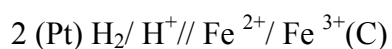
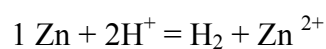
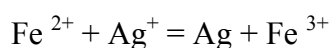
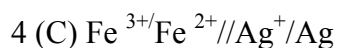
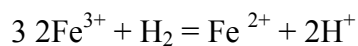


Задача 10-1 (автор О. К. Лебедева)



Pt – анод С – катод

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



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

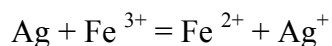
5. Чтобы $\varepsilon = 0,0\text{В}$, нужно, чтобы потенциал серебра стал равен $0,77\text{В}$.

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 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.

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

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

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

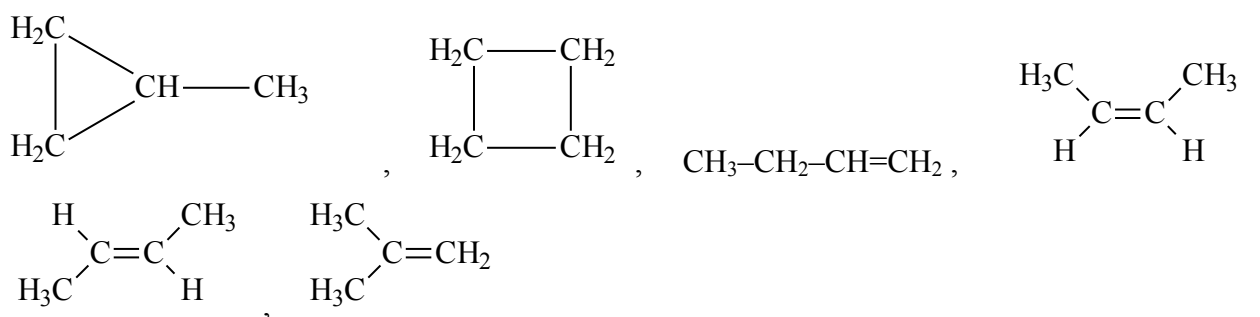
Поскольку при сгорании одного и того же количества веществ А, Б, В, Г, Д и Е образуются одинаковые количества углекислого газа и воды, вещества являются изомерами, имеющими общую формулу: $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

$$X : Y = \frac{1,6}{22,4} : \frac{1,286 \cdot 2}{18} = 0,0714 : 0,143 = 1 : 2 \quad \text{Формула веществ: } (\text{CH}_2)_n$$

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

$(\text{CH}_2)_n = (12+2)n = 56$, Отсюда $n = 4$ Истинная формула изомеров C_4H_8 .

2. Графические формулы изомеров:



$$\text{Отсюда } Q_{\text{сгор.}} = 4[Q_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) + Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O})] - Q_{\text{обр.}}(\text{C}_4\text{H}_8) = K - Q_{\text{обр.}}(\text{C}_4\text{H}_8).$$

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:

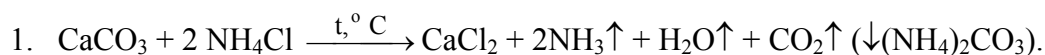
Формула газообразного вещества	$Q_{\text{обр.}}$, кДж/моль	$Q_{\text{сгор.}}$, кДж/моль	Вещество	Название вещества
	-53,9	$K + 53,9$	Г	Метилциклопропан
	-26,6	$K + 26,6$	А	Циклобутан

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

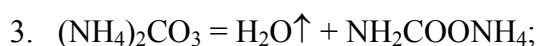
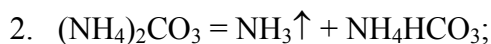
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH=CH}_2$	0,12	К – 0,12	Д	Бутен-1
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	7,0	К – 7,0	Б	Цис- бутен-2
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3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

Задача 10-3 (автор В. В. Емельянов)

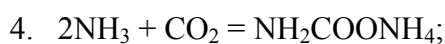
Нашатырь (хлорид аммония) при нагревании разлагается, образуя аммиак и хлороводород. HCl, действуя на известняк (карбонат кальция), дает хлорид кальция, углекислый газ и воду:



