

Задача 1

При разложении серии солей общей формулы $Kt(AB_b)_n$ обычно образуется смесь газов с $V(AB_2) : V(B_2) = 4:1$, но это соотношение иногда не выполняется (Kt – катион).

1. Расшифруйте A , B , $Kt(AB_b)_n$, если $\rho(AB_2) : \rho(B_2) = 1.44:1$. Напишите уравнения реакций.

$Kt(AB_b)_n$	1	2	3	4	5	6
$w(Kt)$, мас. %	33.9	31.1	63.5	30.7	38.7	22.4
$V(AB_2) : V(B_2)$	4:1	8:1	2:1	2:0	0:1	0:0

2. $Kt(AB_b)_2 \xrightarrow{t}$ оксид + ... Расшифруйте соль ($m = 6.62$ г), которая при разложении дает при разных t разные оксиды (I – III). Напишите уравнения реакций. Вычислите t начала разложения.

Вещество	ΔH_f^0 , $\frac{кДж}{моль}$	S^0 , $\frac{Дж}{моль \cdot К}$	Цвет оксида (масса)	$V(AB_2) : V(B_2)$	t , $^{\circ}C$
Соль	-447	213			
Оксид I	-307	72	коричневый (4.78 г)	2:0	t_I
Оксид II	-723	211	красно-оранжевый	6:1	t_{II}
Оксид III	-197	59	красный или желтый	4:1	t_{III}
AB_2	33	240			
B_2	0	205			

Задача 2

Состав анода в энергоёмких литиевых батареях, в котором кобальт присутствует в виде смеси $Co(III)$ и $Co(II)$, можно выразить формулой $Li_{1+y}CoO_2$. Образцы содержат некоторое количество (x) инертной соли лития и влаги. Содержание кобальта в материале анода, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, составило 56.40%. Степень окисления кобальта устанавливали потенциометрическим титрованием, в котором использовали раствор, полученный при растворении в атмосфере азота 25.00 мг материала анода в 5.00 мл раствора, содержащего 0.1000 М $FeSO_4$, 6 М H_2SO_4 и 6 М H_3PO_4 . На титрование избытка железа(II) израсходовали 3.23 мл 0.01593 М раствора дихромата калия. ($M_{Co} = 58.933$, $M_{Li} = 6.941$)

1. Напишите ионные уравнения реакции растворения $Li_{1+y}CoO_2$ в предложенной смеси и реакции, протекающей при титровании.

2. Какое количество $Co(III)$ содержалось в навеске?

3. Рассчитайте среднюю степень окисления кобальта в материале анода.

4. Найдите значение “ y ” в формуле $Li_{1+y}CoO_2$.

5. Определите массовую долю примесей $\omega(x)$, %.

Задача 3

Одним из первых промышленных способов получения серной кислоты был нитрозный способ. Суть его состоит в том, что SO_2 взаимодействует с бурым газом **A** в присутствии воды с образованием H_2SO_4 и бесцветного неустойчивого на воздухе газа **B**. Но реальные процессы, происходящие в системе, несколько сложнее.

Во-первых, газ **A** сам по себе способен реагировать с водой, причем его взаимодействие с холодной и горячей водой происходит по-разному, а в присутствии кислорода взаимодействие **A** с водой дает только один продукт.

Во-вторых, основная реакция, лежащая в основе нитрозного метода, протекает в две стадии: сначала образуется белое ионное кристаллическое вещество **C** («камерные кристаллы»), содержащее 11 масс. % N, а затем оно разлагается водой.

Однако и эта схема является слишком упрощенной. В действительности на первом этапе газ **A** взаимодействует с водой и SO_2 с образованием кислоты **D** («фиолетовая кислота»), которая отличается от **C** только числом атомов водорода в формульной единице, а на втором этапе в присутствии **A** «фиолетовая кислота» превращается в «камерные кристаллы».

