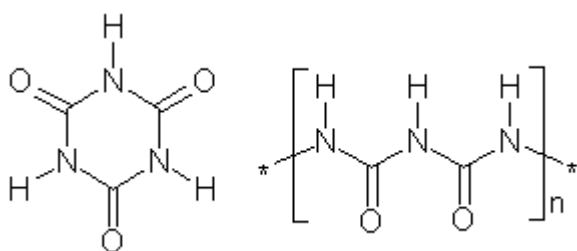


Циануровая кислота (Е) – плоский циклический тример циановой кислоты (Ж):



Циановая кислота (Ж) существует в виде двух изомеров Н-О-С≡N и Н-Н=C=O (изоциановая). Содержание изоциановой кислоты в равновесной смеси при 20 °С – 98 %.

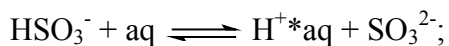
«Весьма непрочная, при обыкновенной температуре жидкая циановая кислота легко и чисто дает циануровую», а при медленном нагревании – циамелид, который является ее линейным полимером $\{-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})-\}_n$ (З). Строение циануровой кислоты и циамелида приведено на рисунке:



Задача 10-4 (автор Н. С. Копылов)

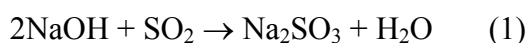
1. Все характеристики газа Z (резкий запах, выделение при термическом разложении солей, обесцвечивание раствора перманганата, а также, что водный раствор – двухосновная кислота) наводят на мысль, что это SO_2 . После пропускания в раствор NaOH среда становится слабокислой. Значит, раствор содержит либо NaHSO_3 , либо смесь Na_2SO_3 и NaHSO_3 . (образованием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в данных условиях можно пренебречь)

$$[\text{NaHSO}_3] = [\text{NaOH}] = (0,64 \cdot 1000) / (40 \cdot 650) = 0,02462 \text{M};$$

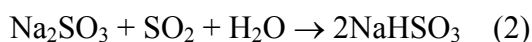


Т.к. среда водного раствора сульфита натрия должна быть щелочной вследствие гидролиза, а по условию $\text{pH} = 6,16$, то в растворе смесь Na_2SO_3 и NaHSO_3 . Напишем уравнения реакций и оценим соотношение ($[\text{HSO}_3^-] / [\text{SO}_3^{2-}]$);

$$0,02462 \quad 0,01231 \quad 0,01231$$



$$x \quad x \quad 2x$$



$$K_{a2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}] / [\text{HSO}_3^-];$$

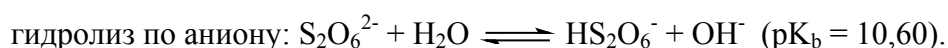
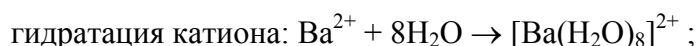
$$\text{p}K_{a2} = \text{pH} + \lg([\text{HSO}_3^-] / [\text{SO}_3^{2-}]);$$

$$[\text{HSO}_3^-] / [\text{SO}_3^{2-}] = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{pH}} = 10^{7,10 - 6,16} \approx 8,71.$$

