

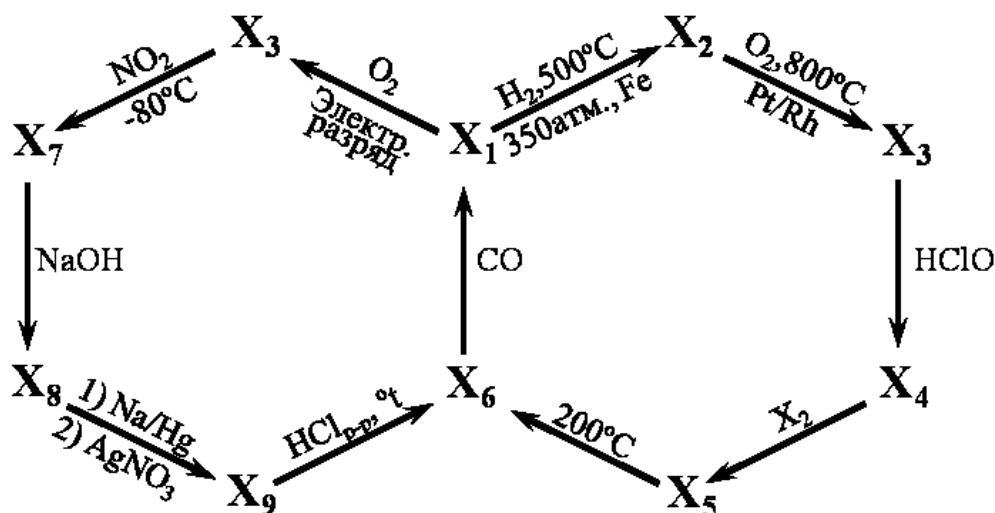
Оглавление

<i>Девятый класс</i>	4
Задача 9-1	4
Задача 9-2	4
Задача 9-3	6
Задача 9-4	7
Задача 9-5	8
<i>Десятый класс</i>	11
Задача 10-1	11
Задача 10-2	12
Задача 10-3	13
Задача 10-4	15
Задача 10-5	16
<i>Одиннадцатый класс</i>	18
Задача 11-1	18
Задача 11-2	19
Задача 11-3	20
Задача 11-4	22
Задача 11-5	23

Девятый класс

Задача 9-1

На предлагаемой Вашему вниманию схеме представлены превращения веществ $X_1 - X_9$, содержащих в своем составе один и тот же элемент.



В таблице приведены некоторые свойства части из представленных на схеме веществ.

Вещество	Окраска вещества при н.у.	Среда при растворении в воде	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$
X_1	Не окрашено	Нейтральная	-210	-196
X_2	Не окрашено	Щелочная	-78	-33
X_3	Не окрашено	Нейтральная	-164	-152
X_7	Синяя	Кислая	-102	4,5

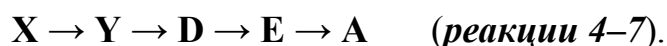
1. Установите формулы и названия веществ $X_1 - X_9$. Оценивается любое ОДНО из правильных названий каждого из веществ.
2. Напишите уравнения представленных на схеме реакций.

Задача 9-2

Получение вещества X – широко используемого окислителя – рекомендуют проводить растворением оксида A (9,33 % O) в безводной уксусной кислоте (CH_3COOH) при температуре 30–40 $^\circ\text{C}$ при интенсивном перемешивании раствора (*реакция 1*). Вещество X чрезвычайно чувствительно к влаге, в присутствии которой в реакционной смеси тотчас выпадает черный осадок

оксида **В** (*реакция 2*). Выбор оксида **А** для получения вещества **Х** оправдан в связи с тем, что одновременно с солью **Х** образуется соль **У**, последняя связывает всю выделяющуюся в ходе реакции воду в кристаллогидрат $Y \cdot 2H_2O$, устойчивый ниже $45^\circ C$. Кристаллогидрат соли **У** растворим в безводной уксусной кислоте существенно лучше вещества **Х**. Оно выпадает в осадок при охлаждении раствора. Для получения дополнительной порции целевого продукта после отделения осадка **Х**, через оставшийся после реакции раствор **У** в безводной уксусной кислоте (в присутствии какого-либо водоотнимающего реагента) рекомендуют пропустить ток сухого хлора при $80^\circ C$ до прекращения выпадения осадка, содержащего смесь **Х** и **С** (*реакция 3*). При этом в реакционной смеси (по завершении выпадения осадка) не остается никаких веществ, кроме растворителя.

При нагревании **Х** на воздухе происходит ряд превращений (указаны только твердые вещества):



Растворение соли **Д** или оксида **Е** в уксусной кислоте приводит к соли **У**, причем в случае **Д** процесс сопровождается выделением газа. (*реакции 8 и 9*).

При переходе $E \rightarrow A$ увеличение массы составляет 2,39 %.

Все неизвестные вещества содержат элемент **Z**.

Вопросы:

1. Определите все неизвестные вещества, установите элемент **Z**. Ответ обоснуйте.
2. Определите вещества **А–Е**, **Х**, **У**. Ответ обоснуйте, состав **А** и **Е** подтвердите расчетом. Составьте уравнения всех реакций в описанной методике, а также превращений при нагревании **Х**.
3. Предложите способ получения в одну стадию оксида **В** из: а) **А**, б) **У**. (*реакции 10 и 11*).

4. Составьте уравнение взаимодействия **В** в присутствии H_2SO_4 с:

а) H_2O_2 (выделяется газ с резким запахом),

б) MnSO_4 (изменение окраски раствора). (*реакции 12 и 13*).

