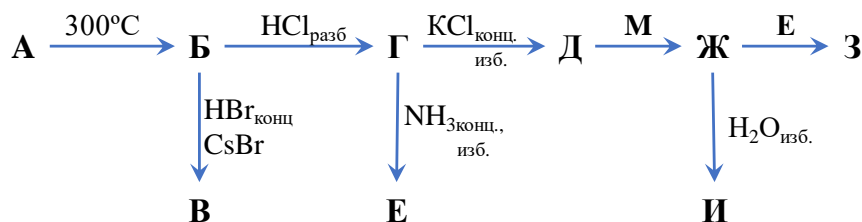


Десятый класс

Задача 10-1

Не только поделочный камень



Соединение **А** металла **М** часто встречается в природе в виде красивого зеленого минерала, столь любимого П. П. Бажовым. При прокаливании **А** на воздухе (*р-ция 1*) можно получить черный порошок **Б** (масс. доля кислорода 20.11 %), масса которого в 2.78 раз меньше, чем масса исходного **А**.

Б хорошо растворяется в кислотах. Если подействовать на **Б** концентрированной бромоводородной кислотой, то образуется раствор красного цвета. Добавлением к нему стехиометрического количества бромида цезия с последующим медленным испарением воды можно получить красные кристаллы соединения **В**, которые не содержат воду (*р-ция 2*).

При растворении **Б** в разбавленной соляной кислоте образуется голубой раствор вещества **Г** (*р-ция 3*). Если к нему добавить избыток насыщенного раствора хлорида калия, то окраска раствора меняется на яркую светло-зеленую, а из раствора можно выделить того же цвета кристаллогидрат **Д** (масс. доля калия 24.44 %) (*р-ция 4*). Раствор соли **Д** обесцвечивается, если его хранить закрытым над кусочками металла **М**, при этом **Д** переходит в **Ж** (*р-ция 5*). Если раствор **Ж** сильно разбавить водой, выпадут мелкие белые кристаллы вещества **И** (*р-ция 6*), которые медленно окисляются кислородом воздуха, будучи выделенными из раствора.

Действием концентрированного аммиака на раствор **Г** можно получить раствор **Е** интенсивной сине-фиолетовой окраски (*р-ция 7*).

Проводя реакцию концентрированных растворов **Е** и **Ж** при избытке ионов

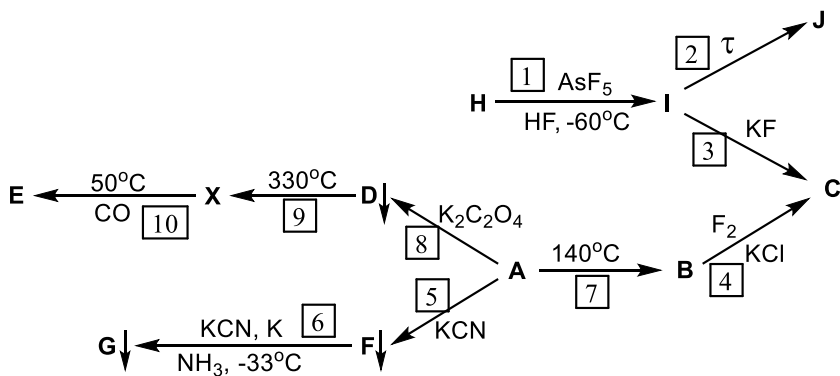
NH_4^+ и Cl^- в инертной атмосфере, получают синие блестящие кристаллы соли **З** (массовая доля $\text{M} = 47.55\%$) (*р-ция 8*), легко окисляющейся на воздухе.

Вопросы к задаче:

1. Расшифруйте все вещества **А – И**. Подтвердите расчётами по приведенным данным. Напишите уравнения всех реакций.
2. Что произойдет при добавлении раствора иодида калия к **Г**? Будет ли содержащий **М** продукт реакции зависеть от концентрации KI ?
3. Нарисуйте структуры анионов **В** и **Д**. С чем связаны значительные различия в окраске этих соединений?

Задача 10-2

Металл **Х** открыт в 18 веке. Однако задолго до этого саксонские горняки хорошо знали руду, которая внешне походила на медную и применялась в стекловарении для окраски стёкол в зеленый цвет. **Х** достаточно малоактивный металл, с помощью него изготавливают реакторы для проведения реакций со фтором и прочими сильными окисляющими фторирующими агентами. На схеме представлен широкий спектр соединений этого металла с разнообразными степенями окисления:



Дополнительно известно, что:

[1] Формульная единица **I** содержит 5 атомов, потеря массы при разложении **I** составляет 14.1 %;

[2] Массовые доли элементов в **H**: $\omega(\text{Xe}) = 42.00\%$; $\omega(\text{F}) = 48.62\%$; $\omega(\text{X}) = 9.38\%$;

[3] Потеря массы при разложении **D** составляет 67.88 %;

[4] Вещество **A** является гексагидратом с $\omega(\text{Cl}) = 29.83\%$;

[5] В соединениях **E**, **G** координационное число металла **X** равно четырём, в **G** $\omega(\text{X}) = 27.31\%$;

[6] В реакции $\text{F} \rightarrow \text{G}$ калий находится в недостатке, а жидкий аммиак – является растворителем.

Вопросы:

- 1) Определите все неизвестные вещества **A – J** и металл **X**, ответ обоснуйте.
- 2) Напишите уравнения всех реакций **1 – 10**.