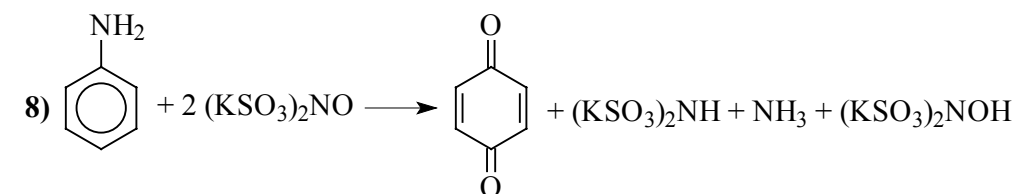
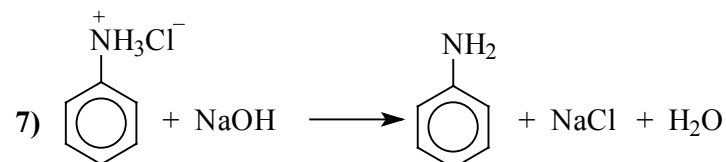
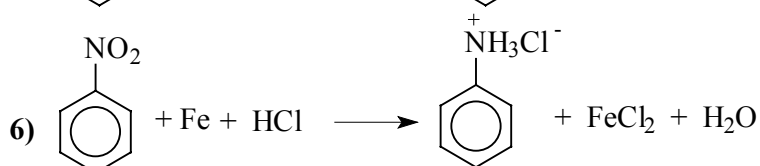
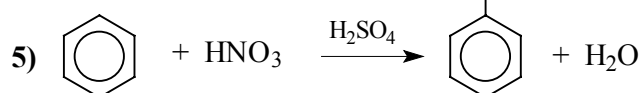
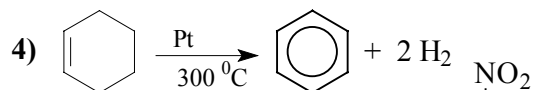
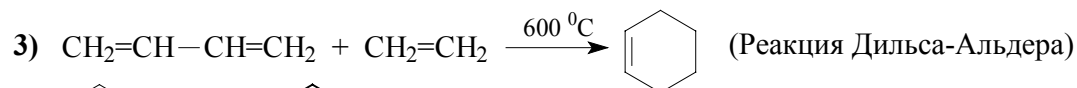
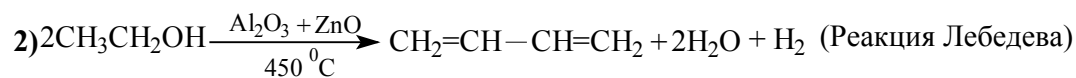
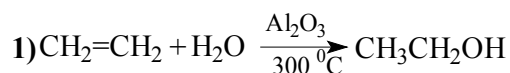
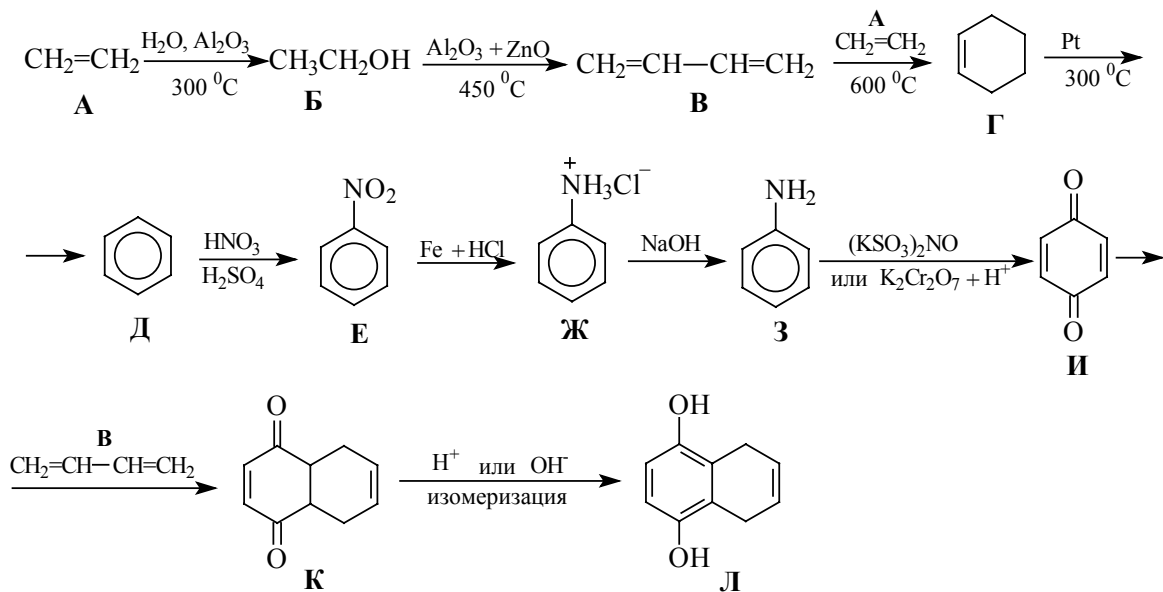
С учетом уравнений (1) и (2) в конечном растворе $[\text{SO}_3^{2-}] = (0,1231 - x)$, а $[\text{HSO}_3^-] = 2x$. Решая уравнение: $2x / (0,01231 - x) = 8,71$, находим, что $x = 0,01000 \text{M}$.

Тогда в 1 л раствора $v(\text{SO}_2) = 0,1231 + 0,1000 = 0,2231 \text{M}$, а в 650 мл $v(\text{SO}_2) = 0,2231 \cdot 0,65 = 0,145$ моль. Так как кроме Y и Z других продуктов разложения X не было, то $m(\text{Y}) = 4,31 - m(\text{SO}_2) = 4,31 - 0,145 \cdot 64 \approx 3,38 \text{ г}$.

