

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Белые порошки солей **A**, **B** и **C** имеют одинаковый качественный состав. Известно, что одним из элементов в их составе является натрий, массовая доля которого в соли **A** составляет 32,39 %, в соли **B** – 36,50 %, в соли **C** – 26,13 %.

При взаимодействии водного раствора AgNO_3 с растворами этих солей наблюдаются следующие явления:

- с солью **A** – выпадает осадок жёлтого цвета (*реакция 1*);
- с солью **B** – белый осадок (*реакция 2*), причём нагревание полученной смеси раствора с осадком приводит к его потемнению за счёт образования частиц серебра (*реакция 3*);
- с солью **C** – сразу начинают образовываться частицы серебра (*реакция 4*), причём процесс значительно ускоряется при нагревании до 50 °С.

Безводные кислоты, соответствующие солям **A** (A_H) **B** (B_H) и **C** (C_H) при 20 °С представляют собой неокрашенные, легкоплавкие, хорошо растворимые в воде твёрдые вещества. При нагревании расплавов кислот B_H и C_H образуется газ **D** с запахом гнилой рыбы (*реакции 5 и 6*), плотность которого при нормальных условиях составляет 1,518 г/мл.

1. Установите формулы и напишите названия солей **A**, **B**, **C** и газа **D**.
2. Приведите структурные формулы и названия кислот B_H и C_H .
3. Напишите уравнения реакций **1–6**, а также реакций, которые будут протекать при:
 - нагревании соли **A** (*реакция 7*);
 - взаимодействии щелочного раствора (среда NaOH) соли **B** с HgCl_2 (*реакция 8*);
 - взаимодействии водного раствора кислоты C_H с иодом (*реакция 9*);
 - взаимодействии газа **D** с иодоводородом (*реакция 10*);
 - взаимодействии газа **D** с избытком хлора при нагревании (*реакция 11*).

Задача 11-2

Бурое вещество **A** переменного состава существует только в наноразмерном состоянии (диаметр частиц < 10 нм), а также непременно присутствует в живых организмах в виде белковых комплексов, обеспечивающих хранение и межклеточную транспортировку жизненно важного элемента **X**.

Вещество **A** может быть получено в лаборатории при действии избытка водного аммиака на раствор соли **B** (*реакция 1*). Свежеприготовленное вещество **A** легко растворяется

в серной кислоте с образованием соли **В** (реакция 2). Взаимодействие **В** с SO_2 даёт растворимую в воде соль **С** (реакция 3), которая из водных растворов выделяется в форме кристаллогидрата (массовая доля **X** 20,1 %, кристаллизационной воды 45,3 %). Кроме того, **В** в водном растворе переводит иодид- и сульфид-ионы в свободные йод (реакция 4) и серу (реакция 5).

Из концентрированных растворов соли **В** при добавлении насыщенного раствора сульфата калия (реакция 6) можно выделить светло-фиолетовые кристаллы смешанного сульфата **Д** (массовая доля **X** 11,1 %, кристаллизационной воды 42,9 %).

Вещество **А** в концентрированном растворе щёлочи может быть окислено хлором (реакция 7) с образованием красно-фиолетового раствора соединения **Е**, которое можно осадить гидроксидом бария (реакция 8) в виде соединения **Ф**. При обработке 1,37 г **Ф** избытком соляной кислоты (реакция 9) выделяется 179 мл удушливого жёлто-зелёного газа с плотностью 3,17 г/л (н. у.).