Задача 10-3

Известный окислитель

Оранжево-красное вещество **A** является сильным окислителем, используемым в аналитических и синтетических целях.

В лаборатории **A** получают по следующей схеме: растворяют **B** (бесцветная соль металла **M**) в воде, к полученному раствору добавляют избыток раствора гидроксида натрия, при этом выпадает осадок вещества **B** (*р-ция 1*). Далее суспензию **B** обрабатывают раствором гипохлорита натрия, при этом цвет осадка изменяется на желтый из-за образования **Г** (*р-ция 2*). Полученный осадок отделяют, промывают водой и растворяют в концентрированной азотной кислоте (*р-ция 3*). Вещество **A** осаждают добавлением нитрата аммония к полученному раствору (*р-ция 4*).

При термическом разложении 1.000 г **A** (*р-ция 5*) образуется 0.314 г **Д**, других твердых продуктов при этом не образуется. Плотность образующейся газовой смеси по водороду составляет 16.96. При пропускании этой смеси через

раствор NaOH (*p-ция* 6) её объем уменьшается в 11 раз.

Д также образуется при термическом разложении Б и Г (*p-ции* 7, 8) на воздухе. При этом для получения 1 г Д необходимо 2.523 г Б или 1.209 г Г.

Д не растворяется в кислотах и щелочах, но в смеси $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ растворяется сравнительно легко (*p-ция* 9) с образованием раствора Б.

Вещество	Б	Д
Массовая доля М, %	32.25	81.41

Вопросы:

1. Определите металл М.
2. Приведите формулы веществ А–Д, ответ обоснуйте, где это возможно подтвердите расчётом.
3. Напишите уравнения реакций 1 – 9. Подтвердите расчетом состав газовой смеси в реакции 5.
4. Приведите структурную формулу аниона А, укажите в его составе центральный атом, а также лиганды и их дентатность (количество связей одного лиганда с центральным атомом).
5. Почему безводный нитрат М (IV) неустойчив при хранении на воздухе? Какие процессы протекают при растворении его в воде?

Задача 10-4

Один из промышленных способов получения углеводорода А заключается в каталитическом дегидрировании (Pt, 500 °С) неразветвленного углеводорода Б с содержанием углерода 84,0 %. Иной способ получения А состоит во взаимодействии углеводорода В с соединением Г в присутствии бромида железа (III). В и Г содержат 7,7 и 2,1 % водорода соответственно, однако при использовании этого метода наряду с А обычно образуются побочные продукты.

Углеводород В является очень слабой кислотой (pK_a 43). Однако в присутствии эквимольной смеси двух оснований $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}^+$ и $трет\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{K}^+$ В депротонируется; при этом в осадок выпадает соль Д, содержащая 33,6 %

металла **X**. При взаимодействии **D** с углекислым газом с последующим подкислением образуется вещество **E**, обладающее явно выраженными кислотными свойствами.

При комнатной температуре **A** также реагирует с этой смесью оснований, при этом выпадает в осадок соль красного цвета **Ж** с содержанием металла **X** 30,0%. Взаимодействие соли **Ж** в среде углеводорода **A** с неорганической солью **З**, окрашивающей пламя в карминово-красный цвет, дает желтый раствор вещества **И** и осадок, содержащий соль **К**, массовая доля металла **X** в которой равна 32,8%. При взаимодействии **И** с триметилхлорсиланом $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ образуется крайне ядовитое вещество **Л**, содержащее только углерод, водород и кремний.

1. Определите вещества **A – Ж, И, Л**, напишите их структурные формулы. Напишите формулы солей **З** и **К**. Считайте, что все реакции протекают количественно. Атомные массы элементов используйте с точностью до целых атомных единиц массы.

Задача 10-5

Димеризация фенола

Образец фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) массой 1.30 г растворили в 100 г трибромметана (CHBr_3). Температура плавления этого раствора по сравнению с температурой плавления чистого растворителя понизилась на 1.27 К.

1. Рассчитайте мольные доли, моляльности и молярности мономера и димера фенола в растворе при температуре эксперимента. Чему равна степень димеризации фенола?

2. Объясните причину, по которой фенол в растворе димеризуется.

3. Если растворить фенол не в трибромметане, а в воде – как это повлияет на степень димеризации фенола? Увеличится она, уменьшится или не изменится? Объясните.

4. Каковы величины ΔH и ΔS (> 0 , < 0 или ≈ 0) для реакции димеризации фенола? Объясните.

5. Как повлияет повышение температуры на степень димеризации фенола? Увеличится она, уменьшится или не изменится? Объясните.

6. Сколько граммов фенола надо растворить в 100 г трибромметана, чтобы 60 % фенола димеризовалось?

7. На сколько градусов понизится температура плавления такого раствора по сравнению с температурой плавления чистого растворителя?

Дополнительные сведения:

Понижение температуры раствора по сравнению с температурой плавления чистого растворителя можно найти по формуле:

$$\Delta T = K_K \cdot m,$$

где K_K – криоскопическая константа растворителя, m – моляльная концентрация, или моляльность (число моль растворенного вещества в 1 кг растворителя).

Криоскопическая константа трибромметана равна 14.1 К·кг/моль.

Плотность трибромметана равна 2.90 г/см³.

Плотности всех растворов считайте равными плотности растворителя.