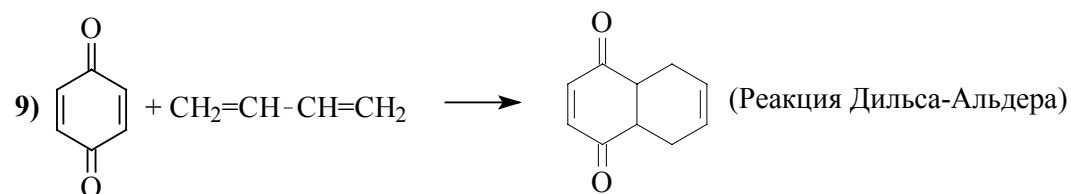
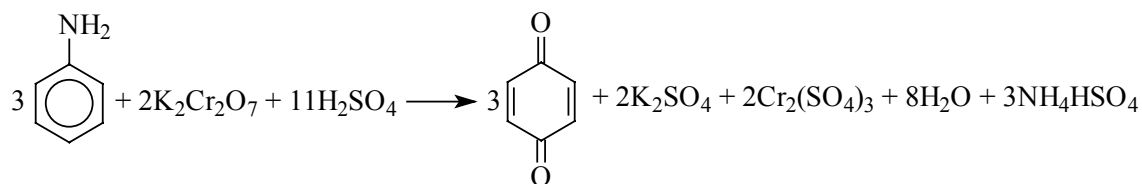
Если предположить, что X – сульфит, тогда Y – это оксид. Но все оксиды можно так или иначе растворить в какой-либо кислоте. По описанию для Y подходит BaSO_4 . Если это так, то: $v(\text{BaSO}_4) = 3,38 / 233 \approx 0,0145$ моль. Таким образом, BaSO_4 и SO_2 образовались в мольном отношении 1:1 в отсутствие других продуктов. Тогда видно, что исходная соль X – BaS_2O_6 (хорошо растворимая в воде).



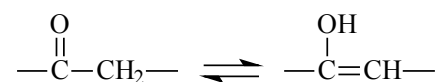
Задача 10-5. (автор В. И. Теренин)



Соль Фреми – нитрозодисульфат калия, представляет собой свободный радикал –одноэлектронный окислитель, окисляет анилин до бензохинона.



10) Превращение **К** в **Л** представляет собой пример кето-енольной таутомерии, катализируемой кислотами и основаниями



В данном случае равновесие смещается в сторону соединения **Л**, т.к. это приводит к выигрышу энергии системы за счет образования ароматической системы.

В ИК спектре поглощение при 3500 см^{-1} говорит о наличии гидроксильной группы. В спектре ЯМР ^1H сигнал при 6.7 м.д. соответствует двум протонам ароматического кольца.

Задача 10-6 (автор Е. Г. Евтушенко).

Низкий pH исследуемого раствора указывает на кислую природу вещества А. Количество щелочи, пошедшей на титрование, $v(\text{NaOH}) = 26,38 \cdot 0,05823 / 1000 = 1,536 \cdot 10^{-3}$ моль. Рассчитаем массу вещества А в 20 мл аликвоте: $m(\text{A}) = 4,8394 \cdot 20 / 1000 = 9,679 \cdot 10^{-2}$ г.

Если предположить, что А представляет собой кислоту, то возможны два варианта:

а) *Одноосновная кислота*. Тогда $M_A = m(\text{A}) / v(\text{NaOH}) = 63,01$ г/моль. Из неорганических кислот единственный возможный вариант – азотная кислота. Однако, хотя дымящая азотная кислота и обесцвечивает бромную воду и имеет всего один тип атомов водорода в молекуле, она жидкая при н.у. При рассмотрении всевозможных органических кислот по молярной массе подходит лишь тридегтероксусная кислота CD_3COOH . Но и она при нормальных условиях является жидкостью, а также не обесцвечивает бромную воду.

б) Предположим тогда, что А – двухосновная кислота. $M_A = 2m(\text{A}) / v(\text{NaOH}) = 126,03$ г/моль. Масса двух карбоксильных групп $M(2\text{COOH}) = 90,03$. Оставшаяся часть должна приходиться либо на бирадикал, находящийся между этими двумя карбоксильными группами (HOOC-R-COOH), либо на молекулы растворителя (как в кристаллосольвате). $M(-\text{R}-) = 126,03 - 90,03 = 36,0$. Радикал, имеющий молярную массу 36 и не содержащий протонов, есть только один: C_2T_4 . Тогда вещество А представляет собой либо 2,2,3,3 – тетратритийантарную кислоту, либо 2-тритий-(тритрий-метил)-малоновую кислоту. Но вспоминая о невероятно высокой цене трития, эти варианты можно отбросить, как практически нереализуемые. Можно заметить, что две молекулы воды имеют молярную массу как раз 36. Тогда вещество А – дигидрат щавелевой кислоты. Однако он имеет по крайней мере два типа протонов – карбоксильные кислоты и гидроксильные воды.

И что же? Ни один из рассмотренных вариантов не удовлетворяет всем условиям задачи. Значит наше предположение о том, что А – это кислота, неверно.

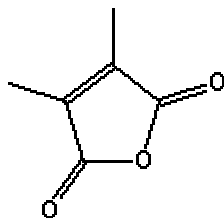
Вещества, дающие кислоты при растворении в воде, могут быть ангидридами или галогенангидридами кислот. При растворении их в воде происходит химическая реакция и часть воды расходуется.