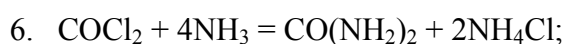
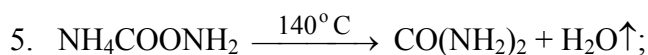
В сосуде-приемнике, в соответствии со стехиометрией реакции 1 образуется карбонат аммония (*A*), который уже при комнатной температуре теряет аммиак, давая гидрокарбонат аммония (*B*), или воду, образуя карбамат аммония (*B*):



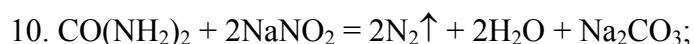
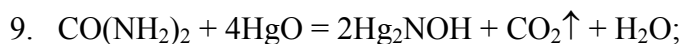
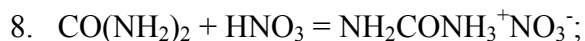
Состав соли *B* также можно выяснить из данных по плотности пара смеси сухих газов (очевидно, CO₂ и NH₃), а также, если представить себе амид, отвечающий соли *B*. Это действительно неизвестная в свободном состоянии карбаминовая кислота NH₂COOH (*Г*):



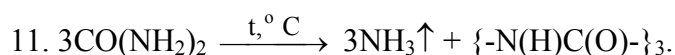
«Симметрический» амид *Д*, отвечающий соли *A* и составляющий «для высших животных обычный продукт окисления и выделения азотистых веществ», безусловно, мочевины:



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

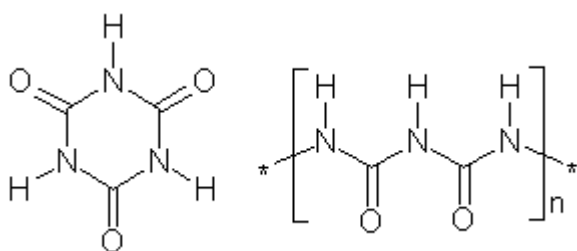


Циануровая кислота (*Е*) – плоский циклический тример циановой кислоты (*Ж*):



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 %.

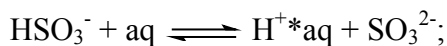
«Весьма непрочная, при обыкновенной температуре жидкая циановая кислота легко и чисто дает циануровую», а при медленном нагревании – циамелид, который является ее линейным полимером {-N(H)C(O)-}_n (*З*). Строение циануровой кислоты и циамелида приведено на рисунке:



Задача 10-4 (автор Н. С. Копылов)

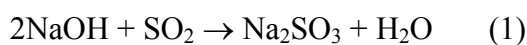
1. Все характеристики газа Z (резкий запах, выделение при термическом разложении солей, обесцвечивание раствора перманганата, а также, что водный раствор – двухосновная кислота) наводят на мысль, что это SO_2 . После пропускания в раствор NaOH среда становится слабокислой. Значит, раствор содержит либо 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)

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

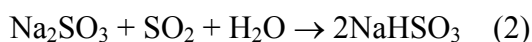


Т.к. среда водного раствора сульфита натрия должна быть щелочной вследствие гидролиза, а по условию $\text{pH} = 6,16$, то в растворе смесь Na_2SO_3 и NaHSO_3 . Напишем уравнения реакций и оценим соотношение ($[\text{HSO}_3^-] / [\text{SO}_3^{2-}]$);

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



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



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

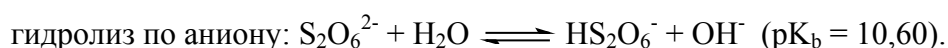
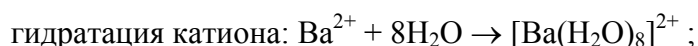
$$\text{p}K_{a2} = \text{pH} + \lg([\text{HSO}_3^-] / [\text{SO}_3^{2-}]);$$

