

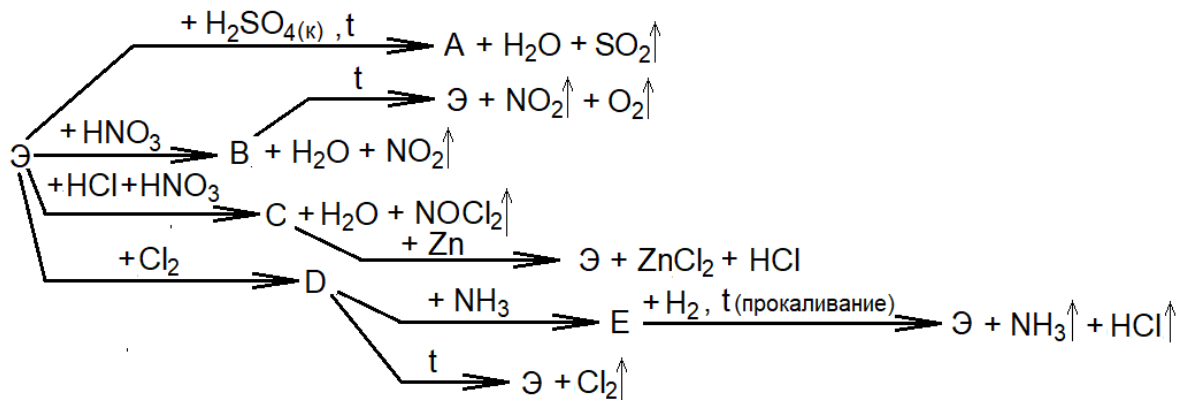
Задания 11 класса

Задача №11-1

Уильям Хайд Волластон (1766–1828), открывший этот элемент, был не только выдающимся английским химиком, но и любителем астрономии. В записях его исследований новый металл впервые упоминается в июле 1802 г. И ученый называет его церерий, в честь открытой в 1801 г итальянским астрономом Джузеппе Пиацци малой планеты Цереры. Однако уже в апреле 1803 года Волластон даёт металлу новое название в честь открытого в 1802 г немцем Генрихом Ольберсом астероида.

Этот пластичный металл серебристо-белого цвета, напоминающий серебро, в 1803 году так и называли "новое серебро", также довольно трудно отличить от самородной платины, но он значительно легче и мягче ее. Он является одним из самых редких металлов, его массовая доля в земной коре $1 \cdot 10^{-6} \%$, что всего лишь в два раза больше содержания золота. Крайне редко он встречается и в самородном виде, при этом может содержать примеси других металлов: платины, золота, серебра и иридия. Довольно часто сам является примесью в самородном золоте или платине. Его молярный объем $8,854 \text{ см}^3/\text{моль}$, а плотность – $12,02 \text{ г/см}^3$. Металл способен активно поглощать водород, который удаляется из металла при нагревании в вакууме выше 100°C . В промышленности он используется для производства катализаторов, мембран глубокой очистки водорода, ювелирных сплавов, контактов электротехнических изделий.

Основные химические свойства описанного металла можно представить схемой:

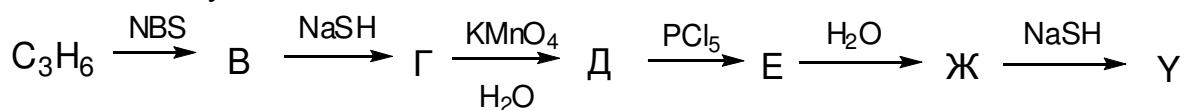


1. Определите элемент Э и напишите уравнения в соответствии с приведенной схемой
2. В честь какого астероида было дано современное название элемента?

Задача №11-2

Растворимые соединения тяжелого металла X являются очень токсичными, например, соединение А, которое можно получить при растворении X в горячей концентрированной азотной кислоте. Одной из важнейших биогенных форм X является органическое производное Б, которое часто находят в мясе рыб и других морских животных. Массовые доли X в веществах А и Б равны, соответственно, 61,85 и 87,01%.

Одним из наиболее известных антидотов при отравлении соединениями X является Унитиол – органическое соединение, натриевая соль кислоты Y, которую можно получить из пропилена по следующей схеме:



(NBS – N-бромсукцинимид)

При сжигании 18,8 г кислоты Y образуется 7,2 г воды и выделяется эквимолярная смесь углекислого и сернистого газов, которую пропустили через баритовую воду. При этом образовался осадок массой 124,2 г.

1. Установите металл X и формулы соединений A и B. Напишите уравнение реакции X с концентрированной азотной кислотой.
2. Установите брутто-формулу кислоты Y. Ответ подтвердите необходимыми расчетами и уравнениями реакций с баритовой водой.
3. Приведите структурные формулы веществ B – Ж и кислоты Y.
4. Приведите уравнение реакции Y + A, используя структурные формулы органических веществ.

Задача №11-3

Обойный клей КМЦ – продукт химической переработки древесной целлюлозы и предназначен для наклеивания всех видов обоев на бумажной основе. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, на основе которой произведен КМЦ клей, является экологически чистым продуктом с прекрасными показателями растворимости. Клей КМЦ является универсальным и предназначается для наклеивания моющихся и немоющихся обоев на бумажной, виниловой, тканевой и флизелиновой основах на бетонные, оштукатуренные, каменные, деревянные и другие неметаллические поверхности.