Вопросы:

1. Определите неизвестный элемент **X**, ответ обоснуйте.
2. Определите вещества **А–F**, ответ обоснуйте. Состав **Д** и кристаллогидрата **С** подтвердите расчётом.
3. Напишите уравнения реакций 1–9 (в ионной или молекулярной форме).
4. Растворение кристаллов **Д** в воде даёт раствор жёлтого цвета, характерного для водных растворов солей, содержащих элемент **X**. Объясните изменение окраски при растворении **Д** (приведите уравнения реакций).
5. Нагревание при 70°C в течение суток вещества **А** в 1 М растворе NaOH приводит к образованию жёлтых игольчатых кристаллов соединения **Г** (массовая доля **X** 62,9 %), которое широко распространено в природе в форме минерала, названного в честь великого немецкого поэта. Тот же процесс при 100°C даёт в результате вещество **Н** красно-коричневого цвета (массовая доля **X** 70,0 %), также часто встречающееся в природе в форме различных минералов. Определите состав **Г** и **Н**.

Задача 11-3

Для промышленного получения вещества **X** в России используются два основных способа.

Способ 1: реакция вещества **А** (85,6 % С, 14,4 % Н по массе) с водой в паровой фазе при

300 °С, катализатор – нанесённая на силикагель фосфорная кислота (стандартная энтальпия реакции $\Delta H^\circ = -43.7$ кДж в расчёте на 1 моль вещества **A**).

Способ 2: гидролиз распространённого в природе вещества **B** (44,5 % С, 6,2 % Н, 49,3 % О) под действием водного раствора серной кислоты при 250 °С под давлением до вещества **C** (40,0 % С, 6,7 % Н, 53,3 % О; $\Delta H^\circ = -26,2$ кДж/моль на 1 моль вещества **C**), затем ферментативное разложение вещества **C** в подкисленном водном растворе ($\Delta H^\circ = -67,7$ кДж/моль на 1 моль вещества **C**).

Энтальпия образования из элементов при стандартных условиях вещества **A** $\Delta_f H^\circ = 1,87$ кДж/г, вещества **B** $\Delta_f H^\circ = -5,93$ кДж/г, вещества **C** $\Delta_f H^\circ = -7,07$ кДж/г.

1. Определите брутто-формулы веществ **X**, **A–C**, напишите их названия. Запишите уравнения упомянутых реакций.

2. Вычислите стандартную энтальпию образования вещества **X**. Приведите расчёты.

3. Вещество **A** всегда содержит примесь ближайшего гомолога. Какая основная примесь будет присутствовать в продукте синтеза по методу 1?

4. Какой из методов более выгоден экономически в России и Европе, если пренебрегать энергетическими затратами, неколичественным выходом и стоимостью катализаторов, а рыночная цена 1 тонны вещества **A** в России составляет 15 000 рублей, в Европе 1 000 евро; вещества **B** в России 40 000 рублей, в Европе 600 евро. Подтвердите ответ расчётом.

5. Ещё один распространённый способ получения вещества **X** основан на гидролизе изомера вещества **B** с образованием на первой стадии того же самого продукта **C**. Как называется этот изомер? Требуется ли для его гидролиза более жёсткие условия, чем в случае **B**?

Вещество **X** может использоваться в качестве альтернативного экологически чистого топлива (хотя и требует несколько модифицированные версии двигателей).

6. При какой цене за тонну использование **X** станет экономически выгодно по сравнению с бензином, если себестоимость бензина АИ-95 в России составляет 8 рублей за литр, а теплота сгорания 33 МДж/л? Подтвердите ответ расчётом.

