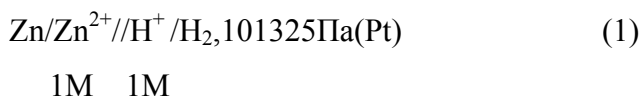


Задача 10-1.

Стандартный электродный потенциал представляет собой ЭДС (разность потенциалов анода и катода в условиях разомкнутой цепи) электрохимической цепи, составленной из исследуемого и водородного полуэлементов. Например, потенциал цинка ($E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$) это ЭДС гальванического элемента, схематично представляемого в виде



Катод обычно записывают справа, а анод слева.

1. Напишите уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе (1)
2. Напишите схему гальванического элемента, в состав которого входят Fe^{3+} , графит, а также водородный электрод. Укажите анод и катод.
3. Напишите уравнение реакции, протекающей в этом элементе.
4. Напишите схему гальванического элемента, в состав которого входят Fe^{3+} , графит и Ag^{+} , Ag . Напишите уравнение реакции и рассчитайте ЭДС этого элемента при стандартных условиях.
5. При какой молярной концентрации Ag^{+} ЭДС элемента из п.4 будет равна 0. (Остальные условия стандартные)
6. В лабораторной практике часто используют в качестве электрода сравнения хлорсеребряный электрод, который представляет собой стеклянный сосуд, в который помещена серебряная проволока, AgCl и насыщенный раствор KCl . Потенциал такого электрода составляет 0,22 В. Напишите схему и уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе, составленном из Fe^{3+} , графита, а также хлорсеребряного электрода.

Примечание. Для расчета потенциала, отличающегося от стандартного, используйте уравнение Нернста

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл.}}}{C_{\text{восст.}}}, \text{ где } E^{\circ} - \text{стандартный электродный потенциал, } R - \text{универсальная газовая}$$

постоянная ($8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$), T – температура К, n – число электронов, принимающих участие в

полуреакции, F – число Фарадея ($96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$), $C_{\text{окис}}$ – концентрация окисленной формы ионов,

$C_{\text{восст}}$ – концентрация восстановленной формы ионов.

Справочные данные

Электродная полуреакция	Потенциал, В
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	–0,44
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	–0,04
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Ag}^{+} + e = \text{Ag}$	+0,80
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	–0,76

7. Как может влиять pH среды на величину электродного потенциала пары Zn^{2+}/Zn ?

Задача 10-2.

В таблице даны теплоты образования Q газообразных веществ А, Б, В, Г, Д и Е.

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

При полном сгорании 1 г каждого из этих веществ образуется 1,6 л (н.у.) CO_2 и 1,286 г воды.

Плотность всех веществ при 25°C равна 0,00228 г/мл.

1. Определите молекулярные формулы веществ А, Б, В, Г, Д и Е;
2. Изобразите графические формулы веществ, соответствующие полученным молекулярным формулам;
3. Расположите вещества А. Б. В, Г, Д и Е в порядке возрастания значений $Q_{\text{сгор.}}$. Расположение веществ мотивируйте;
4. Назовите вещества А. Б. В, Г, Д и Е.

Задача 10-3.

«Обыкновенная, в продаже часто встречающаяся соль A получается возгонкою при накаливании смеси известняка с нашатырем¹. Соль эта, теряя в разных обстоятельствах ...² или ...³, не представляет постоянства состава и скорее всего может быть рассматриваема как смесь солей B и V .

Каждой из двух солей A и B отвечает свой амид. Для соли B это кислота G . Она в отдельности неизвестна, но известна отвечающая ей соль. Она (соль B) легко и тотчас происходит⁴ при смешении ... объемов сухого ... с 1 объемом сухого ... и представляет твердое вещество, сильно пахнущее ..., притягивающее влажность и совершенно разлагающееся при 60° . Об этом разложении можно судить по плотности пара, которая равна 13 ($H = 1$), что как раз отвечает плотности смеси (исходной для синтеза).

Соли A отвечает симметрический амид D . Его должно назвать ... Он тождествен с ..., которая составляет для высших животных обычный продукт окисления и выделения азотистых веществ, заключающихся в организме. Нагревая до 140° соль B (в запаянной трубке, Базаров)⁵, или действуя ... на фосген (Натансон)⁶, получили D . Отсюда понятно, как D при гниении дает соль A ⁷. D сохраняет способность аммиака вступать в соединение с кислотами (напр., с азотною⁸), с основаниями (напр., с HgO ⁹) и с солями (напр., с $NaNO_2$ ¹⁰). В воде D растворяется без изменения, а при накаливании теряет ... и дает циануровую или кислоту E ¹¹. Циануровая кислота есть тело твердое, кристаллическое и весьма прочное при обыкновенной температуре. Если ее кристаллы нагреть, то в парах находится уже кислота $Ж$ и если их быстро охлаждать, то она сгущается в подвижную летучую жидкость. Если жидкую кислоту $Ж$ постепенно нагревать, то она постепенно переходит в новый твердый аморфный полимер (циамелид $З$), который при нагревании, как и циануровая кислота, дает пары кислоты $Ж$ ».