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

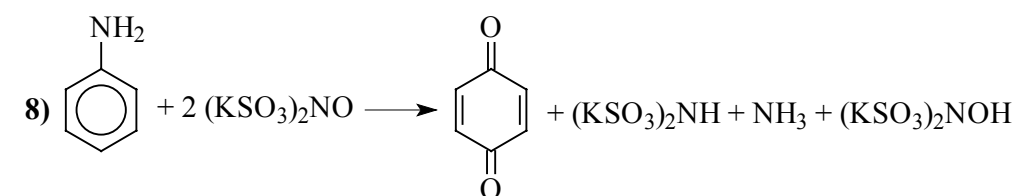
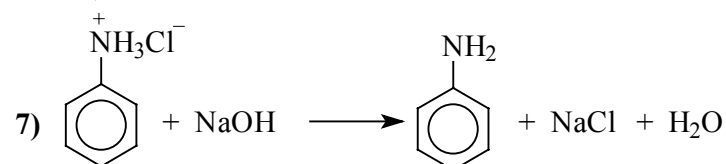
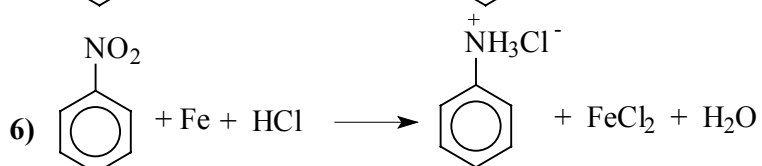
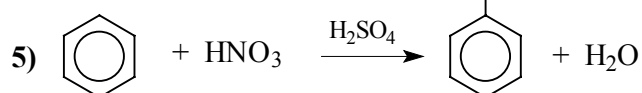
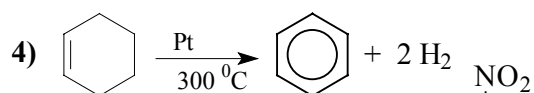
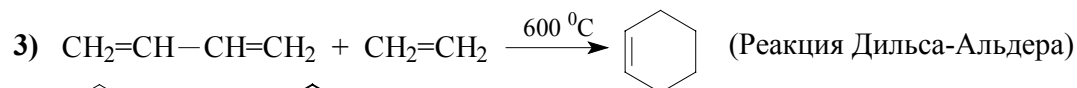
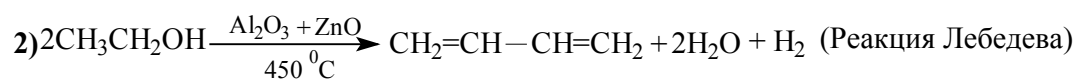
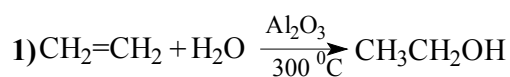
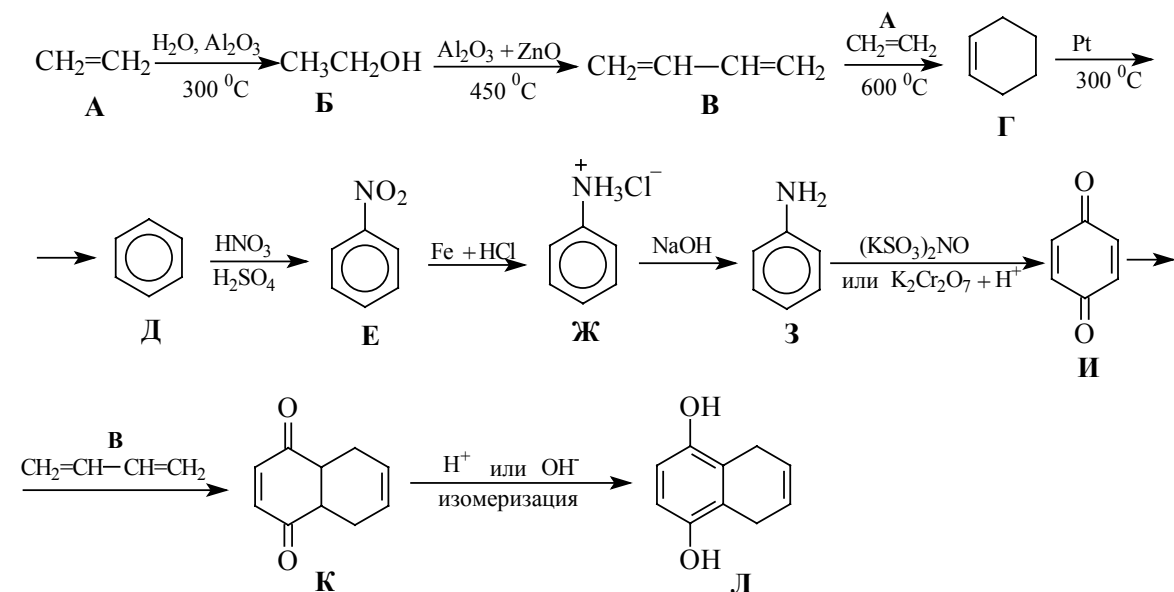
С учетом уравнений (1) и (2) в конечном растворе $[\text{SO}_3^{2-}] = (0,1231 - x)$, а $[\text{HSO}_3^-] = 2x$. Решая уравнение: $2x / (0,01231 - x) = 8,71$, находим, что $x = 0,01000 \text{ M}$.