5. Растворимость **С** при $25\text{ }^\circ\text{C}$ в воде составляет 1,067 %, а при $100\text{ }^\circ\text{C}$ 3,203%. Определите массу **С** и объем воды, которые необходимо взять для того, чтобы в результате однократной перекристаллизации получить 1,00 г вещества при охлаждении кипящего раствора до $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Задача 9-3

Для получения бесцветного газа **Х** Крокодил Гена использовал следующий способ. Он взял из банки неизвестный серебристо–белый металл **У**, предварительно очищенный от керосина, в котором он хранился, и сжег его на воздухе. Из 3,22 г **У** при сжигании образовалось 5,46 г жёлтого порошка **З**. Этот порошок Крокодил внес в холодную воду. Образовавшийся раствор он подкислил серной кислотой и добавлял к нему медленно по каплям разбавленный раствор перманганата калия. Выделился газ **Х**. Гена легко написал схему реакции со всеми реагентами и правильными продуктами, но затем надолго задумался над расстановкой коэффициентов. В конце концов, он составил уравнение реакции, по которому из 5,46 г порошка **З** и перманганата калия должно было получиться 4,704 л (н.у.) газа **Х**. Однако реально он получил его в 3,5 раза меньше, чем ожидал.

Когда Чебурашка повторял этот опыт с друзьями в школе, он взял свежеприготовленный раствор свежеперекристаллизованного перманганата калия. У них газ сначала вообще не выделялся, а затем (через несколько минут после смешения реагентов) реакция «пошла», но газа выделилось в 3 раза меньше, чем по расчету Гены.

Старуха Шапокляк, повторяя опыт Крокодила, сразу добавила побольше перманганата калия и пошла подглядывать за Чебурашкой, надолго оставив реакцию без присмотра. Интересно, что ее результат лучше всего приблизился к расчету, проведенному Крокодилом. Полученный ею газ занимал объем всего в

2 раза меньше, чем его должно было получиться в соответствии с уравнением Гены.

1. Установите неизвестные вещества **X**, **Y**, **Z**. Состав **Z** подтвердите расчетом. Напишите уравнение реакции горения металла **Y** на воздухе.
2. Используя данные задачи по объему выделившихся газов, запишите несколько вариантов уравнений реакций вещества **Z** с раствором перманганата калия в кислой среде:
 - реакции, выполненной Чебурашкой (со свежеприготовленным раствором свежеперекристаллизованного перманганата калия [уравнение 1]);
 - реакции, написанной и уравненной Крокодилем Геной [уравнение 2];
 - реакции, проведенной Крокодилем Геной [уравнение 3];
 - реакции, проведенной Старухой Шапокляк [уравнение 4].

В каждом случае укажите вещество (вещества) – окислитель и вещество (вещества) – восстановитель.

3. Выскажите предположение, почему в реакции, которую проводил Чебурашка с друзьями, газ сначала не выделялся, а затем реакция «пошла».
4. Укажите условия реакции, необходимые для образования такого количества газа, как получила Старуха Шапокляк.

Примечание: Объемы всех газов приведены при н. у.

Задача 9-4

Некая неорганическая кислота образует три вида натриевых солей (I – III), кристаллизующихся из водного раствора. При нагревании до 500 °С они превращаются в три других соли (IV – VI), отличающихся количественным составом. Натриевые соли хорошо растворимы в воде, добавление к ним растворов солей серебра вызывает выпадение осадков, растворимых в 2 М растворе аммиака. Осадки, образующиеся при добавлении растворов солей бария, растворяются при действии 2 М раствора азотной кислоты. Соль IV, при прибавлении соли бария или серебра, образует слабую белую муть. А при

обратном порядке смешивания устойчивое помутнение возникает при добавлении первых капель реагента.

Номер соли	Свойства				
	+ р-р AgNO ₃ (недост.)	+ р-р Ba(NO ₃) ₂ (недост.)	$\Delta m, \%$ *	рН водн. р-ра соли	Твердый остаток прокаливания
I	Желтый осадок	Белый осадок	34,62	слабо кислый рН~4,5	IV
II	Желтый осадок	Белый осадок	62,85	слабо щелочной рН~9	V
III	Желтый осадок	Белый осадок	56,84	щелочной рН~12	VI
VI	Желтый осадок	Белый осадок			
V	Белый осадок	Белый осадок			
IV	—	—			

* $\Delta m, \%$ – потеря массы при прокаливании твердых форм, кристаллизующихся из водных растворов

Определите состав исходных солей (**I – III**) и продуктов термического разложения (**IV – VI**). Ответ обоснуйте.

Напишите уравнения реакций: термического разложения (3 уравнения), осаждения нитратом серебра (4 уравнения) и растворения этих осадков в NH₃ (1 реакция); осаждения нитратом бария (4 реакции) и растворения этих осадков в HNO₃ (3 реакции). Всего 15 уравнений.

Нарисуйте геометрическое строение анионов солей **I – VI** и прокомментируйте Ваш рисунок.

Задача 9-5

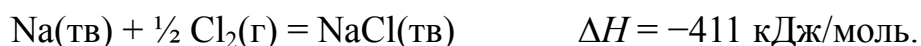
Энергия кристаллической решётки

Количественной мерой устойчивости кристалла является энергия кристаллической решётки, то есть энергия, которую необходимо затратить, чтобы превратить 1 моль твердого ионного соединения в газ, состоящий из ионов. Например, для хлорида натрия эта энергия равна энтальпии реакции



Энергию кристаллической решётки нельзя измерить экспериментально, но можно определить с помощью термохимического цикла, предложенного двумя нобелевскими лауреатами – немецким физиком М. Борном и немецким химиком Ф. Габером.

