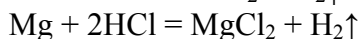
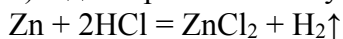


Розв'язки-10

1. Суміш металів.

1) Під час розчинення суміші Zn і Mg реагують з хлоридною кислотою.



Мідь знаходиться праворуч від водню в ряду активності металів, тому Купрум не заміщує Гідроген. Отже, нерозчинний осад – мідь.

Розрахуємо кількість водню, що виділився під час реакції:

Оскільки об'єм вказано за нормальних умов, то можемо скористатися співвідношенням

$$n = V/V_m$$

$$n(\text{H}_2) = 5.78/22.4 = 0.258 \text{ моль.}$$

З рівнянь видно, що кількість речовини водню дорівнює сумі кількості речовин Mg та Zn і вдвічі менша, ніж кількість хлоридної кислоти. Тоді

$$n(\text{HCl}) = 2n(\text{H}_2) = 2 \cdot 0.258 \text{ моль} = 0.516 \text{ моль}$$

$$m(\text{HCl}) = 36.45 \cdot 0.516 = 18.81 \text{ г}$$

$$m(\text{розчину}) = m(\text{HCl})/w = 18.81/0.15 = 125.4 \text{ г}$$

$$V(\text{розчину}) = m(\text{розчину})/\rho = 125.4/1.0726 = 116.9 \text{ мл}$$

3) Нехай кількість речовини $n(\text{Mg})=x$, а $n(\text{Zn})=y$.

Отримуємо рівняння:

$$x + y = 0.258$$

Щоб скласти друге рівняння, виражаємо маси металів: $m(\text{Mg})=24.31x$ г, $m(\text{Zn})= 65.38y$ г.. Вирахуємо з маси суміші масу міді:

$$12 - 2 = 10 \text{ г}$$

Отримуємо рівняння:

$$24.3x + 65.4y = 10$$

Знаходимо x та y із системи рівнянь:

$$\begin{cases} 24.3x + 65.4y = 10 \\ x + y = 0.258 \end{cases}$$

$$x = 0.167, y = 0.091$$

$$m(\text{Mg}) = 4.06 \text{ г}, m(\text{Zn}) = 5.94 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Mg}) = 33.8\%$$

$$\omega(\text{Zn}) = 49.5\%$$

$$\omega(\text{Cu}) = 16.7\%$$

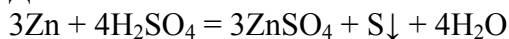
3) Концентрована сульфатна кислота є сильним окисником. Під час взаємодії металу з розчином кислоти продуктами реакції є сіль метала, вода та один з продуктів відновлення сульфат-іону.

Для Mg :



Магній досить активний метал, тому можливо виділення невеликої кількості H_2S .

Для Zn



Для Cu



Концентрована сульфатна кислота пасивує хром та алюміній за звичайних умов, але розчиняє при нагріванні.

2. Напівпровідники.

Розрахуємо молярну масу речовин **A** та **Б**:

$$M(\mathbf{A}) = 4 \cdot 42.47 = 169.88 \text{ г/моль}$$

$$M(\mathbf{B}) = 4 \cdot 45.32 = 181.28 \text{ г/моль}$$

Визначимо молярну масу еквіваленту X . Для цього спочатку розрахуємо кількість речовини водню для відновлення A :

$$pV = nRT, \quad n = pV/(RT); \quad n(\text{H}_2) = 1.764 \cdot 100 / (298 \cdot 8.314) = 0.0712 \text{ моль}$$

$$n(\text{екв. H}_2) = 2n(\text{H}_2) = 2 \cdot 0.0712 = 0.142 \text{ моль} = n(\text{екв. X})$$

$$M(\text{екв. X}) = m/n = 1/0.142 = 7.02 \text{ г/моль}$$

Перебираючи різні ступені окиснення X_1 в A_i , розраховуючи відповідну молярну масу, отримуємо наступну таблицю:

z	$M(X)$, г/моль	X	z	$M(X)$, г/моль	X
1	7.02	Li?	5	35.1	-
2	14.04	N?	6	42.12	-
3	21.06	-	7	49.12	-
4	28.08	Si	8	56.16	-

Отже, X – Si.

