

## 10 класс

### Задача 10-1

Произведение растворимости для гидроксида свинца(II) равно  $1,4 \cdot 10^{-20}$ . Юный химик Витя заметил, что это соответствует данным большинства таблиц растворимости, в которых вещество значится, как нерастворимое (менее 0,01 г на 100 г воды). Однако в некоторых таблицах гидроксид свинца(II) отмечен как малорастворимый (от 0,01 до 1 г на 100 г воды), и Витя решил проверить это экспериментально. Он приготовил 400 мл насыщенного при 20 °С раствора этого вещества и пропустил через раствор избыток сероводорода. Поняв, что собрать и взвесить полученный осадок невозможно, он добавил к полученной суспензии избыток водного раствора пероксида водорода, дабы осадок стал белым и более плотным. Но тут же Витя понял, что допустил ошибку, и осадок теперь представляет трудноразделимую смесь. Исправить ошибку он решил добавлением к смеси заведомо достаточного количества  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с последующим кипячением. В конце концов ему удалось отделить осадок от раствора, промыть его дистиллированной водой и высушить. Масса полученного осадка составила 86 мг.

- а) Рассчитайте величину растворимости (мг на 100 г воды) гидроксида свинца(II) как для электролита, исходя из величины ПР.*
- б) Поясните смысл проведённого Витей эксперимента, подтверждая рассуждения уравнениями всех протекавших реакций. Какую ошибку допустил Витя? Какие ещё недостатки имела его методика?*
- в) Исходя из результатов эксперимента, определите растворимость гидроксида свинца(II) (мг на 100 г воды), пренебрегая несовершенством методики. Объясните разницу с результатом, полученном в пункте а).*

Юный химик Витя понял, что при столь малой массе осадка несовершенства методики внесут заметную погрешность, и провел эксперимент снова, но со следующими изменениями: во-первых, Витя добавил стадию кипячения после добавления избытка сероводорода, а во-вторых, после обработки пероксидом водорода вместо сульфита натрия использовал ацетат бария. Масса конечного осадка оказалась равной 70 мг.

- г) Почему масса осадка во втором опыте оказалась значительно меньше, чем в первом? Рассчитайте уточнённую растворимость гидроксида свинца(II) по результатам второго эксперимента.*

### Задача 10-2

В 1885 году на одном из рудников в Германии был найден новый минерал, который был назван Юлиусом Вайсбахом, математиком и естествоиспытателем, «аргиродит», от

греческого «серебросодержащий». Найденный минерал вызвал большой научный интерес, поскольку содержал в своем составе новый элемент **X**.

а) *Расчетом установите, какой химический элемент входит в состав аргиродита, если в природе этот элемент состоит из смеси пяти стабильных изотопов с массовыми числами 70, 72, 73, 74, 76, при этом распространенность изотопа с массовым числом 70 составляет 22,55%, 72 – 27,37%, 74 – 34,74%, а распространенность изотопов с массовыми числами 73 и 76 одинакова.*

При прокаливании в токе воздуха аргиродит образует серебро, оксид элемента **X** в его высшей степени окисления и некоторый газообразный продукт реакции, который является оксидом элемента **Y** в его немаксимальной степени окисления, причем мольное отношение оксидов элементов **X** и **Y** в реакции прокалывания составляет 1:6.

б) *Расчетом установите формулу аргиродита, если массовая доля серебра в нем 76,50%, а элемента **X** – 6,44%, и в состав аргиродита не входят другие химические элементы, помимо Ag, **X** и **Y**.*

Разделить смесь образовавшегося в описанном процессе серебра и оксида элемента **X** можно действием концентрированного раствора гидроксида калия.

в) *Запишите в молекулярном виде возможные уравнения реакций, позволяющие разделить серебро и оксид элемента **X**. Приведите названия веществ, которые могут образовываться в результате данных реакций.*

Широко известно водородное соединение элемента **X** в его высшей степени окисления. Любопытна реакция этого соединения с эквивалентным количеством натрия в диметоксиэтаноле при пониженной температуре, в результате которой выделяется газообразный водород и образуется соединение, содержащее натрий, элемент **X** и водород.