Энтальпию образования 1 моль хлорида натрия из твёрдого натрия и газообразного хлора можно измерить:



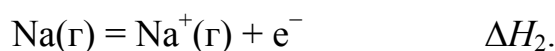
(Положительное значение энтальпии означает, что реакция эндотермическая, а отрицательное – что реакция экзотермическая.)

Используя цикл Борна–Габера, представим, что этот процесс протекает в пять стадий:

1. Превращение твёрдого натрия в газ:



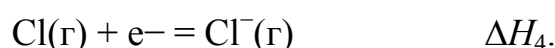
2. Превращение атомов натрия в положительные ионы:



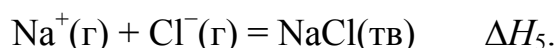
3. Диссоциация молекул хлора на атомы:



4. Превращение атомов хлора в отрицательные ионы:



5. Взаимодействие ионов натрия и хлора с образованием кристаллического NaCl:



Задания

1. В правой колонке таблицы приведены значения ΔH перечисленных реакций (в неверном порядке). Расположите значения ΔH реакций в правильном порядке в левой колонке.

$\Delta H_1 =$?	-349 кДж/моль
$\Delta H_2 =$		107 кДж/моль
$\Delta H_3 =$		244 кДж/моль
$\Delta H_4 =$		496 кДж/моль

Используя приведённые данные, рассчитайте энергию кристаллической решётки хлорида натрия.

2. Каков знак полученного значения энергии кристаллической решётки (положительный или отрицательный?) Почему? Объясните.

3. Качественно предскажите, как от энергии кристаллической решётки NaCl будут отличаться энергии решёток LiCl, KCl, NaF и NaBr (больше или меньше). Почему? Объясните.

4. Энергия кристаллической решётки хлорида магния равна 2524 кДж/моль. Объясните отличие этой величины от энергии решётки хлорида натрия.

5. Известны следующие энтальпии ионизации атомов натрия и магния:



Используя эти данные, предложите своё объяснение, почему не существует кристаллических а) NaCl₂ и б) MgCl.

6. Энтальпии гидратации ионов Na⁺(г) и Cl⁻(г) равны -406 кДж/моль и -377 кДж/моль соответственно.

а) Выделяется или поглощается теплота при растворении кристаллического хлорида натрия в воде? Ответ подтвердите расчётом энтальпии реакции растворения.

б) Сколько теплоты выделится (или поглотится) при растворении в воде 46.8 г кристаллического NaCl?

Полезные знания

Энергия электростатического взаимодействия двух зарядов пропорциональна их величинам и обратно пропорциональна расстоянию между ними.

Десятый класс

Задача 10-1

Белый, легко растворимый в воде минерал (вещество **A**) впервые был обнаружен в Хибинах в 1979 году. Минерал встречается на Кольском полуострове и в некоторых районах Канады в виде порошковатых налётов на поверхности и в пустотах щелочных пород.



Навеску вещества **A** массой 1,868 г исследовали методом синхронного термического анализа, позволяющим одновременно определять изменение массы и тепловые эффекты при термических превращениях веществ. В таблице представлены результаты анализа:

Температура, °С	Продукт реакции	Превращение	Потеря массы, г	$\Delta_r Q$, Дж
95	B	A → B	0,378	-199
300	B	B → B	0,095	-189

Другую навеску **A** массой 1,905 г растворили в 50 мл дистиллированной воды. К полученному раствору, окрашивающему универсальную индикаторную бумагу в синий цвет, добавили 50,00 мл 0,5000 М раствора хлорида кальция. Выпавший при этом белый осадок **Г** отфильтровали, промыли 20 мл дистиллированной воды и высушили при 75 °С до постоянной массы 1,840 г. Затем этот осадок нагрели до 190 °С, в результате чего было получено вещество **Д** массой 1,455 г. Раствор, оставшийся после фильтрования вещества **Г**, количественно перенесли в мерную колбу объёмом 250,0 мл, добавили туда же раствор от промывания осадка, после чего довели раствор в колбе до метки дистиллированной водой. Аликвоты (пробы) полученного раствора объёмом 25,00 мл титровали 0,1000 М раствором натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, Трилон Б) в присутствии индикатора эриохромового чёрного **T** до синей окраски раствора. На титрование трёх аликвот потребовалось 14,35, 14,23 и 14,33 мл раствора ЭДТА.

Задания:

1. Определите формулы веществ А–Д. Ответ обоснуйте, состав подтвердите расчётами.

2. Приведите уравнения всех описанных в условии химических реакций, кроме реакции с участием ЭДТА.

Известно, что ионы Ca^{2+} окрашивают индикатор в синий цвет, но образуют с ЭДТА прочный комплекс состава 1 : 1; при этом раствор вещества А с ЭДТА не взаимодействует. Вещество Г широко используется в качестве удобрения.

3. Рассчитайте, сколько формульных единиц вещества А приходится на элементарную ячейку, если его плотность равна $2,06 \text{ г/см}^3$. Если Вы не смогли определить состав А, то приведите выражение для числа формульных единиц Z в зависимости от молярной массы M вещества А.