Відомо, що під час відновлення A воднем також утворюється бінарна сполука D . Велика масова частка одного з елементів вказує на те, що один з елементів – Гідроген. Нехай формула D H_xL . Тоді, за законом еквівалентів,

$$1.008/M_{\text{екв}(L)} = (100 - 97.235) / 97.235, \quad M_{\text{екв}(L)} = 35.45$$

Отже, D – HCl, A та B – хлориди. Тоді

У – As

А – SiCl₄

Б – AsCl₃

В – SiO₂·nH₂O

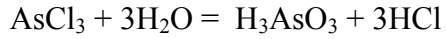
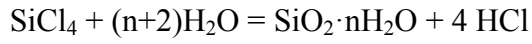
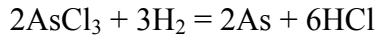
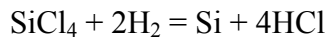
Г – H₃AsO₃

Д – HCl

Е – As₂O₃

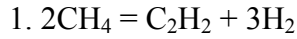
Ж – (AsOCl)_n

Рівняння реакцій



1. Як Si, так і As знаходяться в sp³-гібридному стані. Геометрія SiCl₄ – тетраедр, AsCl₃ - тригональна піраміда
2. В умові йдеться про Карбон(Z₁). Відповідні прості речовини – графіт та алмаз.

3. Крекінг



2. Із закону Геса, зміна ентальпії:

$$\Delta H^\circ_{\text{реакції}} = \Delta H^\circ_{\text{утв}}(\text{C}_2\text{H}_2(\text{r})) + 3 \cdot \Delta H^\circ_{\text{утв}}(\text{H}_2(\text{r})) - 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{утв}}(\text{CH}_4(\text{r}))$$

Із визначення:

$$\Delta H^\circ_{\text{утв}}(\text{H}_2(\text{r})) = 0$$

Тоді зміна ентальпії:

$$\Delta H^\circ_{\text{реакції}} = 227.4 + 74.6 \cdot 2 = 376.6 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Зміна ентропії:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{реакції}} &= S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{r})) + 3 \cdot S^\circ(\text{H}_2(\text{r})) - 2 \cdot S^\circ(\text{CH}_4(\text{r})) \\ \Delta S^\circ_{\text{реакції}} &= 200.9 + 3 \cdot 130.7 - 2 \cdot 186.3 = 220.4 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \end{aligned}$$

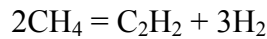
3. Мінімальна температура буде відповідати температурі, при якій зміна енергії Гіббса змінить свій знак, тобто буде дорівнювати 0:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0$$

Звідси рівняння для температури:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{376.6 \cdot 10^3}{220.4} = 1708.7 \text{ К}$$

4. Реакція:



Константа реакції за цієї температури:

$$K = \exp\left[-\frac{\Delta G^0}{RT}\right] = \exp\left[-\frac{0}{RT}\right] = 1$$

Вираз константи через парціальні тиски:

$$\frac{p(\text{C}_2\text{H}_2)p^3(\text{H}_2)}{p^2(\text{CH}_4)} = K$$

Відомо, що тиск метану підтримується постійним. Тоді $p(\text{CH}_4) = 1$ Бар. Також, якщо єдиним джерелом ацетилену та водню є метан, то відношення їх парціальних тисків повинно дорівнювати відношенню їх стехіометричних коефіцієнтів:

$$\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_2)} = \frac{3}{1}$$

Нехай $p(\text{C}_2\text{H}_2) = x$, тоді $p(\text{H}_2) = 3x$. Підставимо все в рівняння для константи рівноваги:

$$\frac{x(3x)^3}{1^2} = 1$$

$$27x^4 = 1, x = 0.439$$

Так як температура і об'єм системи постійний, то тиск пропорційний кількості речовини. Щоб розрахувати ступінь перетворення, необхідно визначити, скільки метану всього подали в систему. Ця величина пропорційна сумі тисків:

$$\begin{aligned} n_\Sigma : p_\Sigma(\text{CH}_4) &= p_\Pi + p_\Lambda \\ p_\Sigma(\text{CH}_4) &= p_\Pi + p(\text{C}_2\text{H}_2) \cdot 2 = 1 + 2x \end{aligned}$$