1. Определите вещества **A – D**. Напишите уравнения реакций:

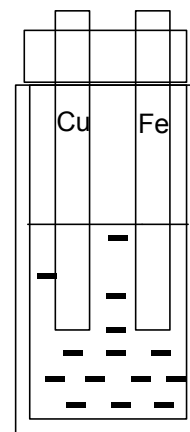
- 1) $\text{SO}_2 + \text{A} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{B}$ 4) $\text{A} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \dots$ 7) $\text{D} + \text{NO}_2 = \text{C} + \dots$
2) $\text{A} + \text{H}_2\text{O} (\text{хол.}) = \dots$ 5) $\text{A} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C} + \dots$ 8) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \dots$
3) $\text{A} + \text{H}_2\text{O} (\text{гор.}) = \dots$ 6) $1\text{A} + 1\text{SO}_2 + 1\text{H}_2\text{O} = \text{D}$

2. Укажите, из каких ионов построено кристаллическое вещество **C**.

3. Изобразите структурную формулу «фиолетовой кислоты» **D**.

Задача 4

В 1936 году при раскопках близ Багдада (Ирак) австрийский археолог Вильгельм Кёниг обнаружил кувшин парфянского периода (около 0 г н.э.). Внутри небольшого сосуда находился медный цилиндр, в который был вставлен железный стержень. Спор о применении кувшина вызывает противоречивые гипотезы; по версии, выдвинутой самим Кёнигом, это устройство является химическим источником тока (ХИТ).



1. В подтверждение своей гипотезы Кёниг изготовил подобное устройство, взяв в качестве электролита CH_3COOH , при этом был получен ЭДС $E \approx 0.5 \text{ В}$.

- Приведите уравнение реакции, происходящей в гальваническом элементе.
- Какой из металлов будет катодом, а какой анодом в ХИТ?
- Приведите уравнения электродных процессов.

2. В качестве электролита парфяне могли использовать перебродивший виноградный сок, содержащий уксусную, молочную, масляную либо лимонную кислоты.

- Расположите указанные кислоты в порядке возрастания K_{a1} .
- Допишите уравнения превращения сахара $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ до каждой из кислот.



с) Какой из растворов кислот обеспечит наибольший потенциал ХИТ при условии, что концентрация кислот в растворе будет одинаковой?

3. Предположим, что парфянам удалось подобрать раствор сильной кислоты с $\text{pH} = -1$. Оцените предельные технические характеристики гальванического элемента.

- Определите максимальную ЭДС (E_{max}) при условии $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ М}$.
- Сколько электричества Q (Кл) может произвести ХИТ, если масса железного стержня 25 г?

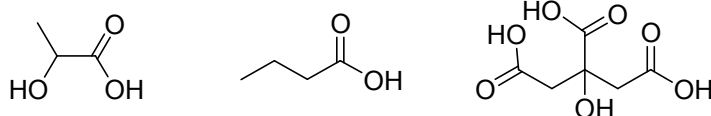
4. Противники Кёнига задают вопрос о цели применения этого устройства. Сколько ХИТ потребуется для обеспечения $U = 220 \text{ В}$ (для расчетов используйте E_{max})?

Для уравнения полуреакции $a\text{A} + n\text{e}^- = b\text{B}$ уравнение Нернста $E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{A}]^a}{[\text{B}]^b}$,

$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ В}$, $E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ В}$; $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$.

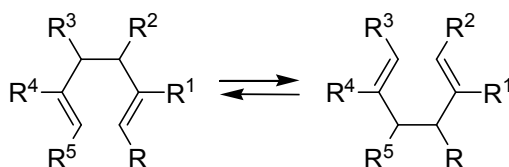
Постоянная Фарадея (заряд одного моль электронов) $F = 96500 \text{ Кл/моль}$.

Структурные формулы молочной, масляной и лимонной кислот:



Задача 5

Важным процессом образования связей С–С является *перегруппировка Коупа*:



1. Напишите продукт перегруппировки Коупа для 3-фенилгексадиена-1,5.
2. Определите количество теплоты, выделившейся при сжигании 1 г смеси, полученной при выдерживании 3-фенилгексадиена-1,5 при 100°C до достижения равновесия, если при сжигании 1 г 3-фенилгексадиена-1,5 выделяется Q_1 кДж теплоты, а при сжигании 1 г продукта его изомеризации – Q_2 кДж. Вычислите ΔG^0 реакции изомеризации, считая, что константа равновесия в интервале температур 95 – 110°C равна 80. Для расчета используйте формулу $K = e^{-\Delta G^0/RT}$.
3. Рассчитайте константу скорости данной перегруппировки при 60°C, если при 90°C константа скорости этой реакции равна $4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, а при 110°C константа скорости обратной реакции составляет $2 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$.