г) *Приведите химическую формулу и название этого водородного соединения элемента **X**. Каково пространственное строение такой молекулы? Запишите уравнение описанной реакции взаимодействия водородного соединения элемента **X** с натрием. Какова степень окисления элемента **X** в продукте реакции? Как называется продукт реакции?*

### Задача 10-3

Дихроматометрия – один из методов окислительно-восстановительного титрования. Его основу составляют реакции окисления раствором дихромата калия, который готовится по точной навеске. Раствор дихромата калия может храниться без изменения концентрации при различных температурах, даже относительно высоких, в течение длительного времени. В связи с этим нет необходимости стандартизации этого раствора непосредственно перед титрованием, в отличие от, например, раствора перманганата калия, который также широко

10 класс. Теоретический тур. Задачи. Вариант 2

применяется в окислительно-восстановительном титровании, но требует обязательного установления точной концентрации непосредственно перед применением. Важное прикладное значение в количественном титриметрическом анализе имеет реакция взаимодействия дихромат-ионов с иодид-ионами.

- а) *Запишите уравнение реакции взаимодействия дихромата калия и иодоводородной кислоты в молекулярном и сокращенном ионном виде.*

Известны следующие справочные данные:

	$I_2(тв.)$	$I^-(р-р)$	$K^+(р-р)$	$Cr_2O_7^{2-}(р-р)$	$Cr^{3+}(р-р)$	$H_2O(ж.)$
$\Delta_f H^\circ_{298},$ кДж/моль	0	-56,9	-252,1	-1491,9	-236,1	-286,0
$S^\circ_{298},$ Дж/(моль·К)	116,2	109,4	101,2	270,6	-215,6	70,0

Известно также, что  $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ В}$ ,  $F = 96485 \text{ Кл/моль}$ , а  $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$ .

- б) *Используя имеющиеся данные, рассчитайте значение  $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$ .*  
 в) *Определите значение рН, при котором константа равновесия реакции из п. а) составляет  $1,0 \cdot 10^{29}$ .*

В школьной химической лаборатории Василий методом дихроматометрии выполнял определение содержания иодида калия в йодированной поваренной соли. При планировании эксперимента Василий задумался, каково должно быть количество серной кислоты, добавляемой к реакционной смеси, и при любом ли значении рН реакция термодинамически возможна.

- г) *Запишите уравнение реакции, которая должна протекать в эксперименте Василия. Рассчитайте, при каких значениях рН реакция окисления дихромат-ионами иодид-ионов до свободного иода термодинамически возможна.*

### Задача 10-4

*«А написана эта задача на языке химии, и письма её – формулы молекулярные, названия номенклатурные и суть превращений химических, без коих нельзя понять по-человечески её слова: без них – тщетно кружение в тёмном лабиринте.»*

*адаптация цитаты Галилео Галилея*

Углеводород цимол был впервые синтезирован в 1841 году французским химиком Жаном Батистом Дюма действием  $P_2O_5$  на камфору  $C_{10}H_{16}O$ . В природе цимол встречается в составе семян зиры, известной также как кумин (отсюда и название углеводорода – *сутол*). За характерный запах зиры отвечает куминаль, или куминовый альдегид – ароматический альдегид с таким же углеродным скелетом, как у цимолы. Производными

цимола также являются изомерные монотерпеновые фенолы тимол и карвакрол: первый отвечает за запах тимьяна, а второй – за запах орегано.

Зиру ещё называют римским тмином и из-за схожести внешнего вида семян часто путают с тмином обыкновенным, хотя они относятся к разным родам (*кмин* и *тмин* соответственно) семейства зонтичных. Запах тмину обыкновенному придаёт монотерпеноид S-2-метил-5-изопропенил-2-циклогексенон, или попросту S-карвон. Его энантиомер, R-карвон, пахнет совершенно иначе и содержится в мяте колосистой. Оказывается, что оба карвона при нагревании в присутствии серной или фосфорной кислоты изомеризуются в карвакрол, а полным гидрированием тимола можно среди прочих стереоизомеров получить ментол, отвечающий за запах мяты перечной.