А имеет ромбическую кристаллическую решётку. Элементарная ячейка представляет собой параллелепипед со сторонами 10,34, 16,82 и 6,60 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$). Все углы параллелепипеда равны 90° .

4. Рассчитайте стандартную теплоту образования веществ А и Б $Q_f(\text{А})$ и $Q_f(\text{Б})$, если $Q_f(\text{В}) = 3188 \text{ кДж/моль}$, $Q_f(\text{H}_2\text{O}) = 286 \text{ кДж/моль}$.

Задача 10-2

Работы Уильяма Нанна Липскомба (Нобелевская премия, 1976), посвящённые ряду соединений элемента X, прояснили доселе непонятный характер химических связей и связанные с ним свойства некоторых соединений, называемых *электронодефицитными*. В молекулах таких соединений на одну связь приходится менее чем по два электрона.

Одним из простейших представителей таких соединений является газ А с плотностью по воздуху около 1, в молекуле которого присутствует 12 валентных электронов и 8 химических связей.

1. Определите элемент X. Найдите формулу газа А и изобразите строение его молекулы. С каким тропическим плодом и почему связано название некоторых связей в молекуле А?

А весьма реакционноспособен: постепенно разлагается водой с образованием кислоты **Б** (17,48 % **X**) (*реакция 1*), на воздухе может самопроизвольно воспламеняться уже при комнатной температуре с выделением огромного количества тепла (*реакция 2*), при взаимодействии с гидридом натрия в эфире образует вещество **В** (28,58 % **X**) (*реакция 3*), находящее широкое применение в органическом синтезе.

2. Определите формулы веществ **Б** и **В**, напишите уравнения реакций *1–3*. Для каких целей в органическом синтезе используют вещество **В**?

Элемент **X** способен к образованию и более сложных электронодефицитных соединений – *кластеров*, содержащих связи между атомами **X**. Примерами таких кластеров могут служить двухзарядные анионы **Г**, **Д** и **Е**, сведения о составе и структуре которых, а также соединения **А** приведены в таблице:

	Количество валентных e^-	Количество связей X–X	Число структурно неэквивалентных атомов X	Массовая доля X
А	12	0	1	78,14 %
Г	22	9	2	91,47 %
Д	26	12	2	91,47 %
Е	30	15	2	91,47 %

3. Определите формулы кластерных анионов **Г**, **Д** и **Е**, если известно, что все они состоят из тех же элементов, что и **А**. Изобразите пространственное строение данных кластеров. И назовите фигуры в вершинах которых находятся атомы **X**.

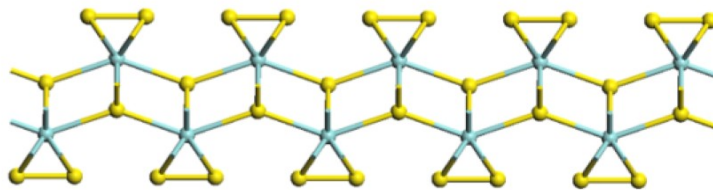
Задача 10-3

Рассеянный элемент

Рассеянный элемент **X** широко распространен в земной коре. Его соединения находят разнообразные применения – от изготовления зубных коронок до имитации драгоценных камней.

Бинарное соединение **А** элемента **X** имеет слоистую структуру (фрагмент слоя показан ниже). Оно обладает интересным и важным свойством:

нанопленки **A** служат отличными катализаторами электроокисления воды до кислорода в щелочной и нейтральной среде.



При растворении **A** в горячей концентрированной серной кислоте образуются два продукта, один из которых (**B**) выделяется в виде газа. Из полученного раствора при охлаждении выпадают кристаллы вещества **C**, которые при последовательном нагревании до 900 °С теряют сначала 15,21 %, потом 5,07 % и наконец еще 45,05 % массы (все проценты – от исходной массы осадка). Конечный продукт разложения – бинарное соединение **D**, в котором массовая доля элемента **X** в 1,52 раза больше, чем в соединении **A**. Вещество **D** также может быть получено непосредственно из **A** в одну стадию. Известно, что **D** служит основой твердого электролита в некоторых источниках тока – топливных элементах.

1. Определите элемент **X** и установите формулы веществ **A** – **D**. Ответ подтвердите расчетами.

2. Напишите уравнения всех реакций, о которых идет речь в задаче (всего – 5 реакций).

3. Напишите электронно-ионное уравнение полуреакции образования кислорода при окислении воды в щелочной среде.

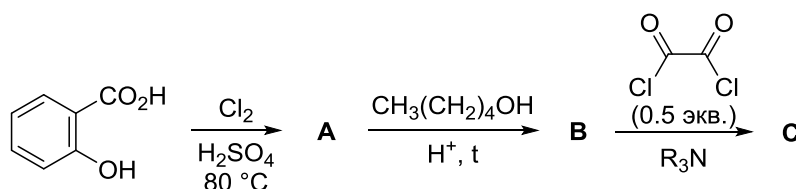
4. В водородно-кислородных топливных элементах реакция образования воды из простых веществ служит источником тока. Напишите электронно-ионные уравнения полуреакций окисления и восстановления при участии электролита **D**, если известно, что он проводит ионы кислорода (никакие другие ионы в полуреакциях не участвуют).

5. Какую среду имеет разбавленный водный раствор вещества **C**? Ответ поясните с помощью ионного уравнения реакции.