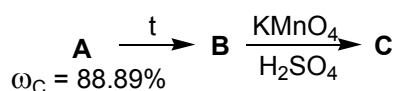
Если продукты перегруппировки Коупа идентичны исходным реагентам, такая перегруппировка называется вырожденной.

4. Напишите структурные формулы двух изомеров состава C_9H_{16} , для которых может наблюдаться вырожденная перегруппировка Коупа.

В то же время известны примеры реакций, когда перегруппировка Коупа протекает практически необратимо.

5. Перегруппировку можно считать необратимой, если в равновесной смеси содержится менее 0.01% исходного соединения. Определите минимальную разницу в стабильности исходного соединения и продукта его перегруппировки по Коупу, необходимую для того, чтобы реакция, проводимая при 100°C, была необратимой.

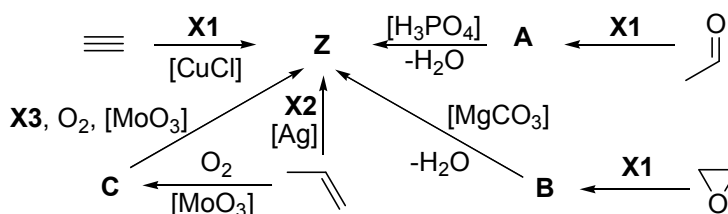
Углеводород **A** ($w_C = 88.89\%$) при нагревании необратимо изомеризуется в **B**, который при обработке $KMnO_4$ превращается в единственный продукт **C**.



6. Напишите структурные формулы соединений **A**, **B** и **C**, для **A**, имеющего минимальную молекулярную массу.

Задача 6

Виниловый мономер **Z** (26.40 масс.% N) получают различными способами. **X1** – **X3** – содержат 51.83, 46.68 и 82.24% N соответственно, **A** и **B** – структурные изомеры.



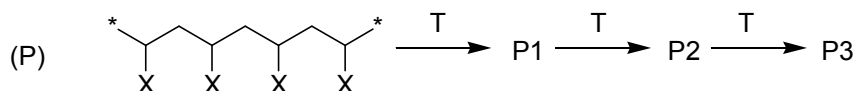
1. Запишите брутто-формулы **X1** – **X3**.

2. Изобразите структурные формулы **A**, **B**, **C**, **Z**.

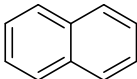
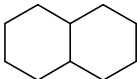
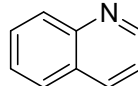
Z легко полимеризуется по радикальному механизму, упрощенная схема которого включает: образование радикалов из инициатора, рост цепи повторяющейся реакцией с **Z**, обрыв цепи при взаимодействии двух растущих радикалов.

3. Запишите схему инициирования полимеризации **Z** смесью $K_2S_2O_8$ и $FeCl_2$ в водной среде при комнатной температуре. Какая(ие) группы могут находиться на концах образовавшейся из **Z** полимерной молекулы **P**?

Современное применение **P** – получение прочного, легкого, химически стойкого волокна ступенчатым пиролизом регулярного полимера типа «голова-хвост»:



Стадия	Температура	Потеря массы	Газообразные продукты
P → P1	200°C	0	нет
P1 → P2	350°C	3.80%	?
P2 → P3	1000°C	?	HCN, N ₂ , CH ₄

