

Задача 11-1. Поместим на дно обычного стакана неплотную спираль из 4 – 5 витков медной ленты шириной около 2 см и отводом из изолированного медного провода. Заполним стакан до половины насыщенным раствором медного купороса и осторожно, избегая перемешивания жидкостей, прильём воду, не доводя её уровень до края примерно на сантиметр. Прежде закрепив на ободке стакана, подвесим в воду цинковую пластину с воздушным отводом из изолированного медного провода. При этом цинк не должен касаться нижнего синего слоя жидкости. Осталось добавить в воду лишь несколько капель ещё одного реагента и источник тока с напряжением чуть больше одного вольта готов к работе. Запишите уравнения реакций, в результате которых в системе генерируется ток. Добавление какого реагента в воду запускает в действие источник тока. Как долго будет работать эта система? Возможно ли её «обновление»? Почему такой тип источника тока называется «гравитационной ячейкой»? (11 баллов)

Решение

1. В задаче представлен действующий макет гальванического элемента Даниэля-Якоби, в котором происходит превращение химической энергии в электрическую за счёт протекания реакции $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$ при замыкании внешней цепи. Для постоянного потока электронов от более активного цинка к менее активной меди в элементе должен быть исключён непосредственный контакт окислителя (Cu^{+2}) и восстановителя (Zn), что становится возможным благодаря возникновению границы раздела между водными растворами различной плотности. Настоящее обстоятельство в своё время дало элементу Даниэля-Якоби название «гравитационная ячейка». Таким образом, при замыкании внешней цепи начинаются самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом аноде ($Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{+2}$) и выделения меди на медном катоде ($Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$). Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выравняются потенциалы электродов, или не растворится весь цинк, или не высадится вся медь. Последние факты указывают на возможность неоднократного «обновления» ячейки осторожным добавлением в неё кристаллов медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) и заменой растворившегося цинкового электрода. При работе элемента Даниэля-Якоби движение электронов во внешней цепи сопровождается движением в растворе анионов (SO_4^{-2}) к аноду и катионов (Cu^{2+} , Zn^{2+}) к катоду.

- за общее уравнение токообразующей реакции (1 балл)
- за уравнение растворения цинка (1 балл)
- за уравнение осаждения меди (1 балл)
- за объяснение принципа работы источника тока (2 балла)
- за объяснение названия «гравитационная ячейка» (1 балл)
- за объяснение длительности работы ячейки (1 балл)
- за объяснение возможности продления срока службы ячейки (1 балл)

2. Для работы источника тока описанного типа необходимо добавление в воду одной-двух капель серной кислоты умеренной концентрации, т.к. сильная кислота (3 балла)

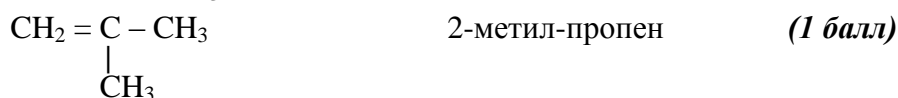
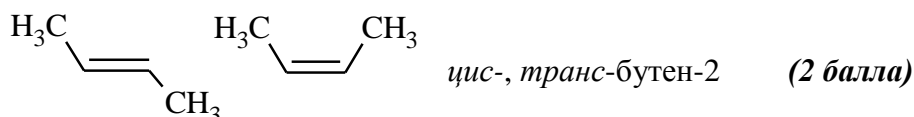
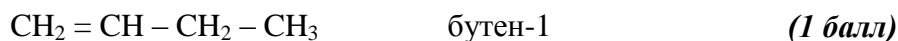
- повышает электропроводность воды за счет своей диссоциации $H_2SO_4 \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$
- вызывает растворение поверхностной пленки оксида цинка на электроде. $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$.

Более того анионы SO_4^{2-} не могут окисляться на цинковом аноде.