КМЦ получают следующим образом: первоначально целлюлозу обрабатывают раствором NaOH, а затем – хлоруксусной кислотой, при этом реакция может идти по любой свободной гидроксильной группе целлюлозы.

Для оценки количества заместителей в натриевой соли КМЦ проводят осаждение КМЦ в виде медной соли при pH 4,0–4,1 с помощью сульфата меди, затем медную соль отфильтровывают и переводят в раствор действием аммиака, обрабатывают избытком уксусной кислоты, добавляют иодид калия (реакционную смесь выдерживают 10 мин в темноте) и затем выделившийся иод отитровывают тиосульфатом натрия.

1. Напишите структурный фрагмент КМЦ, содержащий на одно глюпиранозное звено одну карбоксиметильную группу, используйте кресловидные конформации или проекции Хеурса. Приведите уравнение реакции получения КМЦ такого строения.
2. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе описанного в условии метода анализа.
3. Определите массовое содержание карбоксиметильных групп (%), если массовая доля меди в медной соли КМЦ составила 6,3 %.

Задача №11-4

Простое вещество, образованное атомами элемента X, в одной из своих полиморфных модификаций имеет слоистое строение и содержит 6 атомов в одной элементарной ячейке, имеющей объем $127,82 \text{ \AA}^3$. Плотность этой модификации составляет $5,84 \text{ г/см}^3$.

При горении на воздухе вещества X образуется оксид (реакция 1), иногда используемый в медицине для лечения злокачественных опухолей. Такое применение

оксида, однако, ограничено его высокой токсичностью, благодаря которой он до середины XIX века был распространенным средством отравителей вследствие трудности его обнаружения. Ситуация изменилась после открытия Джеймсом Маршем качественной реакции, носящей его имя. Для проведения реакции пробу, содержащую оксид элемента X обрабатывают соляной кислотой с добавлением металлического цинка (реакция 2). Выделяющийся при этом газ пропускают через раскаленную стеклянную трубку. При наличии в пробе X, на месте нагрева наблюдается образование зеркала упомянутой выше кристаллической модификации X (реакция 3). Похожее зеркало дает не только X, но и, например, сурьма. Отличить X можно обработав зеркало щелочным раствором гипохлорита натрия, при этом X, в отличие от сурьмы, растворяется (реакция 4).

Сульфиды X более разнообразны, чем оксиды. Помимо X_2S_3 (использовался как пигмент в иконописи) и X_2S_5 , известны X_4S_4 (существует в виде двух разных по строению молекул), X_4S_3 и X_4S_5 .

Сульфид X_2S_3 не растворяется в воде и неокисляющих кислотах, но растворим в концентрированной азотной кислоте, причем при растворении происходит окисление X и S до высших степеней окисления (реакция 5). Также X_2S_3 растворяется в сульфиде аммония (реакция 6) или дисульфиде аммония (реакция 7).

1. Определите элемент X. Подтвердите расчетом атомной массы.
2. Запишите уравнения реакций 1–7. Учтите, что в реакциях 6 и 7 образуются две разные продукты.
3. Изобразите графические формулы сульфидов X_4S_4 (две разные по строению молекул), X_4S_3 и X_4S_5 и укажите степени окисления всех атомов X в этих молекулах. Учтите, что состав молекул соответствует формулам сульфидов, сера входит в состав только в виде анионов S^{2-} , а атомы X во всех сульфидах образуют 3 связи.

Задача №11-5

Реакция твердофазного взаимодействия $BaCO_3$ и SiO_2 протекает при температуре свыше $1000^\circ C$ и сопровождается выделением газообразного продукта. По результатам термического анализа установлено, что деструкция карбоната бария происходит при $1200^\circ C$, при этом масса образца уменьшается на $19,0\%$.

1. Напишите химическую реакцию твердофазного взаимодействия $BaCO_3$ с SiO_2 и реакцию деструкции карбоната бария.
2. Рассчитайте, массу газообразного продукта при разложении 5 г карбоната бария.
3. Определите значение энергии активации процесса твердофазного взаимодействия, если константы скорости при температурах 1073 и $1143^\circ C$ при одинаковой длительности процесса соответственно равны $3,10 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ и $1,32 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.
- 5) Рассчитайте константу скорости процесса при $1200^\circ C$.
- б) Установите, какой процесс является лимитирующим при протекании твердофазной реакции $BaCO_3$ с SiO_2 ?

Примечания

Энергию активации химической реакции можно рассчитать, используя уравнение Вант-Гоффа:

$$E_a = \frac{RT_2T_1 \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}$$

где E_a – энергия активации (Дж/моль), R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К), k_1 , k_2 – константа скорости при температуре T_1 и T_2 , соответственно.

В зависимости от полученного значения энергии активации можно оценить лимитирующую стадию твердофазной реакции (т.е. область реагирования). Если энергия активации более 40 кДж/моль, то процесс лимитируется химической реакцией (кинетическая область реагирования). Если энергия активации менее 20 кДж/моль, медленной стадией является подвод реагента к частице или диффузия внутрь частицы через поры (диффузионная область реагирования).