В общем виде реакцию ангидрида с водой можно записать в виде: $\text{XOY} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XOH} + \text{YOH}$, а галогенангидрида: $\text{XY} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XOH} + \text{HY}$. И в том, и в другом случае, на одну молекулу вещества А будет тратиться одна молекула воды.

Концентрация кислоты в растворе будет равна $2 \cdot v(\text{A}) \cdot 1000 / (20 - 18 \cdot v(\text{A}))$, поскольку при реакции с водой из одной молекулы А образуется две кислотные группы. При титровании $C(\text{кисл. групп}) \cdot V(\text{ал}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$. Отсюда $C(\text{кисл. групп}) = 0,05823 \cdot 26,38 / 20 = 0,07681$ моль/л.

Решая уравнение $2 \cdot v(\text{A}) \cdot 1000 / (20 - 18 \cdot v(\text{A})) = 0,07681$ относительно $v(\text{A})$, получаем $v(\text{A}) = 7,676 \cdot 10^{-4}$ моль. $M_A = m(\text{A}) / v(\text{A}) = 9,679 \cdot 10^{-2} / 7,676 \cdot 10^{-4} = 126,10$ г/моль.

Пусть А – ангидрид кислоты. Общая формула ангидридов XOY ; $M(\text{X+Y}) = 126,10 - 16,00 = 110,10$. Этой молярной массе удовлетворяет $\text{X+Y} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. Наличие только одного типа протонов и ненасыщенной группировки в молекуле приводит к структуре



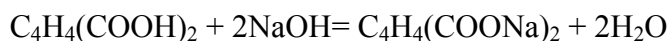
Действительно, она содержит только один тип протонов – метильные. Итак, вещество А – ангидрид 2,3-диметилмалеиновой кислоты.

Рассмотрение галогенангидридов не дает ни одного варианта, удовлетворяющего условиям задачи.

C–H-кислотами также являются и органические нитросоединения, однако рассмотрение моно- и динитросоединений, подобное проведенному для кислот, также не дает ни одного приемлемого варианта.

2.

По виду графика титрования можно заключить, что диссоциация кислоты происходит не последовательно в две ступени (нет четких перегибов на кривой титрования), а оба протона диссоциируют независимо. Тогда



$$\text{pK}_a = -\lg K_a$$

$$K_a = \frac{[\text{C}_4\text{H}_4(\text{COO}^-)_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_4\text{H}_4(\text{COOH})_2]}$$

$$C(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,46} \text{ моль/л.}$$

$$C(\text{C}_4\text{H}_4(\text{COONa})_2) = 0,5 \cdot 10^{-2,46} \text{ моль/л.}$$

$$C(\text{C}_4\text{H}_4(\text{COOH})_2) = 0,07681 \text{ моль/л.} - 0,5 \cdot 10^{-2,46} \text{ моль/л.} = 0,04221$$

$$K_a = 0,5 \cdot 10^{-2,46} (10^{-2,46})^2 / 10^{-1,37} \approx 10^{-6}$$

$$\text{pK}_a \approx 6$$

Задача 11-1 (автор В.А.Реутов)

1. Очевидно, что **A** и **B** – оксиды **X** в различных степенях окисления. Оксид **A** устойчив к окислению воздухом, однако элемент **X** в этом соединении имеет не высшую возможную степень окисления, так как вступает в реакцию окисления с пероксидом натрия. При таких реакциях (реакциях окислительного щелочного плавления) обычно образуются соли кислот, содержащих кислотообразующий элемент в высшей степени окисления. Цвета соединений **A**, **B** и **C** позволяют предположить, что **X** – Cr – хром.

Тогда, **A** – Cr₂O₃ – оксид хрома(III), **B** – CrO – оксид хрома(II), **C** – Na₂CrO₄ – хромат натрия.

При действии концентрированной серной кислоты на хромат натрия может быть выделен оксид хрома(VI). Тогда, **D** – CrO₃ – оксид хрома(VI), **E** – CrO₂Cl₂ – оксохлорид хрома(VI) или хлористый хромил (хромилхлорид), **H** – хромовая кислота H₂CrO₄.

F – это оксид хрома в степени окисления, промежуточной между +6 и +3 (в условии приведена реакция диспропорционирования **F** до **A** и **D**). При температуре 360-540°C разложение CrO₃ идет до оксида хрома(IV) (относительно правильным ответом может считаться получение и других оксидов хрома, например, Cr₅O₁₂, Cr₂O₅, Cr₃O₈, образующихся в близких температурных интервалах).

Итак, **F** – CrO₂ – оксид хрома(IV).

Действие перекиси водорода на соединения хрома(VI) Na₂CrO₄ (**C**) (в кислой среде) или CrO₃ (**D**) приводит к образованию пероксида хрома **Y**, который может быть выделен в виде аддукта с пиридином CrO₅·nC₅H₅N (**G**).

