

Задания первого теоретического тура

Все ответы в Вашем решении должны быть обоснованы логически или подтверждены расчетами, формулы для расчета, если они не даны в условии, также должны быть приведены!!! Ответ без обоснования не оценивается!

Девятый класс

Задача 9-1

Бинарное вещество X_1 – бесцветные кристаллы. Для его полного растворения в воде необходимо подкисление. При действии тиомочевина и иодида натрия в гидротермальных условиях вещество X_1 превращается в пурпурно-красные кристаллы X_2 (*р-ция 1*), причем из 1.00 г X_1 получено 1.23 г X_2 (считайте выход реакции равным 100 %). Вещество X_2 при действии небольшого количества царской водки образует растворимые в воде вещества X_3 и X_4 (*р-ция 2*) и выделяет фиолетовые пары X_5 . При длительном кипячении, после полного удаления фиолетовых паров X_5 и желто-зеленого газа X_6 , в растворе образуется вещество X_1 в количестве, равном исходному (*р-ция 3*). Однако этот раствор, в отличие от солянокислого раствора X_1 , дает белый осадок X_7 с раствором хлорида бария (*р-ция 4*), нерастворимый в кислотах. При действии на содержащий 1.00 г X_1 солянокислый раствор гранулами цинка их масса увеличивается на 0.10 г за счет образования на поверхности цинка вещества X_8 (*р-ция 5*).

Вопросы:

1. Определите вещество X_1 .
2. Назовите неизвестные вещества X_2 – X_8 и запишите уравнения реакций 1 – 5. Рассчитайте массу осадка X_7 .
3. Какую роль играет тиомочевина в синтезе X_2 ? Предложите альтернативный вариант получения X_2 из X_1 и иодида натрия без использования этого реагента. Запишите уравнение реакции.
4. Что будет наблюдаться при растворении вещества X_1 в воде без добавления кислоты? Запишите уравнение реакции.

Задача 9-2

Вечно молодой, вечно окисленный

С бинарным соединением **A** всех знакомят уже с первых уроков химии, но только с теоретической стороны. С практической же стороны открывать доступ к **A** школьникам небезопасно, хотя они и сами не стремятся работать с **A** из-за его гидролиза и образования газа с характерным запахом.

Несмотря на кажущуюся простоту, **A** может играть различные роли в химических процессах, а именно: выступать восстановителем, создавать щелочную среду или быть мягким основанием Льюиса, то есть прочно связываться с большими катионами тяжелых элементов.

Вечно Юный Химик решил провести семь реакций между **A** и семью трихлоридами **B – Z** элементов двух главных групп периодической системы, из которых только три элемента имеют однобуквенный символ. Для этого он приготовил большое количество *концентрированного* водного раствора **A** и во всех реакциях добавлял его в *избытке*, и обязательно в вытяжном шкафу!

Эксперимент 1: **A** реагирует с **B** с образованием трёх растворимых солей натрия. В уравнении этой реакции фигурирует единственный катион металла.

Эксперимент 2: при смешении **A** и **V** выпадает черный осадок, нерастворимый в кислотах-неокислителях.

Эксперимент 3: взаимодействие **A** с **Г** приводит к образованию координационного соединения, причем в самом комплексном ионе элементов, образующих **A**, нет. Если вместо **Г** взять хлорид более легкого металла из той же группы, то результат будет аналогичный.

Эксперимент 4: в результате реакции **A** с **Д** образуется соль, содержащая в своем анионе водород, хотя считать эту соль кислой неверно.

Эксперимент 5: если к **A** добавить **Е**, то выпадает черный осадок, но в отличие от второго эксперимента, осадок состоит из двух веществ, причем в каждом из веществ присутствуют атомы из **A**.

Эксперимент 6: добавление **Ж** к **А** приводит к весьма интересному трёхэлементному соединению, которое растворимо в воде, но образует осадок при подкислении. Соединение **Ж** образовано элементом, название которого в русском языке имеет женский род.

Эксперимент 7: соединение **З**, строго говоря, является не совсем хлоридом, однако многие называют его именно так. Водный раствор **А** даже при охлаждении бурно реагирует с **З**, при этом наблюдается выделение газа и образование бледно-жёлтого коллоида.

