

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1

1. Формулы указанных кристаллогидратов:

$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ – алюмокалиевые квасцы

$M(\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}) = 160 + 5 \times 18 = 160 + 90 = 250$ г/моль, причем массовая доля воды в кристаллогидрате купороса $w_1 = 90/250 = 0.36$ (36 %).

$M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}) = 258 + 12 \times 18 = 258 + 216 = 474$ г/моль, причем массовая доля воды в кристаллогидрате квасцов $w_2 = 216/474 = 0.46$ (46 %)

Обозначим массу исходной смеси m , а массовую долю купороса в ней как x .

Тогда, масса купороса в смеси $m \cdot x$, а масса воды, содержащейся в купоросе $0.36 \cdot m \cdot x$.

Для квасцов: массовая доля в смеси $1-x$, масса квасцов в смеси $m \cdot (1-x)$, масса воды, содержащейся в квасцах $0.46 \cdot m \cdot (1-x)$.

Масса всей воды в смеси: $0.36 \cdot m \cdot x + 0.46 \cdot m \cdot (1-x)$.

Массовая доля всей воды в смеси:

$$(0.36 \cdot m \cdot x + 0.46 \cdot m \cdot (1-x)) / m = 0.4$$

После сокращения на m , получаем:

$$0.36 \cdot x + 0.46 \cdot (1-x) = 0.4$$

$$x = 0.6$$

Итак, в смеси 60 % медного купороса и 40 % квасцов.

2. Аквакомплексы – это комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы воды. Кристаллогидраты купоросов и квасцов – типичные примеры аквакомплексов, например формулу медного купороса можно записать в виде $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$.

Между ионом-комплексобразователем и лигандом (молекулой воды) в аквакомплексах образуется донорно-акцепторная связь.

3. Медный купорос обладает дезинфицирующими и антисептическими свойствами, используется для борьбы с болезнями растений, а также как удобрение в сельском хозяйстве, т.к. медь усиливает морозоустойчивость растений и улучшает фотосинтез. Используют его и в строительстве, для предотвращения процессов гниения и образования грибка. Медный купорос используют в металлургии для получения меди и медных покрытий.

Квасцы применяют в различных отраслях промышленности: в кожевенной и фотопромышленности – как дубящее средство, в красильной – как протрава при крашении тканей, в бумажной – для проклеивания бумаги. Они обладают противомикробным и противовоспалительным действием, подсушивают кожу и раньше применялись в медицинской практике и косметологии, но теперь их вытеснили другие средства.

Разбалловка (всего 20 баллов):

Выведение формулы квасцов из условия задачи или проверка формулы расчетом: 4 балла

Указана правильная формула медного купороса: 1 балл

Вычислены массовые доли воды в гидратах: $1.5 + 1.5 = 3$ балла

$$\omega = m/m(\text{навески}) \cdot 100\% = 0.0279 \cdot 100 / 0.328 = 8.52\%$$

- б) Цинк и свинец при совместном определении определяли в 25.00 мл исходного раствора, поэтому вначале необходимо пересчитать объем трилона Б, идущий на титрование свинца в данной пробе:

$$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr})(\text{для Pb}) = 25 \cdot 10.8 / 100 = 2.7 \text{ мл}$$

Следовательно, на титрование цинка пойдет $25 - 2.7 = 24.9$ мл раствора т.Б.

Отсюда:

$$C(\text{Zn}^{2+}) = 24.8 \cdot 0.0025 / 25 = 0.00245 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{Zn}) = 0.00245 \cdot 500 \cdot 65 / 1000 = 0.0796 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Zn}) = 0.0796 \cdot 100 / 0.328 = 24.27\%$$

- в) Для вычисления массовой доли меди, во первых, рассчитаем объем трилона Б, пошедший на титрование цинка и свинца, учитывая, что объем титруемой смеси 10 мл: $V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr})(\text{для Pb}) = 27.6 \cdot 10 / 25 = 11.04$ мл

Следовательно, на титрование меди идет $37.5 - 11.04 = 26.46$ мл раствора т.Б.

Отсюда:

$$C(\text{Cu}^{2+}) = 26.04 \cdot 0.0025 / 10 = 0.00651 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{Cu}) = 0.00651 \cdot 500 \cdot 64.5 / 1000 = 0.2099 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Cu}) = 0.2099 \cdot 100 / 0.328 = 64.01 \%$$

4. Метод комплексонометрии, основан на реакции образования прочных комплексных соединений ионов металлов с производными аминополикарбоновых кислот. В практике анализа наиболее часто применяют комплексон III (ЭДТА). С катионами металлов ЭДТА образует комплексные соединения в соотношении 1:1.
5. Связывание определяемого катиона в комплекс происходит тем полнее, чем прочнее образующийся комплекс. Для этого титрование комплексонами проводят при строго определенных условиях, из которых наибольшее значение имеет pH титруемого раствора. Титрование нельзя вести в сильноокислом растворе, т.к. при этом равновесие комплексообразования смещается влево (в сторону исходных веществ). Но титрование нельзя вести и в сильноокислой среде, т.к. при этом возможно протекание конкурирующей реакции образования малорастворимых гидроксидов металлов.