- а) Составьте структурные формулы цимола, куминаля, тимола и карвакрола. Сколько стереоизомеров образуется при полном гидрировании тимола?
- б) Составьте структурные формулы карвонов, графически изображая конфигурацию стереоцентров.
- в) Каково тривиальное название продукта декарбоксилирования куминовой кислоты?

Куминоин –  $\alpha$ -гидроксикетон, образующийся из куминаля путём бензоиновой конденсации – легко окисляется ацетатом меди(II) до куминила. При кипячении куминила с раствором щёлочи происходит бензиловая перегруппировка: присоединение гидроксид-аниона к карбонильной группе приводит к миграции арильного заместителя на соседний атом углерода, сопровождающейся переносом протона. Последующее подкисление позволяет выделить продукт состава  $C_{20}H_{24}O_3$ .

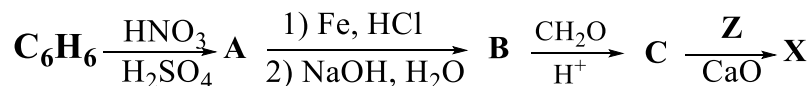
- г) Составьте описанную цепочку превращений куминаля, используя структурные формулы.

Куминонитрил (нитрил куминовой кислоты) пахнет очень похоже на куминаль и при этом более устойчив к действию внешней среды, поэтому куминонитрил заменяет куминаль в искусственных ароматических композициях. Известно, что длительное выдерживание куминонитрила с холодной хлорсульфоновой кислотой приводит к его тримеризации. Этот тример является гомологом киафенина и в экстремально основных средах работает как индикатор: под действием сильных органических оснований сначала окрашивается в розовый цвет, затем в фиолетовый, и в конце концов становится оранжевым.

- д) Объясните, почему куминонитрил устойчивее к действию внешней среды, чем куминаль.
- е) Учитывая, что киафенин имеет состав  $C_{21}H_{15}N_3$ , изобразите любые пять резонансных форм упомянутого оранжевого трианиона.

### Задача 10-5

Некоторый класс крупнотоннажных гетероцепных полимеров используется во многих сферах промышленности от производства изоляторов и защитных покрытий до изготовления подошв обуви. Для получения одного из полимеров этого класса в реакцию сополимеризации вводят этиленгликоль и вещество **X** (массовая доля углерода 71,99%), которое в промышленности получают из бензола по приведенной ниже схеме. На первой стадии используется избыток бензола, а на стадии получения **C** используется избыток **B**.



Вещество **X** относится к тому же классу соединений, что и вещество **Y**, печально известное в связи с катастрофой в Бхопале в 1984 году. Завод, находившийся в этом индийском городе, производил популярный в то время инсектицид севин из **Y** и 1-нафтола. В ходе аварии на производстве произошла утечка 42 тонн токсичного **Y**, что привело к рекордному количеству жертв среди всех техногенных катастроф.

В промышленности **Y** получают из органического соединения **D** (массовая доля углерода 38,67%) обработкой эквимольным количеством ядовитого соединения **Z** с запахом прелого сена. В результате реакции образуются равные количества соединений **E** и **F**. При действии оксида кальция **E** превращается в **Y**, теряя еще одну молекулу **F**. Полный гидролиз **Z** дает смесь веществ **F** и **G**. Эти же продукты наряду с водой и некоторым простым веществом образуются при полном сгорании **E** в кислороде.

- Приведите структурные формулы всех зашифрованных соединений, а также инсектицида севина. Кратко опишите ход своих рассуждений.
- Приведите названия веществ **E**, **Y**, **Z**.
- К какому классу относится полимер, получаемый из **X** и этиленгликоля? Приведите структурную формулу его мономерного звена.
- В чем заключается роль оксида кальция в реакциях получения **X** и **Y**? Предложите органическое вещество, которое могло бы быть использовано вместо  $\text{CaO}$ .