Кількість метану, що прореагувала, пропорційна спаду тиску на реакцію:

$$n_\Lambda : p_\Lambda(\text{CH}_4) = p(\text{C}_2\text{H}_2) \cdot 2 = 2x$$

Тоді ступінь перетворення:

$$\alpha = \frac{p_\Lambda(\text{CH}_4)}{p_\Sigma(\text{CH}_4)} = \frac{2x}{1 + 2x} = 0.4673 = 46.73\%$$

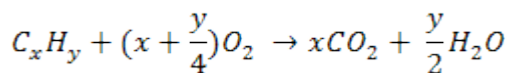
4. Ізмери

1. Розрахуємо молекулярну формулу **X** та **Y**. Для цього скористуємося даними про згоряння. Очевидно, що оксид з меншим об'ємом – рідка вода, з більшим – газуватий CO_2 . Знайдемо кількості кожної з речовин.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{1 \cdot 16.9}{18} = 0.939 \text{ (моль)}$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 27.55 \text{ л}}{0.0821 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 298 \text{ К}} = 1.126 \text{ моль}$$

Напишемо рівняння реакції у загальному вигляді:

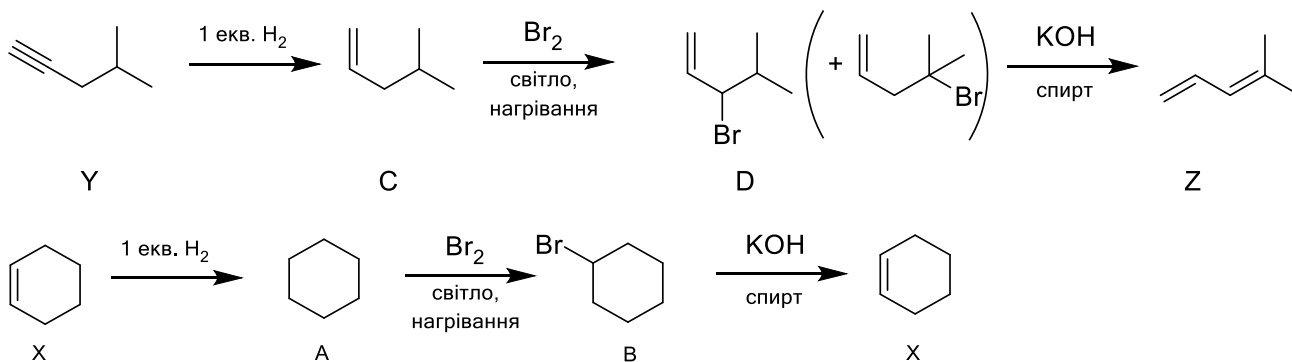


Бачимо, що $x:\frac{y}{2} = 1.126:0.939$, звідки $x:y = 1.126:1.878 = 1:1.667 = 3:5$.

Вуглеводню C_3H_5 не існує, але є C_6H_{10} , $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ та інші. Зупинимося на першому варіанті, що відповідає $M < 100/\text{моль}$.