Разбалловка (всего 20 баллов):

- 1. Формула трилона Б: 2 балла*
- 2. Уравнения реакций: 10·1 балл = 10 баллов*
- 3. Массовые доли металлов: 3·2 балла = 6 баллов*
- 4. Метод комплексонометрии: 1 балл*
- 5. pH раствора: 1 балл*

Задача 3

1. Механизм реакции образования свободных гидроксильных радикалов $\text{OH}\cdot$:
Реакция разложения H_2O_2 часто протекает по радикально-цепному механизму, при этом роль катализатора заключается в иницировании свободных радикалов. Так, в смеси водных растворов H_2O_2 и Fe^{2+} (так называемый реактив Фентона) идет реакция переноса электрона с иона Fe^{2+} на молекулу H_2O_2 с

образованием иона Fe^{3+} , а также аниона OH^- и свободного гидроксильного радикала $OH\cdot$.

Радикал $OH\cdot$ очень активен. Если в системе есть органические соединения, то возможны их разнообразные реакции с гидроксильными радикалами. Так, ароматические соединения окисляются (бензол, например, превращается в фенол), непредельные соединения могут присоединить гидроксильные группы по двойной связи.

В отсутствие же подходящих реагентов $OH\cdot$ реагирует с H_2O_2 с образованием менее активного радикала $HO_2\cdot$, который способен восстанавливать ионы Fe^{2+} , что замыкает каталитический цикл:



2. Определим кинетический порядок реакции окисления фенола.

Находим количество фенола $v(t)$, находящегося в воде в указанные промежутки времени t , и рассчитываем константы нулевого, первого и второго порядков (k_0 , k_1 , k_2 , соответственно).

t, мин	2	4	6	8	10	20	30	40
m (к-ты), г	0.2103	0.3825	0.5234	0.6388	0.7333	1.003	1.1023	1.1388
$v(t)$, ммоль	8.19	6.70	5.49	4.49	3.68	1.35	0.50	0.18
$k_0 \cdot 10^{-3}$	0.91	0.82	0.75	0.69	0.63	0.43	0.32	0.25
k_1	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1001
k_2	11.1	12.3	13.7	15.3	17.2	31.9	63.7	134.3

Как видно из таблицы, постоянной является константа первого порядка, следовательно, данная реакция первого порядка.

Константа скорости равна 0.1 мин^{-1} .

3. Находим период полупревращения фенола:

Если v_0 фенола = 0.01 моль, то $v(t) = \frac{1}{2} \cdot 0.01 = 0.005$ моль, отсюда период полупревращения: $t_{1/2} = (1/0.1) \cdot \ln(0.01/0.005) = 6.9$ мин

4. Количество фенола через 5 минут равно

$$\ln v(t) = \ln v_0 - kt = \ln 0.01 - 0.1 \cdot 5 = -5.105$$

$v(t) = 0.00607$ моль или 0.5702 г, содержание фенола равно 57.02 мг/л

5. Исходное содержание фенола равно 940 мг/10 л = 94.00 мг/л

10 ПДК составляет: $10 \cdot 0.001 \text{ мг/л} = 0.01 \text{ мг/л}$

Время достижения данной концентрации равно:

$$t = (1/0.1) \cdot \ln(94.00/0.01) = 91.5 \text{ мин}$$

Примечание: ориентировочные значения могут быть получены графически без вычислений на калькуляторе.

Разбалловка (всего 20 баллов):

1. Механизм: 8 баллов

2. Нахождение порядка реакции: 6 баллов

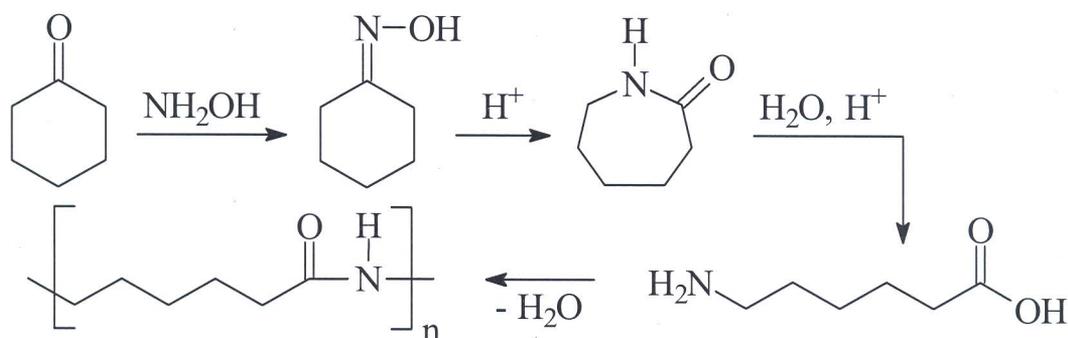
3. Ответы на вопросы 3-4: 3·2 балла = 6 баллов