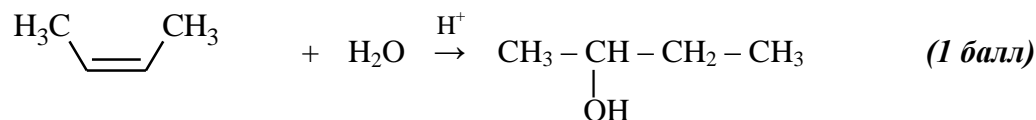
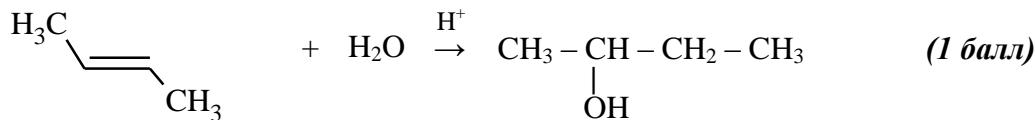
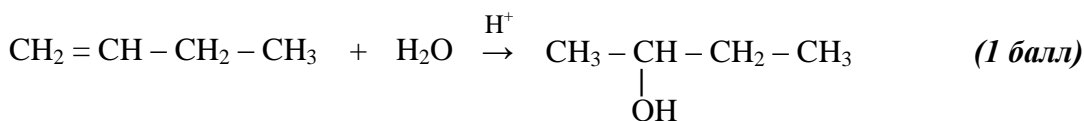
Задача 11-2. Изомерные бутены подвергли гидратации. Будут ли продукты соответствующих реакций одним и тем же веществом? В противном случае как различить полученные вещества? Для каждого из изомеров приведите структурную формулу и название по номенклатуре IUPAC. Для всех превращений, иллюстрирующих условие задачи, запишите сбалансированные уравнения реакций. **(10 баллов)**

Решение

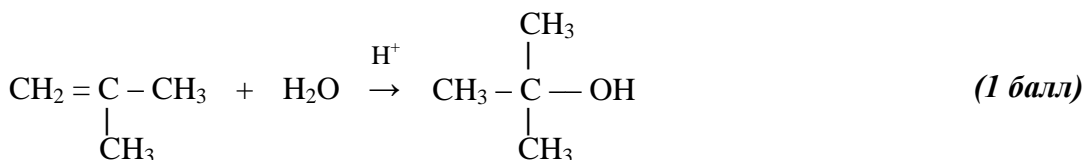
1. Структурные формулы и названия изомерных бутенов:



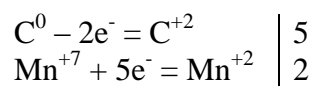
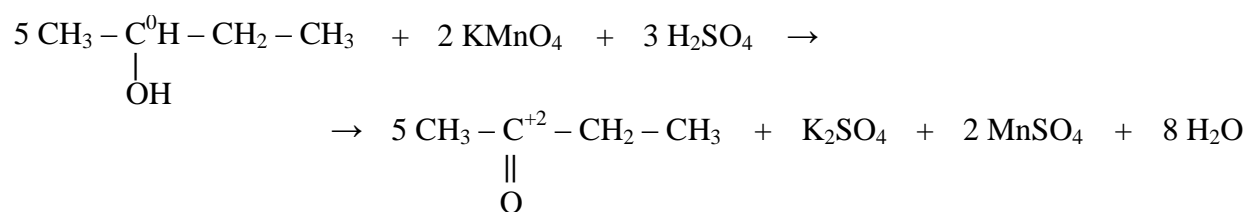
2. При гидратации бутена-1 и геометрических изомеров бутена-2 в присутствии каталитических количеств конц. H_2SO_4 образуется бутанол-2:



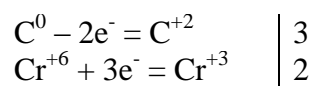
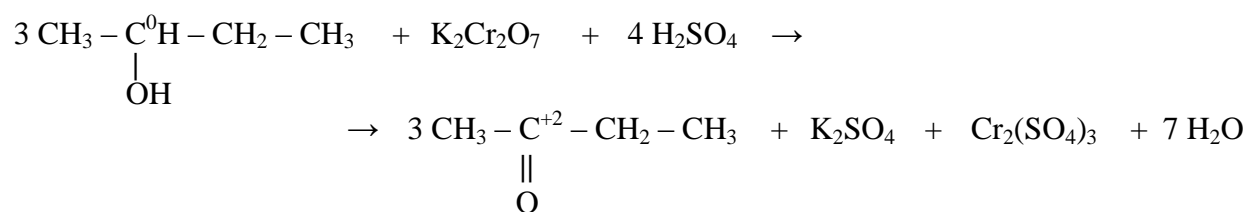
3. При гидратации 2-метил-пропена в присутствии каталитических количеств конц. H_2SO_4 образуется 2-метил-пропанол-2:



4. Различить вторичный и третичный спирты можно по их способности окисляться подкисленными растворами KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В таких мягких условиях третичные спирты не окисляются. При окислении бутанола-2 образуется бутанон-2. **(2 балла)**



наблюдается переход окраски от фиолетовой к бесцветной
или

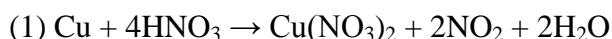


наблюдается переход окраски от оранжевой к сине-зеленой.

Задача 11-3. При растворении навески меди в избытке раствора азотной кислоты неизвестной концентрации масса раствора после реакции оказалась равной массе исходного раствора кислоты. Рассчитайте объём газа (н.у.) после пропускания 24,7 г газообразных продуктов реакции через: а) избыток раствора щелочи; б) раскалённый порошок меди. Напишите уравнения химических реакций. (11 баллов)

Решение

1. Т.к. концентрация азотной кислоты неизвестна и в условии задачи оговаривается получение газообразных продуктов, то следует записать два уравнения реакций для взаимодействия Cu с HNO₃: (2 балла)



2. Пусть в (1) и (2) реакциях прореагирует по x и y моль Cu соответственно. Тогда в этих же реакциях выделится $2x$ моль NO₂ и $2/3y$ моль NO. (1 балл)

3. По условию задачи $m(\text{Cu}) = m(\text{NO}_2) + m(\text{NO})$ или используя моли реагентов и продуктов:

$$M(\text{Cu})(v_{(1)}(\text{Cu}) + v_{(2)}(\text{Cu})) = v_{(1)}(\text{NO}_2)M(\text{NO}_2) + v_{(2)}(\text{NO})M(\text{NO})$$

$$63,5(x + y) = 2x \cdot 46 + 2/3y \cdot 30$$

$$x/y = 3/2$$

(1 балл)

4. Определим y , например, из условия $2x \cdot 46 + 2/3y \cdot 30 = 24,7$. (1 балл)

Заменяя $x = 1,5y$ получим

$$158y = 24,7$$

$$y = 0,156 \text{ моль}$$

или

$$v_{(1)}(\text{NO}_2) = 2x = 3y = 0,469 \text{ моль} \Rightarrow V(\text{NO}_2) = V_m \cdot v_{(1)}(\text{NO}_2) = 22,4 \cdot 0,469 = 10,5 \text{ л}$$

$$v_{(2)}(\text{NO}) = 2/3 y = 0,104 \text{ моль} \Rightarrow V(\text{NO}) = V_m \cdot v_{(2)}(\text{NO}) = 22,4 \cdot 0,104 = 2,33 \text{ л}$$

(2 балла)

5.

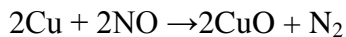
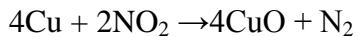
а) из смеси газов щелочью поглощается только NO₂:



(1 балл)

объём **непоглощенного NO** составит 2,33 л

б) смесь газов реагирует с раскалённой медью



(2 балла)

объём азота после пропускания смеси NO₂ и NO над раскалённой медью –

$$V(\text{N}_2) = 1/2 V(\text{NO}_2 + \text{NO}) = 1/2(10,5 + 2,33) = 6,4 \text{ л}$$

(1 балл)

Задача 11-4. Некоторое полихлорпроизводное углеводорода массой 2,67 г реагирует с 1,6 г гидроксида натрия в среде абсолютного спирта. В результате реакции образуется моногалогенпроизводное углеводорода с тем же числом атомов углерода, содержащее 58,68% (по массе) хлора. Установите возможные структурные формулы исходного и полученного галогенпроизводных. (12 баллов)