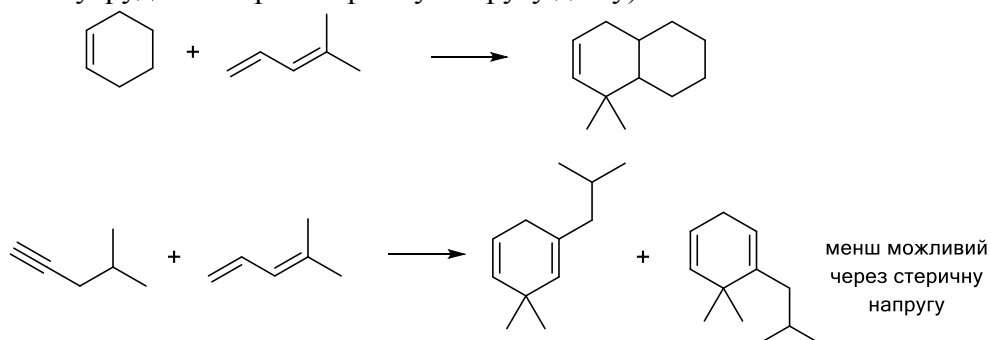
2. Ступінь ненасиченості для молекулярної формули C_6H_{10} дорівнює двом, тобто в молекулі присутні або два цикли, або цикл та подвійний зв'язок, або два подвійні зв'язки, або один потрійний. Відповідно до умови, в **X** та **Y** міститься лише один кратний зв'язок. Відомий канцерогенний родоначальник класу сполук – бензен, який є типовим представником аренів, тому **X** містить шестичленний цикл, а другий ступінь ненасиченості буде зумовлений наявністю подвійного зв'язку. Тобто, **X** – циклогексен.

Тоді **Y** містить потрійний зв'язок. Для того, щоб речовини **C**, **D** та **Z** не мали цис-транс ізомерів, потрійний зв'язок має бути біля першого атому. Після підбору виявляємо, що лише одна структура відповідає наведеним хімічним властивостям – 4-метилпент-1-ін:



Шестичленний цикл занадто напружений для існування транс-ізомеру. Транс-ізомери для циклоалкенів відомі лише починаючи з циклооктену.

3. Між дієном **Z** та речовинами **Y** або **X** можливе протікання реакції Дільса-Альдера (хоча реакція утруднена через стеричну напругу дієну):



Одного разу в лабораторії

1. Розрахуємо середнє значення об'єму аргентум нітрату, що пішов на титрування:

$$\bar{V} = \frac{7.6 + 7.3 + 7.4}{3} = 7.4 \text{ мл}$$

Рівняння реакції титрування $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$

Визначимо концентрацію хлорид-іонів:

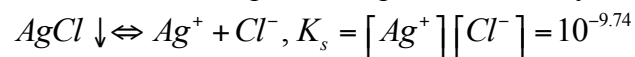
$$c(Cl^-) \cdot V(Cl^-) = c(Ag^+) \cdot V(Ag^+)$$

$$c(Cl^-) = \frac{0.05 \cdot 0.0074}{0.1} = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$c(Cl^-)' = c(Cl^-) \cdot M(Cl^-) \cdot 1000 = 3.7 \cdot 10^{-3} \cdot 35.5 \cdot 1000 = 131.35 \text{ мг / л}$$

Концентрація хлор-іонів не перевищує встановлену норму.

2. Запишемо рівняння реакцій та добутки розчинності для цих солей

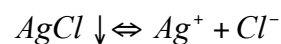


В дистильованій воді:

$$S(AgCl) = [Ag^+] = [Cl^-]$$

$$S(AgCl) = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-9.74}} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

В 0.01 M розчині аргентум нітрату:



$$c_0 \quad 0.01 \quad -$$

$$\Delta c \quad x \quad x$$

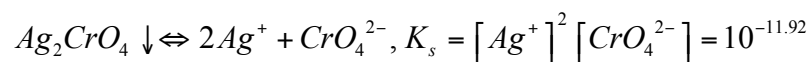
$$[] \quad 0.01 + x \quad x$$

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = (0.01 + x)x$$

$$x \ll 0.01$$

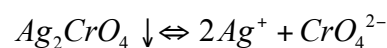
$$S = x = K_s / 0.01 = 1.81 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Аналогічно



$$S(Ag_2CrO_4) = [Ag^+] = [CrO_4^{2-}]$$

$$S(Ag_2CrO_4) = \sqrt[3]{K_s} = \sqrt[3]{10^{-11.92}} = 1.06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



$$c_0 \quad 0.01 \quad -$$

$$\Delta c \quad 2x \quad x$$

$$[] \quad 0.01 + 2x \quad x$$

$$K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (0.01 + 2x)^2 x$$

$$2x \ll 0.01$$

$$S = x = K_s / 0.01^2 = 1.20 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