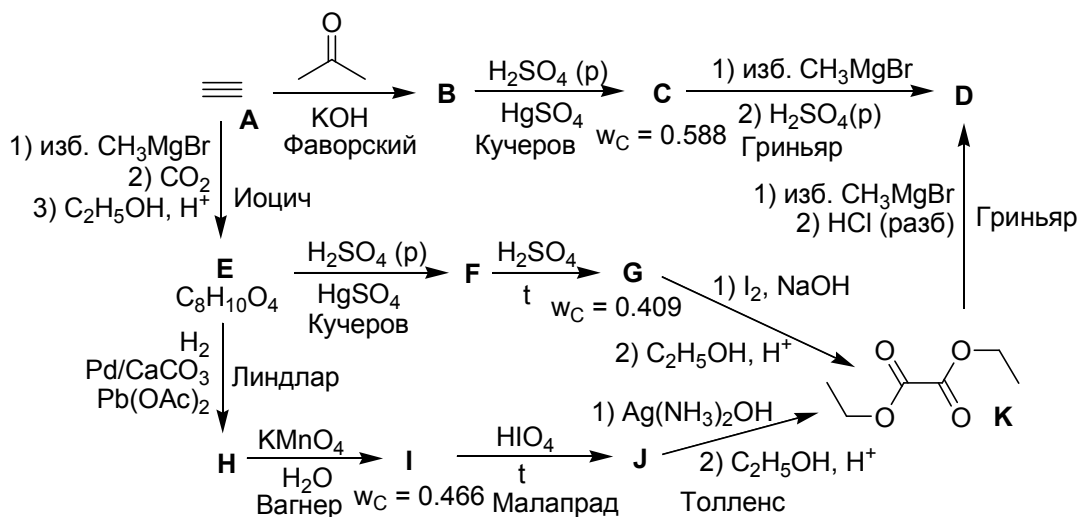
P1 – **P3** – продукты черного цвета, **P2** и **P3** – ароматические полимеры; **P1** и **P2** – линейные полимеры, содержащие только конденсированные циклы (примеры таких циклов: нафталин , декалин , хинолин , а **P3** (не содержит N) – полимер двумерного строения.

4. Какой газообразный продукт выделяется на стадии **P1** → **P2**?

5. Изобразите строение **P1** – **P3**.

Задача 7

Ниже приведена схема превращений веществ **A** – **K**. В некоторых случаях рядом с реакцией указано, с чьим именем связана реакция или использованные реагенты.



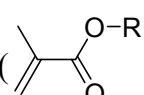
Напишите структурные формулы соединений **B** – **J**.

Задача 8

Для временного пломбирования зубов применяют минеральный цемент, образующийся при смешении оксида **A** (содержит 80.34% металла **M**) и водного раствора неорганической кислоты. **A** не растворяется в воде, реагирует с водными растворами NaOH, NH₃ (конц.) и HCl. Цемент состоит из зерен **A**, скрепленных средней солью **B**, содержащей 42.81% (масс.) **M**.

1. Определите **A** и запишите уравнения реакций, описывающих его свойства.
2. Приведите реакцию, протекающую при затвердевании цемента.

В современном пломбировочном материале частицы твердого минерального наполнителя распределены в массе органического полимера, который образуется при

формировании пломбы из смеси метакриловых мономеров () , в присутствии катализатора и перекисного инициатора. Один из мономеров вводят для улучшения адгезии полимера к частицам наполнителя, другой содержит более одной метакриловой группы и способен образовывать сшитые структуры.

Типичный композит получают из смеси C₁₀H₁₄O₄ (**X1**), C₁₀H₂₀O₅Si (**X2**), C₁₄H₁₀O₄ (**X3**), N,N-диметилбензиламина (**X4**) и кварца (**K**). В **X1 – X3** нет атомов водорода, связанных с гетероатомами, а все ПМР-сигналы метильных групп – синглеты (не более двух сигналов от CH₃ для каждого соединения).

3. Приведите обозначения: мономера-сшивателя, мономера-адгезива, инициатора и катализатора. Изобразите структуры мономеров.

Образование композитной пломбы происходит при смешении равных объемов смесей **C1** и **C2**, содержащих **X1 – X4** и **K**.

4. Приведите все возможные составы **C1** и **C2**, если **C1** – прозрачная жидкость, и ни один из мономеров не содержится в обеих смесях. Учтите, что инициатор, катализатор и мономер-адгезив берутся в небольших количествах (до 5% по объему) по сравнению с другими компонентами.