Задача 10-4

Химические источники света – это устройства, генерирующие свет в результате протекания химической реакции. Благодаря таким особенностям, как автономность, водонепроницаемость, прочность, пожаробезопасность, химические источники света активно используются при аварийно–спасательных работах в чрезвычайных ситуациях, в дайвинге, спелеологии, туризме, а также для декоративных целей. Как правило, химические источники света содержат соединение С, пероксид водорода и какой–либо органический флюорофор. Принцип их работы основан на окислении соединения С пероксидом водорода, которое приводит к образованию крайне нестабильного 1,2-диоксетан-3,4-диона (X), спонтанно распадающегося до газа Y без образования других продуктов. При этом выделяется большое количество энергии, которое расходуется на переход молекул флюорофора из основного электронного состояния в возбуждённое. Релаксация в основное электронное состояние сопровождается излучением, длина волны которого зависит от структуры флюорофора.

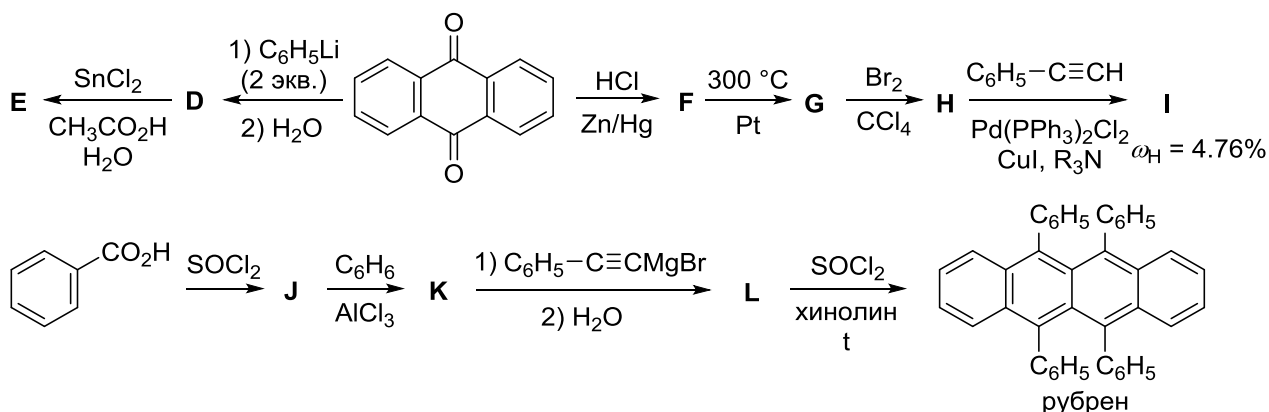
Соединение С можно синтезировать из салициловой кислоты в три стадии по приведённой ниже схеме.



1. Приведите структурные формулы соединений А – С и X и молекулярную формулу газа Y. Учтите, что соединение А содержит 44,05 % хлора по массе и не имеет заместителей в положении 4 ароматического кольца, соединение X циклическое, а газ Y вызывает помутнение известковой воды.

В качестве флюорофоров в химических источниках света часто применяются углеводороды, содержащие конденсированные ароматические циклы, например, вещества E (испускающее синий свет), I (испускающее зелёный свет) или рубрен (испускающий жёлто-оранжевый свет). Ниже

приведены схемы синтеза этих соединений.



2. Приведите структурные формулы соединений D–L.

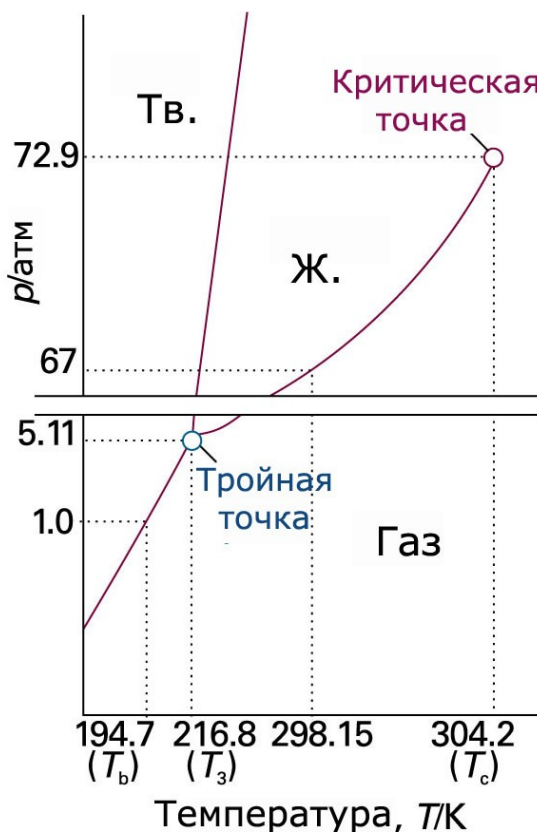
Задача 10-5

Многоликий углекислый газ

Углекислый газ встречается в природе при самых разных условиях. На рисунке изображена фазовая диаграмма углекислого газа, описывающая равновесные состояния этого вещества при различных температурах и давлениях.

Углекислый газ, находящийся при $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ и 1 атм (**состояние 1**, «сухой лед») подвергли следующим превращениям:

- 1) нагрели при постоянном давлении до $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (**состояние 2**),
- 2) сжали при постоянной температуре до 60 атм (**состояние 3**),
- 3) охладил при постоянном давлении до $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ (**состояние 4**),
- 4) вернули в **состояние 1**.



Плотность твердого и жидкого CO_2 равна, соответственно 1,56 и 1,10 г/см³ и практически не зависит от температуры и давления.

1. В каком из четырех состояний объем углекислого газа – наибольший? Объясните. Во сколько раз он превышает объем вещества в исходном состоянии?