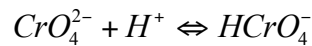
Як ми бачимо, в дистильованій воді аргентум хромат майже в 10 раз більш розчинний, ніж аргентум нітрат, але ця різниця значно зменшується в 0.01 M розчині аргентум нітрату.

3. Хромат-іони виступають в якості індикатору при осаджувальному титруванні. Так як аргентум хромат є більш розчинним, ніж аргентум хлорид, то кольоровий осад буде утворюватися тільки після того, як всі хлорид-іони будуть відтитровані.

В точці еквівалентності концентрація катіонів аргентуму складає $1.35 \cdot 10^{-5}$ М. Звідси можемо розрахувати мінімальну концентрацію хромат-іонів, необхідну для появи осаду аргентум хромату:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_s}{[Ag^+]^2} = \frac{10^{-11.92}}{(1.35 \cdot 10^{-5})^2} = 6.60 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

4. В сильно-лужному середовищі буде випадати осад оксиду срібла, а в сильно-кислому хромат-іони будуть приєднувати протон та в утворенням гідроаніону, що завищить результати титрування, бо фактична концентрація хромат-іонів зменшиться. Приймається також реакція розчинення аргентум хромату.

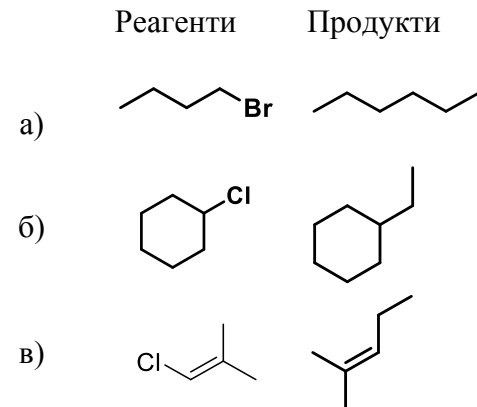


6. Реагенти Гілмана

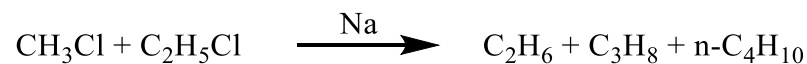
1. Електрофіл – позитивно-заряджена або нейтральна молекулярна частинка, яка має електроннедефіцитний атом(-и), що може утворювати новий ковалентний зв'язок з нуклеофільним атомом. Нуклеофіл – негативно-заряджена або нейтральна молекулярна частинка, яка містить високоенергетичну електронну пару (неподілена електронна пара, електронна пара σ - чи π -зв'язку), здатну до утворення ковалентного зв'язку з електроннедефіцитним атомом електрофілу.

2. У літій диетилкупраті присутні ковалентні полярні зв'язки (C-H, C-C, C-Cu) та йонний зв'язок .

3.



4.



На відміну від класичної реакції Вюрца, реакція Корі-Хауза дає можливість селективно синтезувати *несиметричні* похідні алканів.

7. Завдання експериментального туру.

1) А — Cu

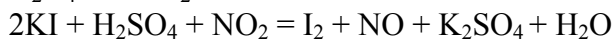
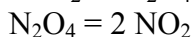
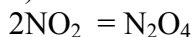
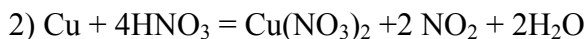
Б — HNO₃

В — NO₂

Г — Cu(NO₃)₂

Д — N₂O₄

Е — KI



3) Для зниження температури суміші

4) Під час охолодження суміші рівновага зміщується в сторону димеризації, отже, відповідно до принципу

Ле-Шательє, реакція екзотермічна.