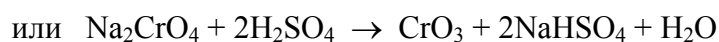
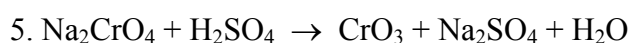
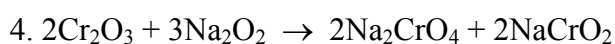
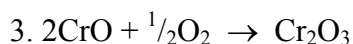
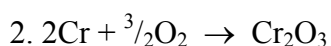
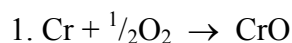
Содержание углерода и азота в этом аддукте соответственно равны:

$$\omega(\text{C}) = 5 \cdot 12 \cdot n / (132 + 79 \cdot n), \quad \omega(\text{N}) = 14 \cdot n / (132 + 79 \cdot n).$$

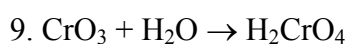
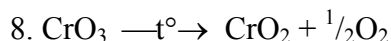
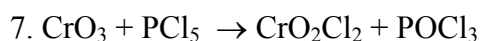
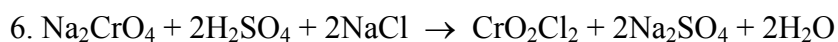
Учитывая, что $\omega(\text{C}) - \omega(\text{N}) = 0.218$, получаем: $60 \cdot n - 14 \cdot n = 0.218 \cdot (132 + 79 \cdot n)$.

Решение этого равенства приводит к $n = 1$. Следовательно, **G** – CrO₅·C₅H₅N.

Уравнения описанных реакций:



Вода в обоих случаях сразу поглощается серной кислотой.



2. Оксиды хрома парамагнитны. CrO_2 устойчив на воздухе, его применяют в качестве рабочего вещества магнитных записей.

Как гидрат оксида хрома(IV) можно рассматривать аморфное вещество, выпадающее в осадок из растворов, содержащих Cr(III) и Cr(VI) , при $\text{pH} = 3\div 4$. Это вещество имеет формулу $[\text{Cr(OH)}_2]_2\text{CrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и применяется в качестве полупродукта при получении некоторых соединений хрома.

В кислой среде Cr(IV) – окислитель, поэтому:



Задача 11-2 (автор С. А. Круподер)

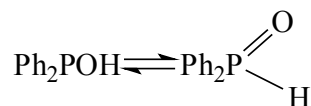
1,2. 12 мл 2М раствора КОН содержит 0.024 моль КОН. Тогда 1.896 г кислоты D соответствуют ее 0.024 моль (одноосновная), 0.012 моль (двухосновная) или 0.008 моль (трехосновная), что отвечает молярным массам 79, 158 и 237 соответственно.

Четыре элемента в молекуле D - очевидно, С, Н, О и Х: резонно предположить, что молекула D должна содержать хотя бы одну фенильную группу из исходного реактива Гриньяра и одну или несколько ОН-групп, обуславливающих кислотность. $M_{\text{фенил}}=77$, тогда $M_D=79$ отпадает сразу. $M_D=237$ тоже нереальна: тогда при атоме элемента X должны быть фенильная группа и три ОН-группы – невозможная комбинация.

Тогда имеем $M_D=158$, причем в молекуле одна фенильная ($M=77$) и две ОН-группы ($M=17 \cdot 2=34$).

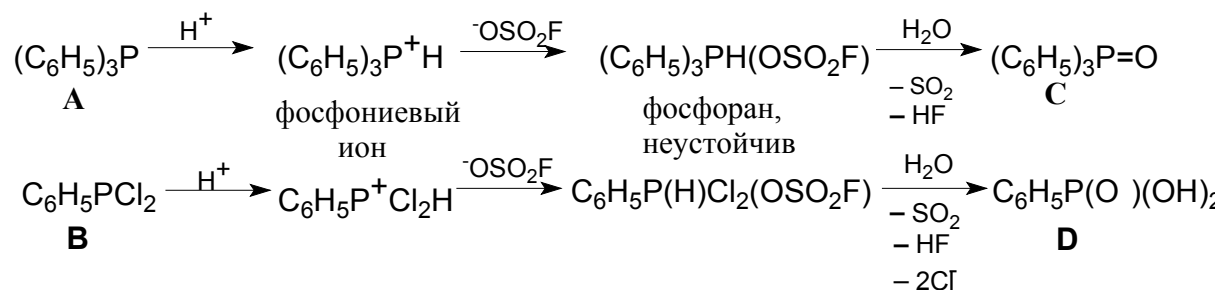
Остаток составляет $158-77-34=47$. Кроме того, мы знаем, что элемент X может быть трехвалентным и должен быть р-элементом: солеобразные хлориды d- и f-элементов в реакцию Гриньяра не вступают. В этом случае единственная реальная комбинация на 47 – P=O – фрагмент! (В, Al, N, как легко убедиться, не проходят). Отсюда элемент X – фосфор, а вещество D – фенилфосфоновая кислота