2. Сколько раз изменяется агрегатное состояние CO_2 в каждом из процессов: $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$ и $4 \rightarrow 1$?

3. Изобразите качественно зависимость объема CO_2 от температуры в процессе $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Покажите на графике состояния 1, 2, 3.

4. Атмосфера Венеры почти полностью состоит из углекислого газа. Ее плотность вблизи поверхности (450 °С, 100 атм) составляет 65 кг/м³. В каком агрегатном состоянии находится CO_2 у поверхности Венеры? Объясните.

5. Атмосфера Марса также почти полностью состоит из углекислого газа, однако давление вблизи поверхности – в 10 тысяч раз меньше, чем на Венере. Во сколько раз плотность марсианской атмосферы меньше плотности земной атмосферы при той же температуре?

6. Кусок «сухого льда» массой 50 г бросили в 1 л воды. Образовавшийся раствор нагрели до комнатной температуры при обычном давлении (25 °С, 1 атм). Рассчитайте pH раствора.

Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени равна $4,5 \cdot 10^{-7}$. Растворимость углекислого газа в воде при этих условиях равна 0,9 объемов на 1 объем воды.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

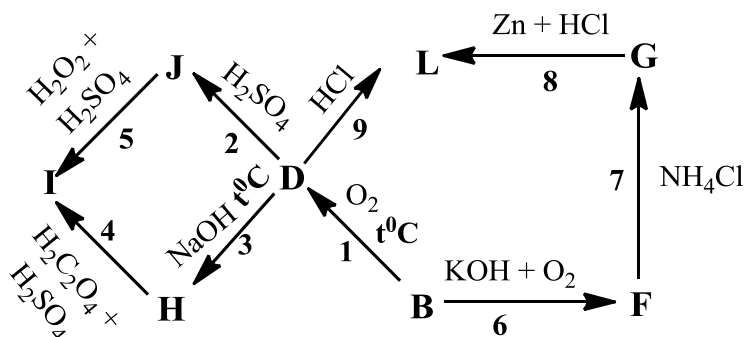
Металлы **A** и **B** серебристо–серого цвета были открыты практически в одно время. **A** легко поддающийся различной обработке металл, использующийся в авиации и ракетостроении. Металл **B** является компонентом многих сплавов, характеризующихся высокой прочностью, входящий в состав танковой брони. Для **A** и **B** самая устойчивая степень окисления +5.

При растворении эквимолярной навески металлов **A** и **B** массой 2,88 г в концентрированной серной кислоте, ее масса уменьшилась на 1,02 г. Молярный объем металла **A** равен $1,08 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, плотность металла равна $8,57 \text{ г/см}^3$. При обжиге металлов при температуре выше 500°C образуются вещества **C** белого и **D** красного цвета, частично растворимые в воде. **C** восстанавливается водородом до оксида **E** (25,6 % кислорода по массе), при этом массовая доля кислорода уменьшается на 15 % от начального значения.

вещество	I	J	L
$\omega(\text{B}), \text{ масс.}\%$	31,2	38,9	36,9
$\omega(\text{O}), \text{ масс.}\%$	49,1	48,9	11,6

Задания:

1. Определите вещества **A – E**, напишите уравнения реакций растворения **B** в концентрированной серной кислоте и восстановления **C**.
2. Напишите уравнения химических реакций, приведенных на схеме.



Окраска некоторых соединений

F	G	H	I	L
Белый	Белый	Белый	Голубой	Голубой

3. При реакции солянокислого раствора **G** с цинком сначала цвет раствора становится зеленым, затем голубым, через некоторое время он становится зелёным, потом фиолетовым, после чего окраска не меняется. Объясните этот процесс, написав протекающие при этом химические реакции.

4. Назовите по номенклатуре ИЮПАК вещества **J**, **I**, **L**.

Задача 11-2

Неорганическое соединение **X** образуется при реакции водного раствора вещества **A** с простым веществом **B**.

Впервые вещество **X** было получено в 1812 году. С тех пор многие химики пытались определить его химическую формулу, получая при этом разные результаты. Считалось, что в зависимости от условий проведения реакции формула продукта может быть различной.

В таблице приведены массовые доли элементов Э₁, Э₂ и Э₃ в веществе **X** в соответствии с формулами, предложенными разными исследователями (с использованием современных данных об атомных массах элементов):

Исследователь		Массовая доля элементов Э ₁ , Э ₂ и Э ₃ в веществе X		
		ω(Э ₁), %	ω(Э ₂), %	ω(Э ₃), %
Маршан, 1840	I	9,80	1,411	88,79
Гладстоун, 1851	II	5,21	0,375	94,42
Бунзен, 1852 Чаттауэй, 1900	III	6,80	0,734	92,47
Бунзен, 1852	IV	4,39	0,189	95,42
Гей–Люссак, 1814 Штальшмидт, 1862 Малле, 1879	V	3,55	0,000	96,45
Гаяр, 1884	VI	5,53	0,448	94,02

К началу 20 века было наконец достоверно установлено, что **X** – индивидуальное соединение, содержащее 6,80 % Э₁, 0,734 % Э₂ и 92,47 % Э₃ (**III**), а остальные данные ошибочны.

Задания:

1. Определите элементы Э₁, Э₂ и Э₃. Запишите формулу вещества **X** в соответствии с современными представлениями, а также брутто-формулы **X**,

определенные разными исследователями (I–VI).

2. Напишите уравнение реакции получения X.