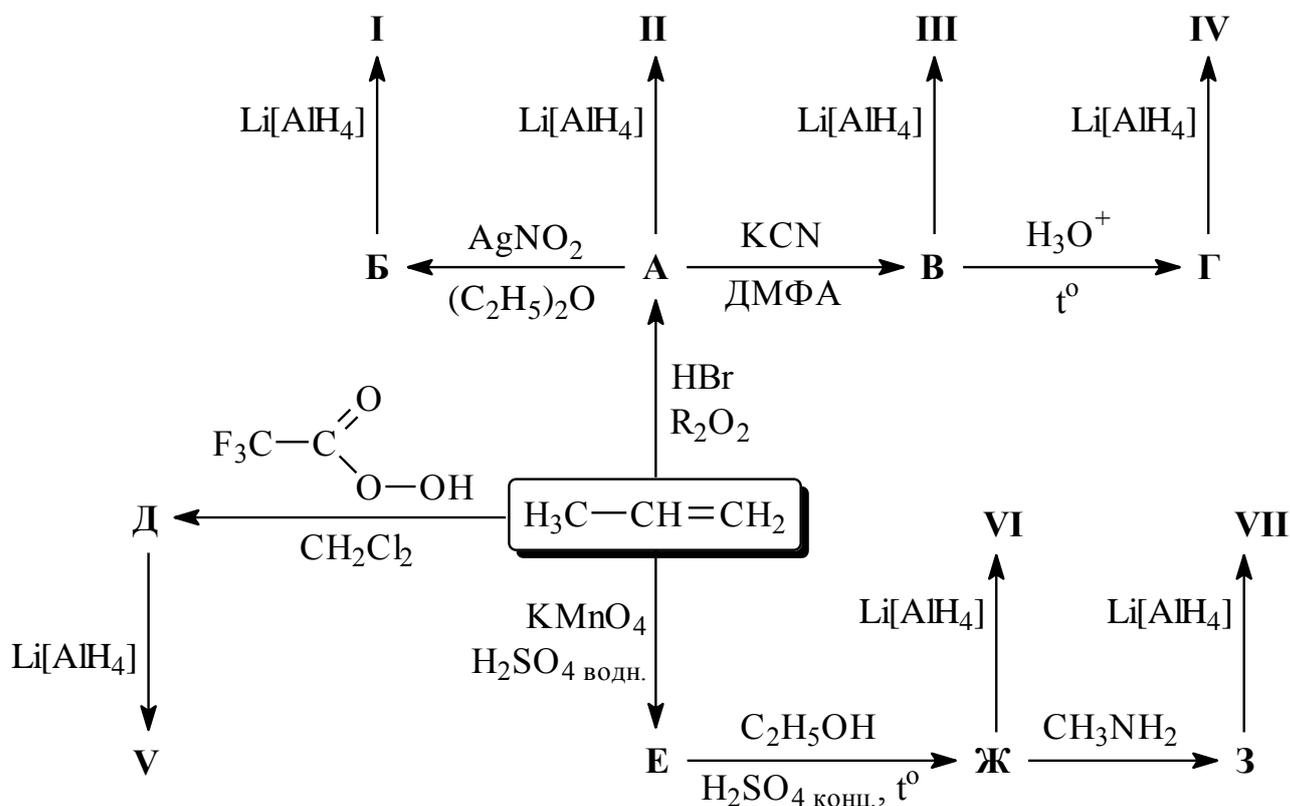
Задача 11-4

Тетрагидридоалюминат лития ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$, алюмогидрид лития) часто используется в органическом синтезе в качестве эффективного восстановителя самых разнообразных органических соединений. В лабораторной практике это соединение можно получить при

взаимодействии безводного хлорида алюминия с гидридом лития в абсолютном (безводном) диэтиловом эфире.

1. Почему получение $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ важно осуществлять в безводных условиях? Поясните свой ответ с помощью соответствующего уравнения реакции.
2. Можно ли получить безводный AlCl_3 а) при взаимодействии металлического алюминия с концентрированной соляной кислотой; б) при взаимодействии металлического алюминия с хлором; в) при прокаливании кристаллогидрата $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе? Дайте необходимые пояснения и напишите уравнения упомянутых в пунктах а–в реакций.

На приведённой ниже схеме превращений соединения **I–VII** получены с помощью восстановления алюмогидридом лития соединений **A–З**, принадлежащих к восьми различным классам органических соединений.



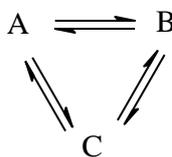
Примечание: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$; ДМФА – диметилформамид (растворитель)

3. Напишите структурные формулы органических соединений **A–З** и **I–VII**.
4. Напишите уравнение реакции (со всеми продуктами и стехиометрическими коэффициентами) окисления пропена перманганатом калия в сернокислой среде (получение соединения **E**).