$C_6H_5P(O)(OH)_2$. Очевидно, что вещество С, получающееся по аналогичной цепочке превращений из того же исходного соединения PCl_3 , но нерастворимое в воде и щелочах, ОН-групп не содержит – им может быть только трифенилфосфиноксид $(C_6H_5)_3P(O)$. Соответственно, продуктами реакции Гриньяра между трихлоридом фосфора и фенилмагнийбромидом, могут быть или трифенилфосфин $(C_6H_5)_3P$ (вещество А), или фенилдихлорфосфин $C_6H_5PCl_2$ (вещество В) – из них жидкостью, очевидно, является дихлорпроизводное. Таким образом, в сверхкислоте идет процесс превращения трехкоординированного атома фосфора в четырехкоординированный.



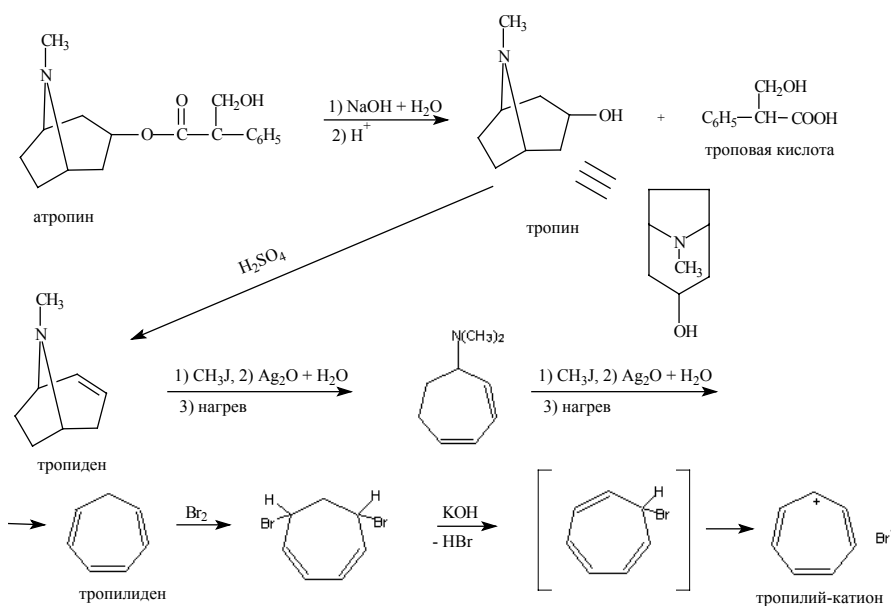
3. Трифенилфосфин – продукт т.н. «прямой» реакции Гриньяра, когда трихлорид фосфора по каплям добавляется к фенилмагнийбромиду: реактив Гриньяра все время в избытке, поэтому идет тризамещение. Фенилдихлорфосфин – продукт «обратной» реакции Гриньяра с обратным порядком смешения реагентов: магнийорганическое производное по каплям добавляется к находящемуся все время в избытке трихлориду фосфора.

4. Механизм повышения координации атома фосфора в сверхкислоте $SbF_5 - HSO_3F$ состоит из двух основных стадий. На первой протекает протонирование атома фосфора в фосфине с образованием фосфониевого иона, на второй – атака анионом фторсульфоновой кислоты по протонированному атому фосфора, приводящая к неустойчивому фосфорану – производному пентакоординированного фосфора. При гидролизе фосфоран распадается с образованием P=O – связи (и с замещением атомов хлора на гидроксильные группы в случае галогенфосфоранов):



P.S. Рассмотренный механизм был подтвержден исследователями, впервые осуществившими этот синтез (см. G.G.Furin, S.A.Krupoder e.a. Journal of Fluorine Chemistry, Vol.22, N.4, P.345-376 (1983)) на основании данных спектров ЯМР ^{31}P .

Задача 11-3 (автор В.И.Теренин)

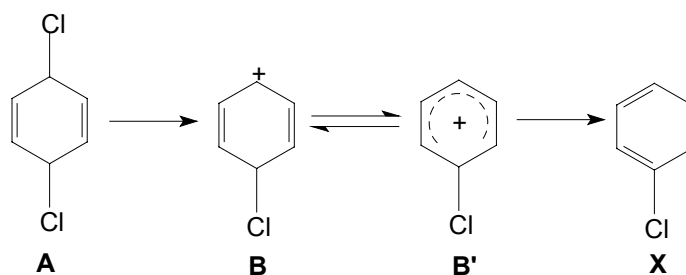


Превращение тропидена в тропилиден (циклогептатриен) представляет собой гофмановскую деструкцию мостиковой группы NCH_3 в бигетероцикле, содержащем изоциклический скелет из семи атомов углерода. Для удаления азота требуется двукратное метилирование иодистым метилом и двукратный пиролиз гидроксида четвертичного аммониевого основания под действием оксида серебра, при этом отщепляется триметиламин и остается тропилиден. Такое элиминирование называется термическим разложением четвертичных аммониевых оснований по Гофману.

