

ОДИНАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1

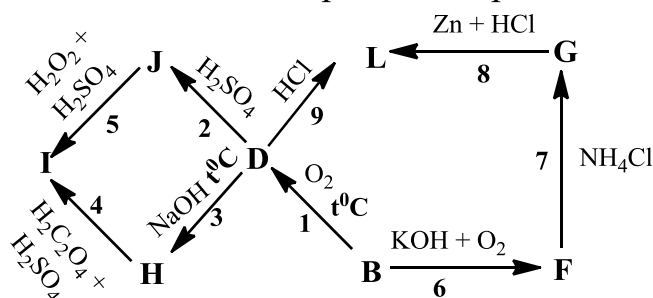
Металлы **A** и **B** серебристо–серого цвета были открыты практически в одно время. **A** легко поддающийся различной обработке металл, использующийся в авиации и ракетостроении. Металл **B** является компонентом многих сплавов, характеризующихся высокой прочностью, входящий в состав танковой брони.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

При растворении эквимольярной 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, ($\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$) (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 рН.

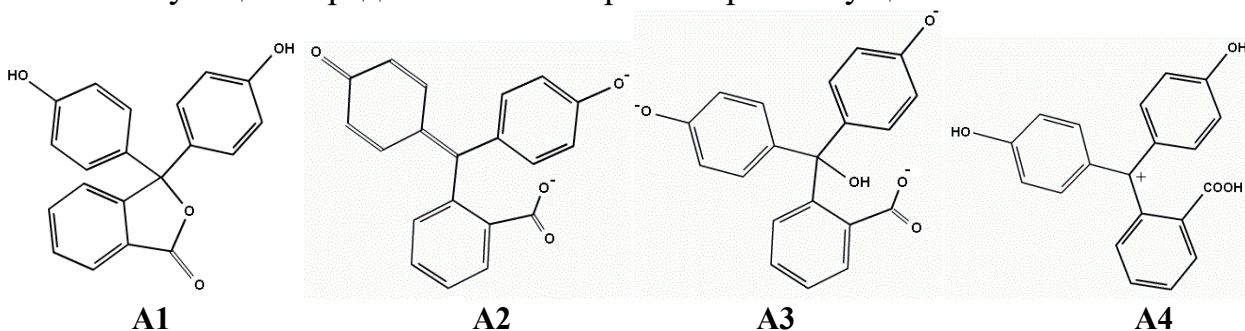
1. Чему равен рН дистиллированной воды? Изменится ли рН, если стакан с дистиллированной водой оставить на несколько дней на открытом воздухе? Объясните ваш ответ.

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 сильнокислой 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 рН их существования:



Интервалы рН:

- $\text{pH} < 0$
- $0 < \text{pH} < 8.2$
- $8.2 < \text{pH} < 12$
- $\text{pH} > 13$

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

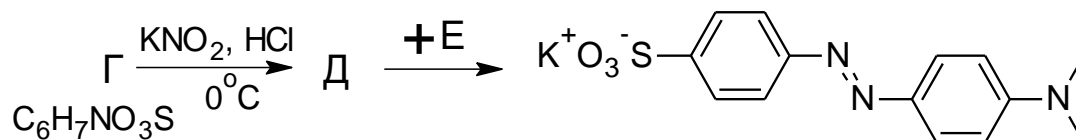
4. Напишите, какой цвет в присутствии **A** будут иметь следующие растворы:

- Разбавленный ($\sim 0,001$ М) раствор NaOH
- Разбавленный ($\sim 0,01$ М) раствор HCl
- Концентрированный (~ 10 М) раствор NaOH
- Концентрированный (~ 10 М) раствор HCl
- $0,01$ М раствор NiCl_2
- $0,01$ М раствор Na_2CO_3 , $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$

ж). 10^{-10} М раствор HCl

з). 0,01 М раствор K_2SO_4

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

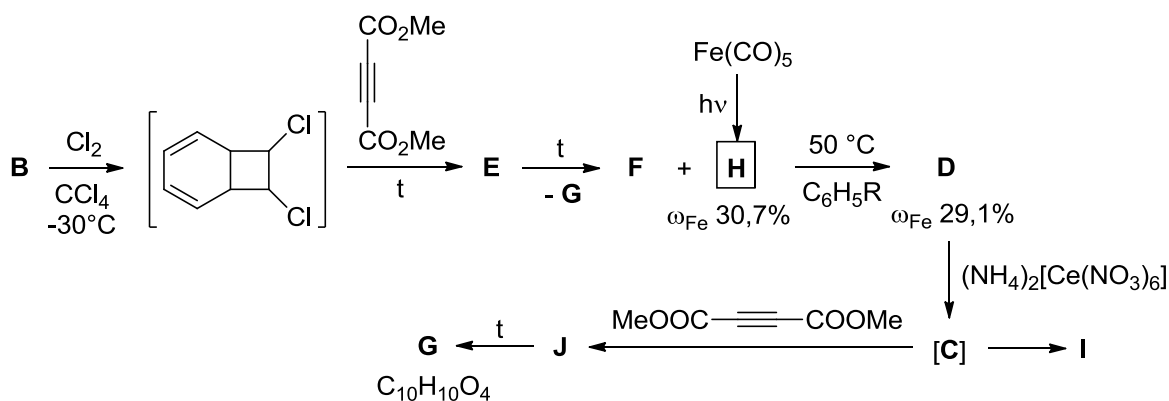
б) Изобразите структурные формулы веществ Г, Д и Е

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 $(C_xH_y)_n$, 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 Д имеет так называемую «полусэндвичевую» структуру, иногда его также сравнивают с табуретом для игры на фортепиано (piano stool); соединение Н 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 А–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?

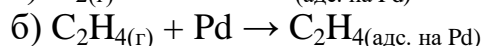
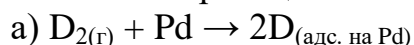
4. В результате реакции выделилось 60 Дж теплоты. Рассчитайте энергию связи атомарного водорода с палладием, если энергия связи в молекуле H₂ равна 436 кДж/моль.

В другом эксперименте изучали взаимодействие этилена и избытка тяжелого водорода D₂ 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 C₂H₄ и D₂ 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.