Задача 11-5

Равновесие изомеризации

В реакции изомеризации, протекающей в газовой фазе, участвуют три изомера **A**, **B** и **C**. При некоторой температуре T в системе устанавливается равновесие:



Реакциям $A \rightleftharpoons B$, $A \rightleftharpoons C$ и $B \rightleftharpoons C$ соответствуют константы равновесия K_1 , K_2 и K_3 .

Вопросы:

1. Выразите константы равновесия K_1 , K_2 и K_3 через равновесные мольные доли изомеров, содержащихся в смеси.
2. Сколько из этих констант равновесия (одна, две или три) необходимо для расчёта состава равновесной смеси в указанной системе? Объясните свой ответ.
3. Выведите формулы для расчёта равновесных мольных долей изомеров **A**, **B** и **C** в смеси через константы равновесия.
4. Изомер **A** нагревали при температуре 500 К до достижения равновесия. Выход изомера **B** составил 28 %, а изомера **C** 56 %. Рассчитайте значения констант K_1 , K_2 и K_3 .
5. При 600 К стандартные энергии Гиббса образования трёх изомерных веществ **A**, **B** и **C** – *n*-пентана, изопентана (2-метилбутана) и неопентана (2,2-диметилпропана) равны 141, 138 и 145 кДж/моль соответственно. Рассчитайте значения констант равновесия K_1 , K_2 и K_3 и мольные доли изомерных пентанов в равновесной смеси.

Необходимые знания:

Стандартная энергия Гиббса образования вещества – изменение энергии Гиббса для реакции образования данного вещества из простых веществ при стандартных условиях. Обозначается $\Delta_f G^\circ$ (индекс *f* обозначает «formation» (образования), значок $^\circ$ обозначает стандартные условия).

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K, \text{ или } K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}.$$

$$R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Приложения к Требованиям

Приложение 1

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1,008	2 He 4,0026																
2	3 Li 6,941	4 Be 9,0122																
3	11 Na 22,9897	12 Mg 24,3050																
4	19 K 39,0983	20 Ca 40,078	21 Sc 44,9559	22 Ti 47,867	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,845	27 Co 58,9332	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,39	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,9059	40 Zr 91,224	41 Nb 92,9064	42 Mo 95,94	43 Tc 98,9063	44 Ru 101,07	45 Rh 102,9055	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,411	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,905	54 Xe 131,29
6	55 Cs 132,9054	56 Ba 137,327	57 La 138,9055	* 72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,84	75 Re 186,207	76 Os 190,23	77 Ir 192,217	78 Pt 195,078	79 Au 196,966	80 Hg 200,59	81 Tl 204,383	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	** 104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113	114 Fl [289]	115	116 Lv [293]	117	118

*	58 Ce 140,116	59 Pr 140,90765	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,36	63 Eu 151,964	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92534	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93421	70 Yb 173,04	71 Lu 174,967
**	90 Th 232,0381	91 Pa 231,03588	92 U 238,0289	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]

Приложение 2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ
 Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au
РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	–	P	P	H	H	H	H	H	M	H	–	H	M
Ba ²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg ²⁺	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	P	–	H	H	P	–	–	H	P
Co ²⁺	H	P	H	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P
Hg ²⁺	–	P	–	P	M	H	H	–	P	–	–	H	P
Pb ²⁺	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	H	P	P	–	–	–	P	–	–	H	P
Al ³⁺	H	P	M	P	P	P	–	–	P	–	–	H	M
Cr ³⁺	H	P	M	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P
Sn ²⁺	H	P	H	P	P	M	H	–	P	–	–	H	P
Mn ²⁺	H	P	H	P	P	H	H	H	P	H	H	H	P

P – растворимо M – малорастворимо (< 0,1 М) H – нерастворимо (< 10⁻⁴ М) – – не существует или разлагается водой