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 $m(Y) = 4,31 - m(\text{SO}_2) = 4,31 - 0,145 \cdot 64 \approx 3,38 \text{ г}$.

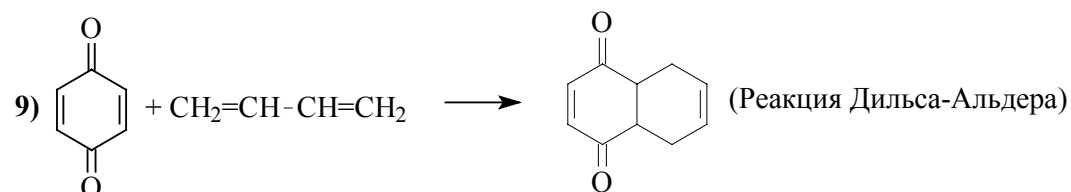
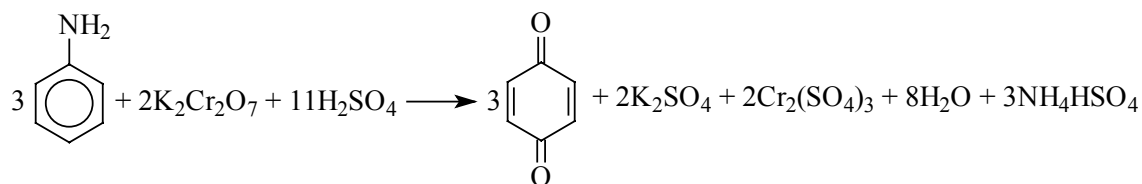
Если предположить, что X – сульфит, тогда Y – это оксид. Но все оксиды можно так или иначе растворить в какой-либо кислоте. По описанию для Y подходит BaSO_4 . Если это так, то: $v(\text{BaSO}_4) = 3,38 / 233 \approx 0,0145$ моль. Таким образом, BaSO_4 и SO_2 образовались в мольном отношении 1:1 в отсутствии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



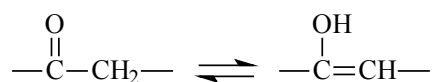
Задача 10-5. (автор В. И. Теренин)



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-(тритритий-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.

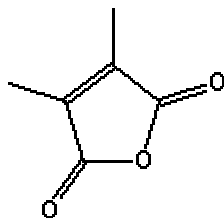
Вещества, дающие кислоты при растворении в воде, могут быть ангидридами или галогенангидридами кислот. При растворении их в воде происходит химическая реакция и часть воды расходуется.

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



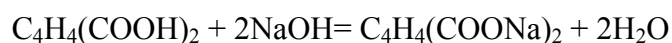
Действительно, она содержит только один тип протонов – метильные. Итак, вещество А – ангидрид 2,3-диметилмалеиновой кислоты.

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

С–Н-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



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

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

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

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

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

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

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