Заметки по технике безопасности: все эксперименты проводились под тягой, но вот полученные растворы были вылиты в три раковины, после чего в первую был вылит раствор хлорной кислоты, во вторую – хлорноватой, а в третью – концентрированную серную кислоту, из-за чего пришлось экстренно покинуть лабораторию.

Вопросы:

1. Определите вещества **А** – **З**.
2. Напишите уравнения реакций, описанных в экспериментах **1** – **7**. Обратите внимание, что раствор **А** *концентрированный* и везде берется в *избытке*.
3. Напишите уравнения взаимодействия раствора **А** с хлорной, хлорноватой и серной кислотами (3 уравнения реакций), учитывая, что во всех случаях выделялся газ, причем каждый раз разный.
4. Приведите минимум два действия, которые необходимо предпринять в первую очередь при отравлении газом в лаборатории.

Задача 9-3

Масс-спектрометрия – метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы m к заряду z ионов, образующихся при ионизации. Каждый пик в спектре конкретного молекулярного иона соответствует определённому значению m/z , а интенсивность пиков пропорциональна мольной доле частиц с данным набором изотопов.

Например, спектр катиона Cl^+ содержит два пика с $m/z = 34.967$ и 36.964 .

Масс-спектрометрию можно использовать для исследования процессов олигомеризации*.

В эксперименте исследовали образование циклических трёхэлементных молекул **X** и **Y**, имеющих одинаковую простейшую формулу и содержащих в своем составе лишь элементы малых периодов.

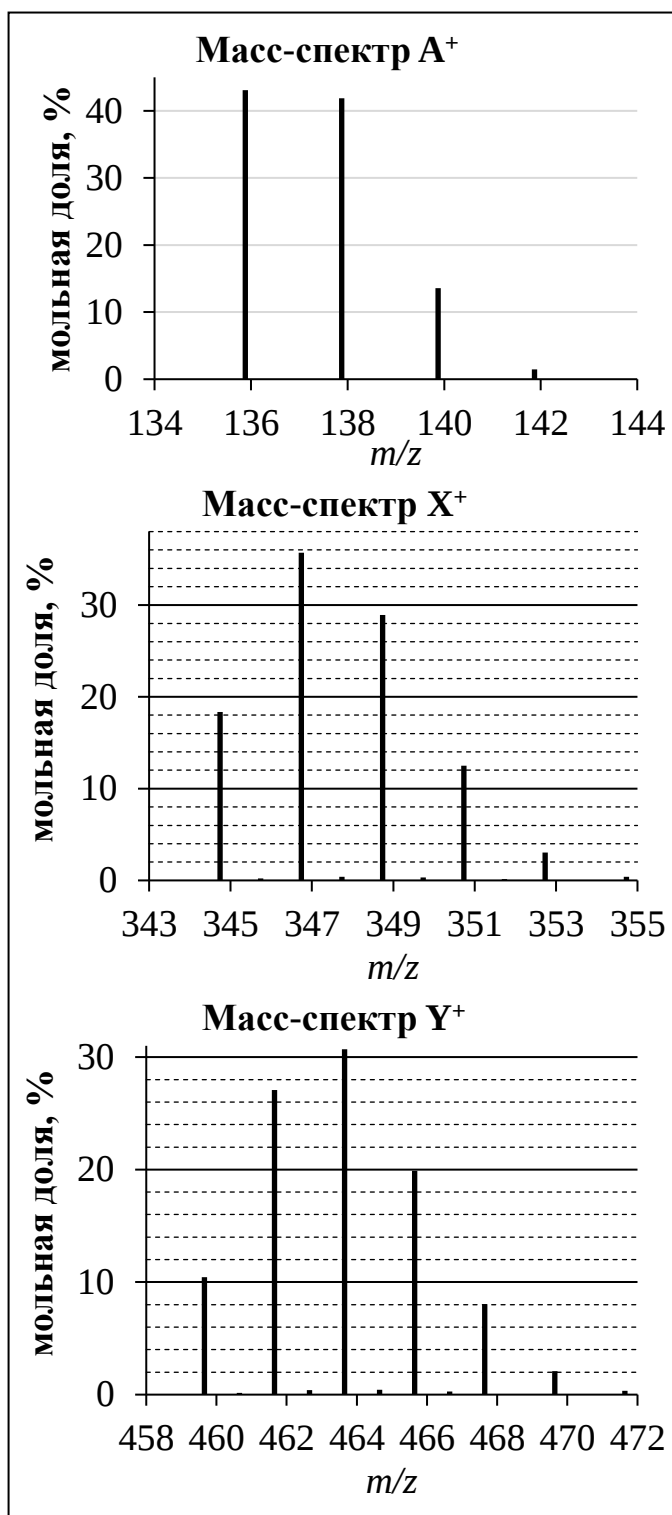
В качестве исходного соединения для синтеза **X** и **Y** можно использовать высший хлорид **B**, который образуется при хлорировании из бесцветного жидкого хлорида **A** (*p*-ция 1).