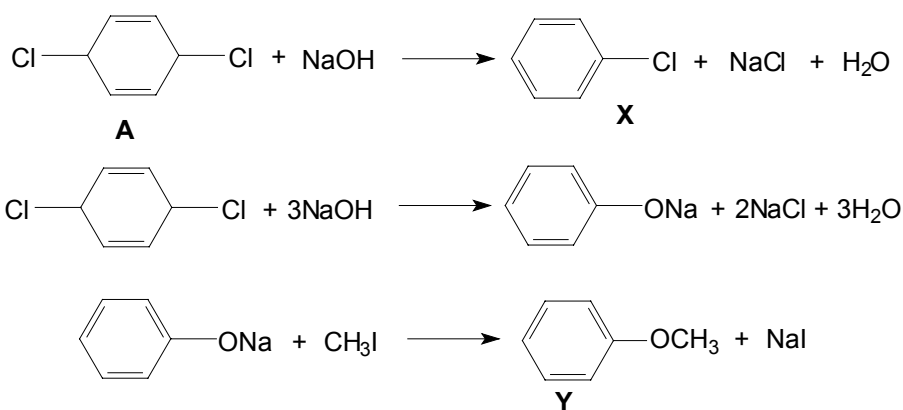
Тропилиден (циклогептатриен) присоединяет молекулу брома (1,6-присоединение). Полученный аддукт под действием щелочи отщепляет молекулу HBr . Второй атом брома уходит в виде аниона, образуя катион тропилия. Тропилий-катион является ароматическим. В нем 6 π -электронов делокализованы между семью углеродными атомами.

Задача 11-4 (авторы М.Д.Решетова, С.С.Чуранов)

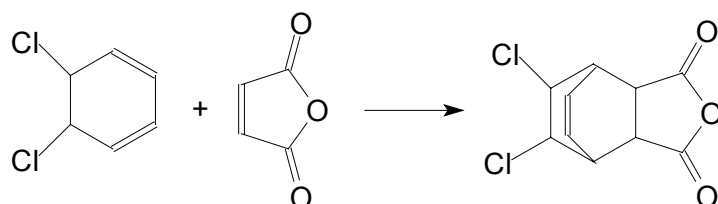
Из массовой доли хлора в соединении **A** находим минимальное значение молекулярной (эквивалентной) массы органического галогенида **A** $35.5 \cdot 100 / 47.65 = 74.5$. Формулу **A** в общем виде можно записать $C_xH_yCl_z$. При $z=1$ (**A** содержит 1 атом хлора) на долю C_xH_y приходится 39, т.е. простейшая формула **A** C_3H_3Cl , однако неопределенные хлориды, соответствующие такой формуле (три изомера), не обладают свойствами, указанными в условии задачи. При $z=2$ имеем формулу **A** $C_6H_6Cl_2$. Этой формуле удовлетворяют дихлорциклогексадиены (ряд C_nH_{2n-4}). Одной из возможных структур может быть 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диен, который должен реагировать как с перманганатом калия, так и с бромом, поскольку является неопределенным соединением. **A** - галогенид аллильного типа и при гидролизе может образовывать катион **B**, который фактически является бензолониевым ионом **B'** (или σ -комплексом в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду). Такой ион стабилизируется выбросом протона у C_6 с образованием хлорбензола (соединения **X**), который тяжелее воды (нижний слой) и устойчив к действию окислителей (перманганата и брома). Его состав подтверждается масс-спектром: образование молекулярных ионов $C_6H_5^{35}Cl$ (M^+ 112) и $C_6H_5^{37}Cl$ (M^+ 114) (природное соотношение изотопов хлора 3:1); третий ион C_6H_5 (M^+ 77) образуется за счет выброса атома хлора.



Второй путь превращения **A** - бимолекулярное нуклеофильное замещение хлора на гидрокси-группу (первая стадия превращения). Вторая стадия превращения аналогична предыдущему процессу - образование бензолониевого иона, содержащего гидрокси-группу. Конечный продукт этого направления - фенолят-ион, который легко реагирует с перманганатом и бромом (окисление ароматической структуры), а при действии метилиодида превращается в анизол **Y**. Последний устойчив к окислению (к раствору перманганата), но бромится в орто- и пара-положения.