Решение

1. Молекулярная формула полихлорпроизводного углеводорода неизвестного класса может быть записана как $C_nH_mCl_{k+1}$

В среде абсолютного спирта полихлорпроизводное, реагируя с NaOH отщепляет HCl:



2. Молярная масса монохлорпроизводного продукта реакции (МХПП): (1 балл)

$$M(\text{МХПП}) = \frac{M(Cl)}{\omega(Cl)} = \frac{35,5}{0,5868} = 60,5 \text{ г/моль}$$

3. Количество вещества NaOH, прореагировавшего с полихлорпроизводным углеводородом:

$$\nu(NaOH) = \frac{m(NaOH)}{M(NaOH)} = \frac{1,6}{40} = 0,04 \text{ моль} \quad (1 \text{ балл})$$

Тогда молярная масса полихлорпроизводного:

$$M(\text{ПХП}) = \frac{m(\text{ПХП}) \times k}{\nu(NaOH)} = \frac{2,67k}{0,04} = 66,75k \quad (1 \text{ балл})$$

4. Выражения для молярных масс исходного вещества

$$M(\text{ПХП}) = 12n + m + 35,5(k + 1) \quad (1 \text{ балл})$$

и продукта его превращения

$$M(\text{МХПП}) = 12n + m - k + 35,5 \quad (1 \text{ балл})$$

Система уравнений для молярных масс для хлорпроизводных: (2 балла)

$$\begin{cases} 12n + m + 35,5(k + 1) = 66,75k & \text{ПХП} \\ 12n + m - k + 35,5 = 60,5 & \text{МХПП} \end{cases}$$

Преобразуем систему уравнений

$$\begin{cases} 31,25k - 12n - m = 35,5 \\ -k + 12n + m = 25 \end{cases}$$

После сложения уравнений системы получаем

$$\begin{aligned} 30,25k &= 60,5 \\ k &= 2 \end{aligned}$$

5. Содержание Cl в ПХП $k + 1 = 2 + 1 = 3$ (1 балл)

6. Количество атомов углерода и водорода в ПХП:
из выражения для молярной массы МХПП получаем

$$12n + m - k + 35,5 = 60,5$$

$$12n + m - 2 = 25$$

$$12n + m = 27$$

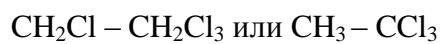
откуда единственно возможное сочетание

$$n = 2, m = 3$$

(1 балл)

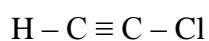
7. Возможные структурные формулы

для ПХП

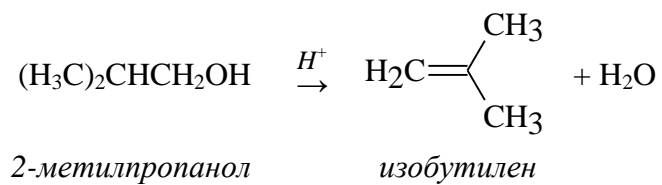


(1 балл)

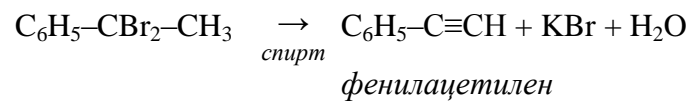
для МХПП



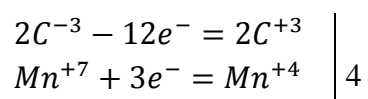
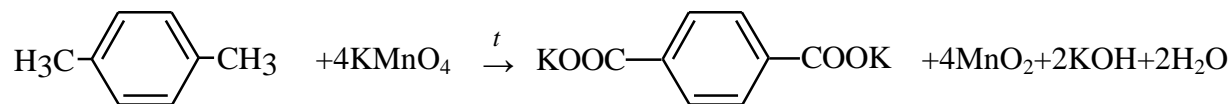
(1 балл)



и)



к)



за каждое сбалансированное уравнение

(1 балл)