Вопросы:

1. Используя среднюю атомную массу хлора 35.453 г/моль , определите соотношение интенсивностей пиков в масс-спектре Cl^+ .

Изобразите масс-спектр иона Cl_2^{2+} , для каждого пика укажите m/z и относительные интенсивности.

2. Используя масс-спектр молекулярного иона A^+ , определите **A** и **B**.



*Олигомеризация – это химический процесс, в котором мономерные звенья связываются между собой с образованием димеров, тримеров, тетрамеров или более длинных цепочечных или циклических молекул.

3. Запишите реакцию 1, реакции полного гидролиза А и В (*р-ции 2 и 3*).
4. Определите количество атомов хлора в X и Y.
5. Определите число мономерных звеньев в X и Y. Определите вещества X и Y. Изобразите структуры X и Y. Приведите реакцию получения X из В (*р-ция 4*) и реакцию гидролиза X в избытке горячего раствора каустической соды (*р-ция 5*).

Примечание: при решении задачи можно принять, что все элементы кроме хлора представлены одним наиболее распространенным изотопом. На приведенных масс-спектрах изображены пики с мольной долей выше 0.2 %.

Задача 9-4

Вещество А используют в качестве светочувствительного реагента: при воздействии УФ-излучения оно разлагается до веществ, которые при проявлении необходимыми реагентами (*реагент X*) дают интенсивное синее окрашивание (*р-ция 1*). Кристаллическое вещество А зеленого цвета хорошо растворимо в воде при этом диссоциирует на четыре иона. Оно может использоваться для получения наночастиц различных магнитных материалов. Мольная доля кислорода в формульной единице А составляет 34.884 %.

На титрование 50 мл раствора, содержащего 21.4 г вещества А в 1000 мл водного раствора, расходуется 40 мл 0.075 М подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия (*р-ция 2*). В результате титрования выделяется газ З, который полностью поглощается водным раствором гидроксида натрия. Масса раствора при этом увеличивается на 0.66 г.

Нагревание вещества А до температуры 90 °С без доступа кислорода приводит к образованию веществ Б и Г, при этом мольная доля кислорода в Б увеличивается до 35.000 %. Продолжение нагревания Б до 125°С приводит к образованию В и Г. После пропускания всего газа Г, образовавшегося из 1.0272 г А, через трубку с оксидом фосфора(V) её масса увеличилась на 0.1296 г.

Вещество **В** подвергли дальнейшему медленному нагреванию при 230 °С до постоянной массы. В результате образовались твёрдое соединение **Д** и газ **Е** (*р-ция 3*). Из 1 г вещества **А** образовалось 0.7547 г вещества **Д**. Выделившийся газ **Е** полностью поглощается раствором серной кислоты. Вещество **Д** не выделяли, а продолжали медленно нагревать выше 230 °С в различных условиях. Нагревание **Д** в токе инертного газа приводит к образованию светло-жёлтого соединения **Ж** и выделению смеси газов **Г**, **З** и **И** (*р-ция 4*), объём которой при последовательном пропускании через трубку с оксидом фосфора(V) и раствор щелочи уменьшается на 72.7273 %. Если соединение **Д** нагревать в атмосфере кислорода, то образуется бинарное соединение **К** и смесь газов **З** и **Г** (*р-ция 5*) в массовом соотношении 9.778 : 1.

Вещество **В** под действием света распадается на три вещества, одно из которых – газ **З** (*р-ция 6*).