Задача 4

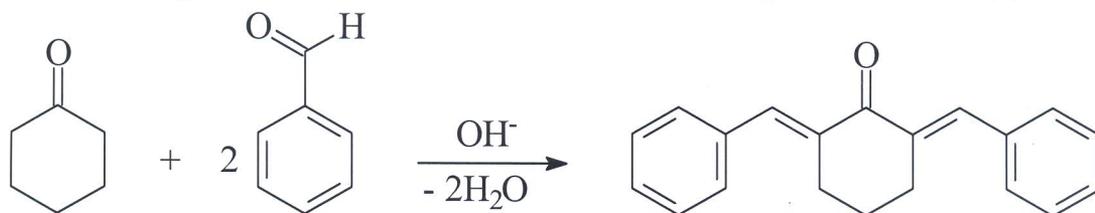
1. Решение следует начать с определения строения неизвестного исходного кетона **A**. Это можно сделать, перебирая возможные брутто-формулы и приравнивая их к значению молярной массы соединения **A**.

а) Для брутто-формулы насыщенного кетона $C_nH_{2n}O$, решение уравнения $12 \cdot n + 2 \cdot n + 16 = 98$ не дает целочисленного значения.

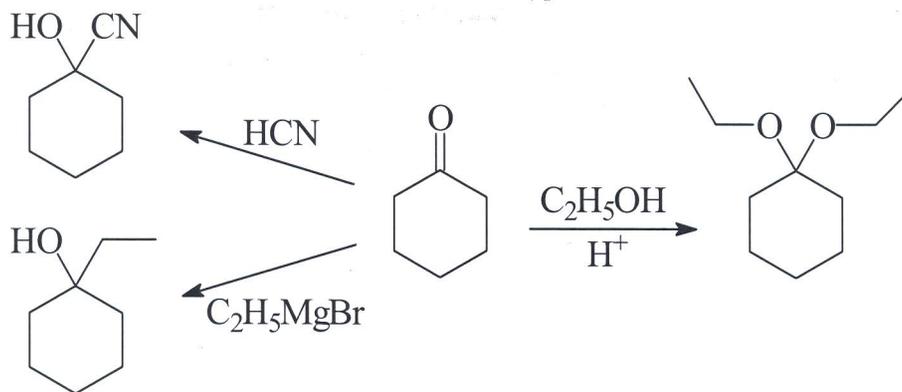
Для брутто-формулы ненасыщенного кетона $C_nH_{2n-2}O$, соответствующее уравнение $12 \cdot n + 2 \cdot n - 2 + 16 = 98$ дает ответ шесть. Таким образом, соединение **A** включает 6 атомов углерода и содержит кроме карбонильной группы одну двойную связь или цикл. Поскольку в условии задачи указано, что данное соединение имеет симметричное строение, двойная связь, нарушающая симметрию молекулы, исключается. Из циклических кетонов данному условию удовлетворяют только симметричные диметилциклобутаноны и циклогексанон. Последний как раз является исходным соединением в синтезе капролактама, из которого получают капрон. Таким образом, соединение **A** – это циклогексанон.



б) Для установления строения **B** также воспользуемся расчетами. Поскольку молярная масса бензальдегида 106 г/моль, то становится очевидно, что для получения соединения **B** (274 г/моль) на одну молекулу соединения **A** (98 г/моль) необходимо две молекулы бензальдегида. Разница в 36 г/моль соответствует двум молекулам воды, выделяющимся в ходе реакции. Далее исходя из реакционной способности данных соединений легко вывести схему протекающей реакции, известной как альдольно-кетоновая конденсация.