3. Почему элементный состав X было так сложно установить?

Веществу X часто приписывают формулу V, впервые предложенную Гей-Люссаком. Однако в чистом виде вещество с такой формулой было получено лишь в 1990 году при низкотемпературной реакции бинарного соединения В, содержащего 56,4 % Э₁, с соединением Г, которое получается при фторировании избытка Б при температуре –50 °С.

4. Напишите формулы В и Г.

5. В реакции А и Б при определенных условиях может образоваться продукт Y, содержащий 17,5 % Э₁. Установите формулу Y. Укажите условия образования этого соединения, ответ обоснуйте.

Задача 11-3

Одной из важнейших характеристик раствора является кислотность его среды, от которой зависит возможность или невозможность протекания многих химических процессов в этом растворе. Особое значение кислотность среды имеет в биохимических системах, т.к. для ферментов и многих других биологически активных молекул характерен строго определенный и небольшой интервал кислотности, внутри которого они могут функционировать. Поэтому исключительную важность имеют буферные системы – растворы, кислотность среды которых слабо изменяется от разбавления и добавления небольших количеств сильных кислот и оснований.

Количественным выражением кислотности среды является водородный показатель рН – безразмерная величина, равная отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода в растворе, ($pH = -\lg[H^+]$) (здесь и далее в формулах необходимо использовать концентрации, выраженные в моль/л)

Поскольку определять кислотность растворов «голыми руками» человек не может для определения рН используют органические индикаторы – вещества,

изменяющие свою окраску в зависимости от pH.

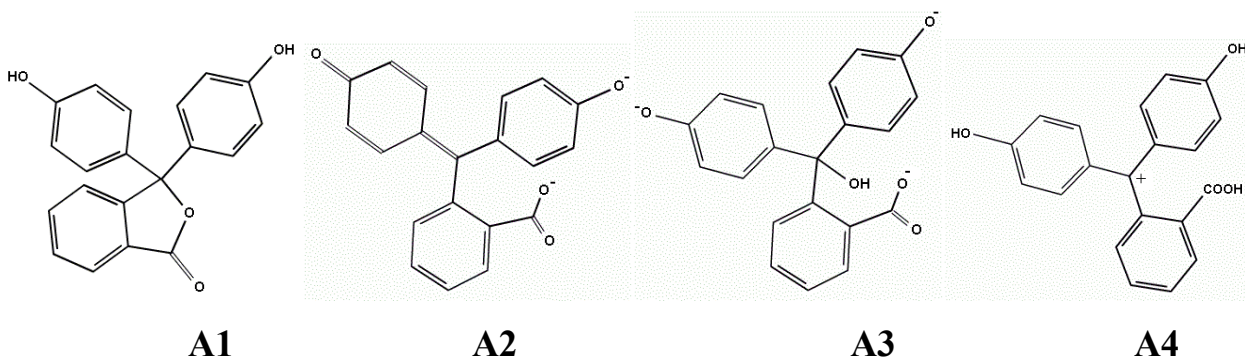
1. Чему равен pH дистиллированной воды? Изменится ли pH, если стакан с дистиллированной водой оставить на несколько дней на открытом воздухе? Объясните ваш ответ.

Один из самых известных индикаторов, который каждый из вас наверняка видел и использовал в школе – вещество **A**, в прошлом использовавшееся в качестве слабительного. Вещество **A** получают конденсацией двух ароматических соединений **B** и **B** (массовые доли углерода 76,6 % и 64,9 % соответственно) в присутствии концентрированной серной кислоты.

При переходе среды водного раствора из нейтральной в щелочную **A** меняет бесцветную окраску на малиновую. Однако в сильнощелочной среде раствор **A** снова обесцвечивается, а в сильноокислой он становится оранжевым.

2. Приведите общеизвестные тривиальные названия веществ **A**, **B** и **B**.

3. На рисунках изображены различные формы **A** (**A1** – **A4**), соответствующие определенным интервалам pH их существования:



Интервалы pH:

- а) $\text{pH} < 0$
- б) $0 < \text{pH} < 8.2$
- в) $8.2 < \text{pH} < 12$
- г) $\text{pH} > 13$

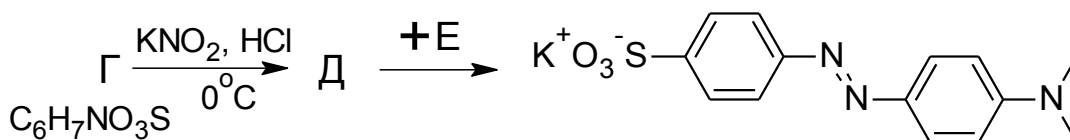
Приведите в соответствие структурам **A1** – **A4** интервалы pH а – г.