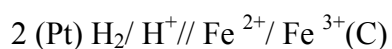
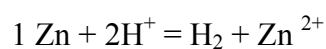


Таким образом, структура 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диена отвечает условию задачи. Вторым соединением, также отвечающим всем условиям задачи, является 5,6-дихлорциклогекса-1,3-диен. Выбор между обоими соединениями может быть сделан на основании анализа их способности вступать в реакцию диенового синтеза с диенофилом - малеиновым ангидридом. В эту реакцию могут вступать только сопряженные диены. Поэтому с малеиновым ангидридом может реагировать только 5,6-дихлорциклогекса-1,3-диен, а 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диен в эту реакцию не вступает. Таким образом, соединение А может иметь структуру как 5,6-дихлорциклогекса-1,3-диена, так и 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диена (условию задачи отвечают обе структуры).



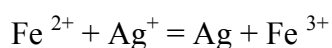
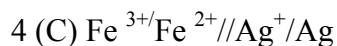
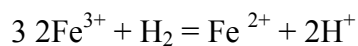
Циклогексадиены с атомами хлора при двойной связи (галогениды винильного типа) не смогут образовывать фенол и хлорбензол, а диен, содержащий одновременно атомы хлора аллильного и винильного типа, а также гемдигалогенид не смогут образовывать одновременно и фенол, и хлорбензол.

Задача 11-5 (автор О.К.Лебедева)



Pt – анод С – катод

Примечание: в СИ принято записывать водородный электрод всегда справа, независимо от того, является ли он катодом или анодом.



$$\varepsilon = 0,8 - 0,77 = 0,03\text{В}$$

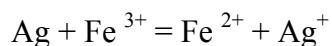
5. Чтобы $\varepsilon = 0,0\text{В}$, нужно, чтобы потенциал серебра стал равен $0,77\text{В}$.

По уравнению Нернста

$$0,77 = 0,8 + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+}$$

$$\lg C_{\text{Ag}^+} = -0,03 / 0,059 = -0,5$$

$$C_{\text{Ag}^+} = 0,31 \text{ (моль/л)}$$



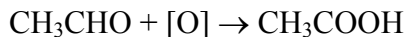
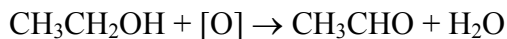
7. До тех пор, пока в растворе присутствуют только аквакомплексы ионы цинка, рН не влияет, но при более высоких значениях рН, когда образуются гидроксид и гидроксокомплексы цинка из-за уменьшения концентрации аквакомплексов ионов, потенциал будет возрастать.

8. ДМСО \approx ДМФА \approx вода > ацетонитрил

Вследствие уменьшения полярности растворителя, сольватирующая способность дихлорметана будет меньше, чем у перечисленных растворителей, и учитывая общую тенденцию потенциал будет иметь большее значение, чем у ацетонитрила

Задача 11-6 (автор В.В.Еремин)

1. Этанол окисляется до ацетальдегида, а затем до уксусной кислоты:



2. Константа скорости реакции первого порядка связана с периодом полураспада соотношением:

$$k_1 = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 5 = 0,14 \text{ мин}^{-1} = 8,3 \text{ ч}^{-1}$$

3. Этанол в крови появляется из желудка и расходуется в печени:

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_2$$

4. Если $[\text{B}] = 0$, то

$$k_2 = \frac{[\text{A}]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t})}{t} \approx \frac{[\text{A}]_0}{t} = \frac{3,8}{20} = 0,19 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$$

Соотношение констант k_1 и k_2 показывает, что этанол гораздо быстрее всасывается в кровь, чем окисляется в печени.

5. Максимум $[\text{B}]$ находится из условия $d[\text{B}] / dt = 0$. Из кинетического уравнения (п. 2) следует, что это условие эквивалентно следующему:

$$0 = k_1[\text{A}] - k_2$$

Концентрация $[\text{A}]$ определяется кинетикой первого порядка:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 \cdot e^{-k_1 t},$$

откуда

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1} \ln \left(\frac{k_1 [\text{A}]_0}{k_2} \right) = \frac{1}{8,3} \ln \left(\frac{8,3 \cdot 3,8}{0,19} \right) = 0,62 \text{ ч} = 37 \text{ мин}$$

Максимальная концентрация этанола в крови:

$$[\text{B}]_{\max} = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3 \cdot 0,62}) - 0,19 \cdot 0,62 = 3,7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}.$$

6. Время достижения предельно допустимой концентрации находится из уравнения:

$$1,0 = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3t}) - 0,19t \approx 3,8 - 0,19t,$$

$$t = 2,8 / 0,19 = 15 \text{ ч}.$$

Ответы.

2. $k_1 = 0,14 \text{ мин}^{-1} = 8,3 \text{ ч}^{-1}$

4. $k_2 = 0,19 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$

5. $t_{\max} = 37$ МИН; $[B]_{\max} = 3,7$ Г·Л⁻¹.

6. $t = 15$ ч.