2. Уравнения реакций:



Разбалловка (всего 20 баллов):

1. Установление строения A: 6 баллов

Схема получения капрона: 3 балла

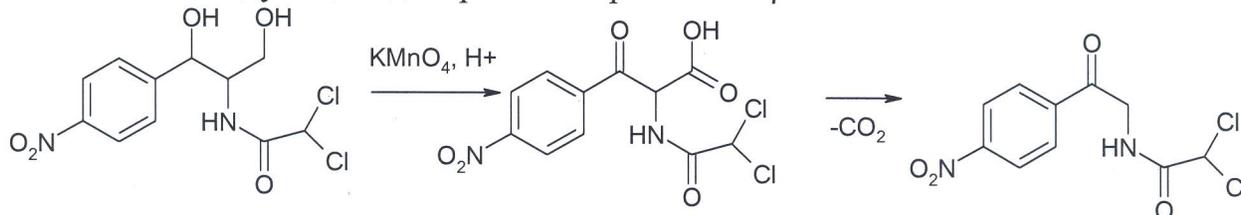
Установление строения B: 3 балла

Уравнение реакции превращения A в B: 2 балла

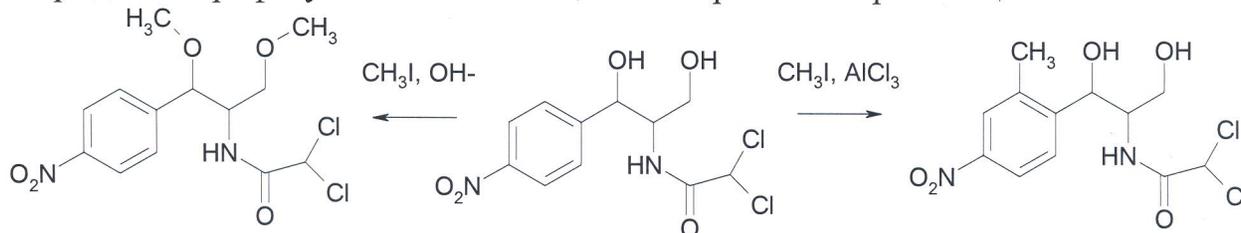
2. Уравнения реакций: 3·2 балла = 6 баллов

Задача 5

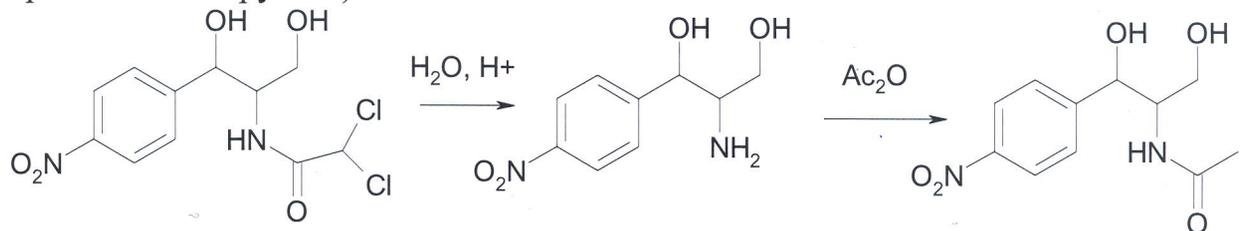
Превращение а – окисление первичных спиртов до кислот, а вторичных до кетонов с последующим декарбоксилированием β-кетокислоты:



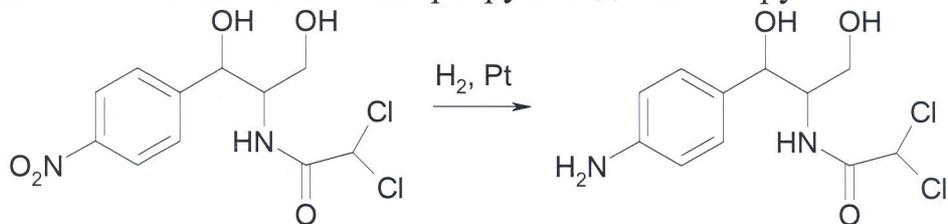
Превращение б – алкилирование спиртовых групп и реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу в бензольный цикл по правилам ориентации:



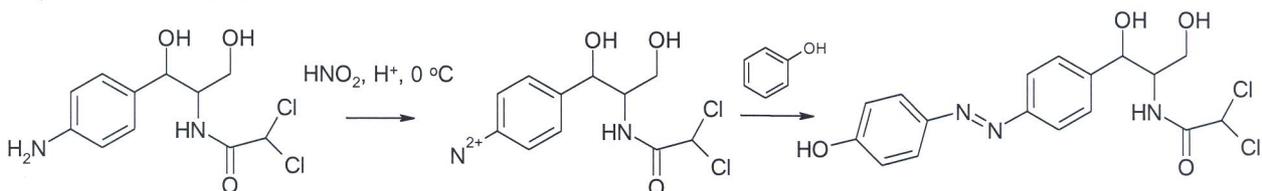
Превращение в – гидролиз амидной связи в кислой среде с последующим ацилированием образованного амина (при этом могут быть ацилированы и гидроксильные группы):



Превращение г – восстановление нитрогруппы до аминогруппы:



Превращение д – классическое получение солей диазония с последующей реакцией азосочетания:



*Разбалловка (всего 20 баллов):
Уравнения реакций: 9·2 балла = 18 баллов
Логика представления материала: 2 балла*