4. Напишите, какой цвет в присутствии **A** будут иметь следующие растворы:

- а). Разбавленный ($\sim 0,001 \text{ M}$) раствор NaOH

- б). Разбавленный (~0,01 М) раствор HCl
- в). Концентрированный (~10 М) раствор NaOH
- г). Концентрированный (~10 М) раствор HCl
- д). 0,01 М раствор NiCl₂
- е). 0,01 М раствор Na₂CO₃, $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$
- ж). 10^{-10} М раствор HCl
- з). 0,01 М раствор K₂SO₄

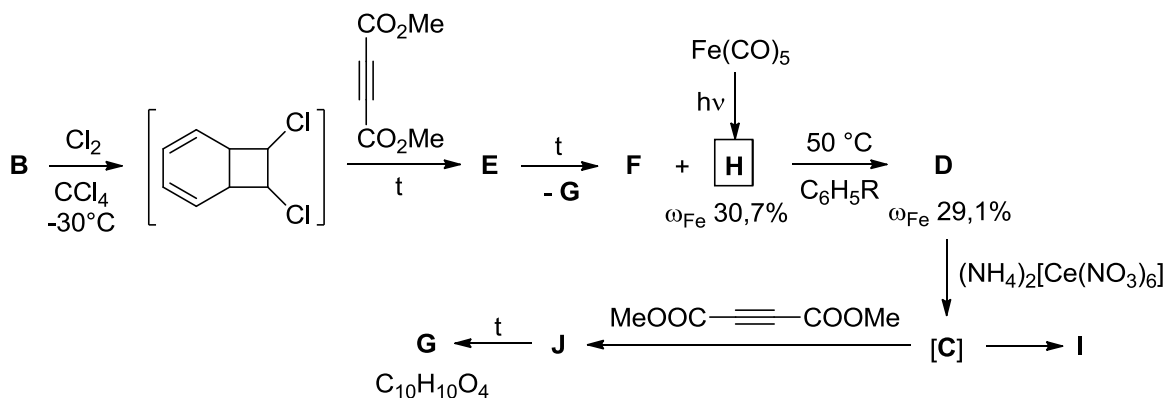
Другой широко известный кислотно-основный индикатор имеет название метиловый оранжевый. Его синтезируют диазотированием ароматической сульфокислоты Г по следующей схеме:



5. а) Напишите уравнение реакции превращения электронейтральной формы Г в Д
- б) Изобразите структурные формулы веществ Г, Д и Е
- в) Укажите окраску метилового оранжевого в кислой (pH < 3) и в щелочной среде.
- г) Изобразите резонансные структуры его «кислотной» формы.

Задача 11-4

Моноциклические углеводороды **А**, **В** и **С** имеют одну и ту же простейшую формулу $(\text{C}_x\text{H}_y)_n$, но совершенно разные свойства. Углеводороды **А** и **В** стабильны, однако при взаимодействии с электрофильными агентами **А** образует продукты замещения, а **В** дает продукты присоединения. Углеводород **С** в свободном виде неустойчив, но он и его производные могут существовать в комплексах переходных металлов в виде дианиона. Примером такого комплекса **С** является соединение **Д**, которое можно получить из **В** с помощью последовательности реакций, приведенной на схеме ниже.



Соединение **D** имеет так называемую «полусэндвичевую» структуру, иногда его также сравнивают с табуретом для игры на фортепиано (piano stool); соединение **H** имеет два типа карбонильных групп в соотношении 2 : 1 и ось симметрии третьего порядка; все комплексы металлов в данной задаче удовлетворяют правилу Сиджвика (центральный атом металла в комплексе окружает себя таким числом лигандов, что общее число электронов в атоме металла будет таким же, как и в атоме ближайшего инертного газа).

Приведите структурные формулы соединений **A–J**, учитывая, что **J** – изомер **G**, а **I** – изомер **B**.

Задача 11-5

Каталитическое гидрирование алкенов

Реакция взаимодействия алкенов с водородом в газовой фазе практически не идет даже при сильном нагревании, однако в присутствии некоторых переходных металлов она легко протекает при комнатной температуре, быстро и со 100 %-ным выходом. Для изучения механизма процесса был проведен ряд экспериментов при комнатной температуре 25 °С и нормальном давлении 1 атм (молярный объем газов при этих условиях равен 24,46 л/моль).

В первом эксперименте изучали поглощение водорода палладиевой фольгой массой 0,2048 г (плотность 12,02 г/см³). Была измерена зависимость объема водорода в реакционном сосуде с фольгой от времени:

<i>t</i> , мин	0	10	25	35	50
<i>V</i> (H ₂), мл	20,0	15,0	7,5	3,5	3,5

1. Сколько объемов водорода может поглотить один объем палладия при

этих условиях?

2. В результате реакции образуется нестехиометрическое соединение водорода с палладием PdH_x . Найдите x (с точностью до сотых).

3. При $x \geq 0,5$ гидрид PdH_x теряет металлическую проводимость и становится полупроводником. Через сколько минут после начала эксперимента это происходит?

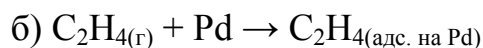
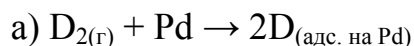
4. В результате реакции выделилось 60 Дж теплоты. Рассчитайте энергию связи атомарного водорода с палладием, если энергия связи в молекуле H_2 равна 436 кДж/моль.

В другом эксперименте изучали взаимодействие этилена и избытка тяжелого водорода D_2 на разных палладиевых катализаторах. Обнаружили, что в присутствии монокристалла металла реакция практически не идет, тогда как с металлической фольгой или наночастицами, нанесенными на инертный носитель, реакция протекает быстро и количественно, при этом образуется смесь трех продуктов с близкими молярными массами, имеющая плотность 1,35 г/л.

5. Предположите, почему не идет реакция на монокристалле.

6. Из каких веществ состояла газовая смесь после реакции? В каком объемном соотношении были взяты C_2H_4 и D_2 для опыта, если весь исходный дейтерий перешел в продукты реакции?

7. Механизм реакции включает 4 стадии:



в) ?

г) ?

Составьте уравнения двух заключительных стадий. Какая из них гарантированно является обратимой, а какая – лимитирующей? Кратко объясните.