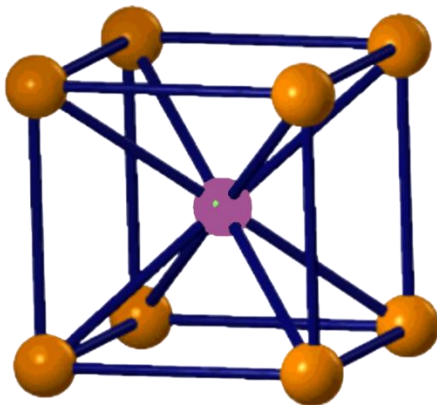
Вопросы:

1. Определите качественный и количественный состав вещества **А**, назовите это вещество по систематической номенклатуре, изобразите строение его аниона.
2. Определите вещества **Б** – **К** и укажите *реагент Х*.
3. Напишите уравнения реакций 1 – 6.

Задача 9-5

Переменчивые кристаллы

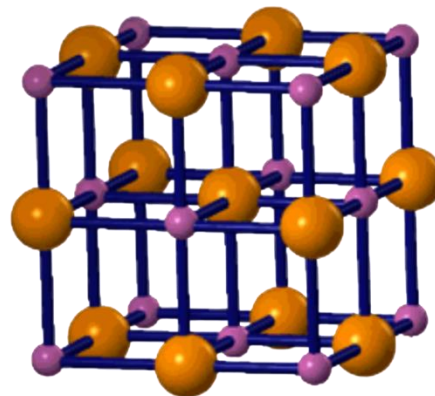
Бинарное неорганическое соединение **Х** может существовать в двух кристаллических модификациях: низкотемпературной форме **Х₁** и высокотемпературной форме **Х₂**. Элементарные ячейки этих форм и некоторые их кристаллографические характеристики представлены ниже.



X_1

$$a = 4.224 \text{ \AA}$$

$$\rho = ???$$



X_2

$$a = 7.074 \text{ \AA}$$

$$\rho = 3.16 \text{ г·см}^{-3}$$

1. Определите формулу вещества X и рассчитайте плотность модификации X_1 .

Энтальпию перехода $X_1 \rightarrow X_2$ можно рассчитать, используя энергии кристаллических решёток двух модификаций, которые, в свою очередь, можно оценить на основании структурных параметров, пользуясь уравнением (1):

$$E = \frac{N_a A |z^+ z^-|}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

где N_a – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$), A – постоянная Маделунга, z^+ и z^- – заряды катиона и аниона (Кл), ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Дж}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), r – кратчайшее расстояние между катионом и анионом.

2. Рассчитайте величину r для структур X_1 и X_2 .

3. Используя уравнение (1), оцените энергии кристаллических решёток X_1 и X_2 и энтальпию перехода $X_1 \rightarrow X_2$. Постоянные Маделунга A для этих структур равны 1.763 и 1.748 соответственно.

Энтропию перехода $X_1 \rightarrow X_2$ можно оценить, используя эмпирическую линейную зависимость между стандартной энтропией кристалла и его молярным объёмом. Эти величины для ряда неорганических солей приведены ниже:

Соль	CdBr ₂	KF	NaBr	LiI
$V_m / \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	52.5	23.2	32.2	32.7
$S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	133.7	67.6	87.9	89.1

4. Оцените энтропии модификаций X_1 и X_2 и изменение энтропии при переходе $X_1 \rightarrow X_2$.

5. Исходя из рассчитанных вами величин, определите, могут ли X_1 и X_2 находиться в равновесии. Ответ объясните.

Экспериментально определённые величины ΔH° и ΔS° для перехода $X_1 \rightarrow X_2$ составляют $2.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $3.23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ соответственно.

6. Рассчитайте температуру, при которой X_1 и X_2 находятся в равновесии при стандартном давлении.

Переход $X_1 \rightarrow X_2$ можно осуществить и при другой температуре, если изменить давление. Зависимость энергии Гиббса твёрдой фазы от давления имеет вид:

$$G(P) = G(P^\circ) + V_m(P - P^\circ)$$

где $G(P)$ – энергия Гиббса вещества при давлении P , $G(P^\circ)$ – энергия Гиббса при стандартном давлении P° , V_m – молярный объём вещества.

7. Приведите выражение зависимости температуры перехода от давления и вычислите температуру перехода при давлении 30 бар.

Справочная информация:

Стандартное давление $P^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$$

$$e \text{ (элементарный заряд)} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$