О каких солях, амидах и кислотах (A -3) идет речь в тексте Д. И. Менделеева (Основы химии. М.-Л.: ОНТИ, 1934. С. 287-288 – *выделенное курсивом добавлено составителем задачи*)? Приведите их современные названия, эмпирические и структурные формулы, учитывая, что циануровая кислота является тримером. Напишите уравнения реакций¹⁻¹¹.

Задача 10-4

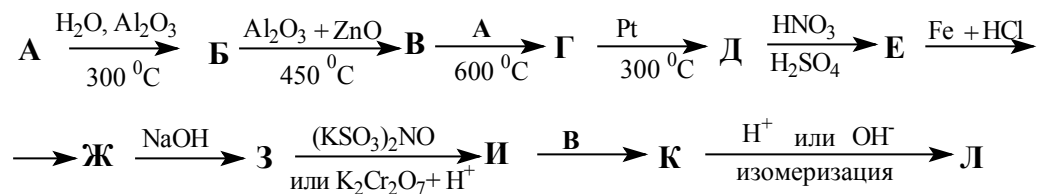
Навеску 4,31 г белого порошка хорошо растворимой в воде соли X нагрели до 160°C. В результате полного разложения образовался белый тяжелый порошок Y, нерастворимый в воде и кислотах, и выделился газ Z с резким запахом, обесцвечивающий подкисленный раствор перманганата калия, который был количественно поглощен 650,00 мл раствора, содержащего 0,64 г NaOH. pH полученного раствора равен 6,16. Других продуктов при разложении X не образовалось.

1. Используя значение $pK_{a_2} = 7,10$ для кислоты, образующейся при растворении Z в воде, идентифицируйте вещества X, Y и Z. Ответ подтвердите расчетами.
2. Напишите уравнение разложения X при 160°C.
3. Какие процессы протекают при растворении X в воде? Напишите уравнения реакций.

Примечание: $pK_{a_2} = -\lg K_{a_2}$, где K_{a_2} константа диссоциации кислоты по второй ступени.

Задача 10-5.

Ниже приведена следующая цепочка превращений:

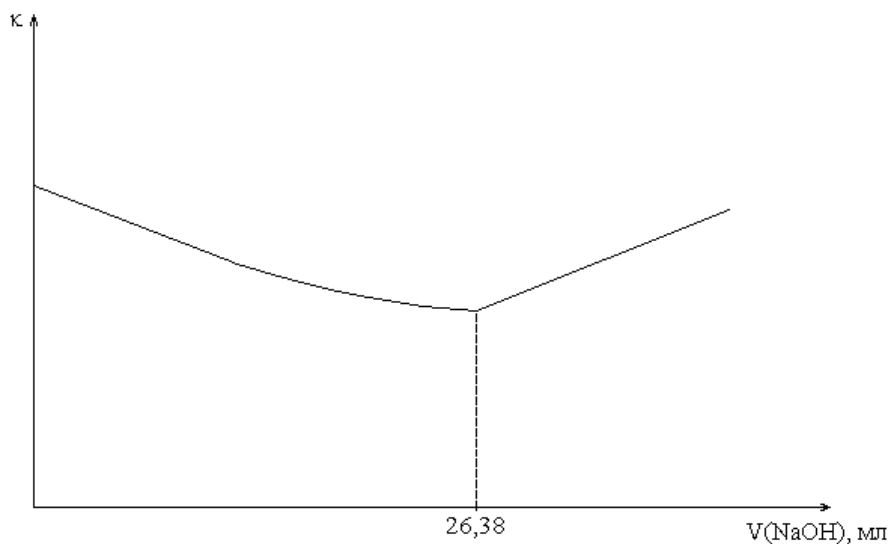


Известно, что в спектре ЯМР ^1H соединения Л имеется сигнал при 6.7 м.д., соответствующий двум протонам, в ИК спектре наблюдается поглощение при 3500cm^{-1} .

1. Установите строение соединений **А-Л**. Напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Объясните, почему соединение **К** в присутствии разбавленной кислоты или щелочи изомеризуется в соединение **Л**. Напишите схему этого превращения.

Задача 10-6.

Твердое (при н.у.) индивидуальное вещество А массой 4,8394 г растворили в 1000 г воды. рН полученного раствора равен 2,46. На кондуктометрическое титрование 20 мл раствора израсходовали 26,38 мл 0,05823 М раствора NaOH:



В спектре ПМР вещества А, зарегистрированного при низкой температуре, присутствует один сигнал. Также известно, что А обесцвечивает бромную воду и при добавлении малых количеств воды к А происходит сильное разогревание.

1. Что за вещество скрывается под буквой А?
2. Напишите уравнение реакции титрования.
3. Оцените значение pK_a ($pK_a = -\lg K_a$, где K_a – константа диссоциации)