

1.2.3.Задания 11 класса

Задача №11-1

Аспирант Михаил нашел образец неизвестного сплава A_xB_y . К образцу массой 53,800 г прилагался отрывок научной статьи, посвященной исследованию фазного равновесия в двухкомпонентной системе **A – B**: «**Диаграмма состояния системы A – B** исследована методами термического и микроструктурного анализа. Она построена на основе экспериментальных данных. Окончательный вид диаграммы состояния системы следует считать еще не установленным. Согласно представленной диаграмме, в системе существует конгруэнтно плавящееся приблизительно при 1350 °С соединение A_xB_y , претерпевающее полиморфное превращение при температуре 1090 °С».

Для опознавания металлов Михаил растворил образец в воде, при этом выделился газ, горящий в 16 л воздуха (н.у.). Воду из реакционной смеси выпарили и осадок растворили в концентрированной азотной кислоте.

Михаилу удалось электрохимическим способом разделить нитраты двух металлов и получить 97,000 г кристаллогидрата соли металла **B**.

Далее поместил в тигель массой 59,9362 г навеску кристаллогидрата массой 1,0000 г и поместил в сушильный шкаф при температуре 120 °С до доведения тигля с навеской до постоянной массы. Она оказалась равна 60,7506.

*1. Напишите уравнения всех описанных реакций и определите формулу неизвестного сплава, учитывая, что характерная степень окисления для **A** +2, для **B** +3.*

Задача №11-2

Ваня получил важное задание, ему предстояло выяснить состав газообразных веществ **A**, **B**, **B** и **Г**, имеющих одинаковую молярную массу. Известно, что в состав данных веществ входят только элементы первых двух периодов Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Ваня установил, что молекулы веществ **A – B** состоят из атомов двух элементов, а молекула **Г** состоит из атомов трех элементов. В состав веществ **A**, **B** и **Г** входит элемент **X**, а в состав веществ **A**, **B** и **Г** входит элемент **Y**. Эквимольная смесь (мольное отношение 1:1) любого из данных веществ с водородом имеет плотность 1.027 г/л (н. у.). Массовая доля элемента **Y** в газе **Г** составляет 36.36%. Газ **A** является продуктом окисления большинства органических веществ. Так, при сжигании 6.6 г **B** (реакция 1)

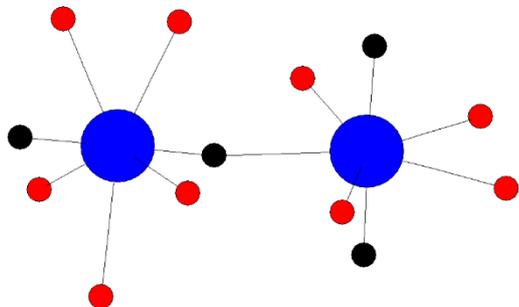
образуется 10.08 л **A** (н. у.) и выделяется 332.85 кДж теплоты. Газ **B** является сильным окислителем, в его атмосфере горят многие вещества, в том числе и **B** (реакция 2), при сжигании 6.6 г **B** в атмосфере **B** выделяется 455.85 кДж теплоты. Окисляющее действие вещества **B** можно объяснить тем, что при небольшом нагревании он разлагается на два простых вещества (реакция 3).

1. Помогите Ване, установите молекулярные формулы и названия газов **A – Г**, ответ подтвердите расчетом плотности эквимолярной смеси с водородом. Для вещества **Г** приведите структурную формулу (учтите, что в данном веществе нет кратных связей).
2. Определите элементы **X** и **Y**, напишите их символы и конфигурации электронных оболочек в виде $1s^2...$ Укажите, атом какого из элементов имеет больший радиус и у какого из данных элементов сильнее выражены неметаллические свойства.
3. Приведите один лабораторный способ получения газа **B** и один промышленный способ получения газа **Г** (уравнения реакций).
4. Напишите уравнения реакций 1–3, используя целочисленные коэффициенты. Рассчитайте тепловые эффекты реакций 1 и 2 в кДж на 1 моль **B**, запишите термохимические уравнения.
5. Используя данные тепловых эффектов реакций 1 и 2, рассчитайте тепловой эффект реакции 3 в кДж на 2 моль **B**.

Задача №11-3

Окисление на воздухе при высоких температурах металла **M**, название которого образовано от названия одной из планет Солнечной системы, приводит к оксиду, в структуре которого атомы **M** расположены в вершинах и центрах всех граней кубической ячейки ($a = 5.4333 \text{ \AA}$), а атомы кислорода – внутри ячейки в центрах всех восьми октантов. Плотность оксида составляет 11.1397 г/см^3 . На практике указанный оксид получают окислением кислородом оксалата **M(IV)** (реакция 1). Оксид M_2O_5 образуется при термическом разложении $\text{MO}_2(\text{OH})_2$ (реакция 2), а смешанновалентный M_3O_8 – при разложении $(\text{NH}_4)_2\text{M}_2\text{O}_7$ (реакция 3). Растворение M_3O_8 в разбавленной хлорной кислоте (реакция 4) приводит к образованию MO_2^+ и оксокатионов, содержащих **M** в другой степени окисления.

Линейные катионы MO_2^+ проявляют свойства сильного комплексообразователя. Донорные атомы лигандов в таких комплексах располагаются в плоскости,



перпендикулярной линейной группировке MO_2^+ (экваториальная плоскость). При этом атомы кислорода иона MO_2^+ могут одновременно входить в экваториальную плоскость соседнего иона MO_2^+ (смотри рисунок, атомы кислорода ионов MO_2^+ выделены черным цветом). Такого типа контакты принято называть катион-катионными взаимодействиями. Строение комплексов MO_2^+ часто хорошо описывается с точки зрения правила

18 электронов, в соответствии с которым, наиболее устойчивы комплексы, содержащие 18 электронов в валентной оболочке центрального атома-комплексообразователя. Указанное правило позволяет предсказать состав многих комплексов. Например, зная, что лиганд C_5H_5 является донором 5 электронов, можно утверждать, что для железа будет устойчив комплекс

состава $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (на орбиталях атома железа имеется 8 электронов ($4s^23d^6$), тогда для формирования 18-электронной оболочки необходимо присоединить 2 лиганда C_5H_5 , предоставляющих 10 электронов). Установлено, что в комплексах MO_2^+ средняя электронодонорная способность одного атома кислорода составляет 3.41, кислорода молекул воды – 1.81, а одного кислорода иона MO_2^+ (когда, как в примере на рисунке, он выступает в качестве лиганда по отношению к соседнему иону MO_2^+) – 1.93.

1. Определите M .

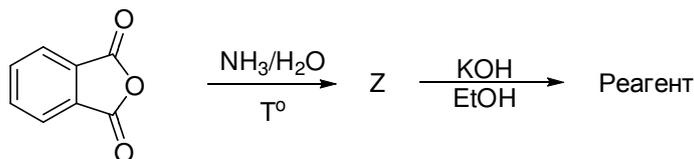
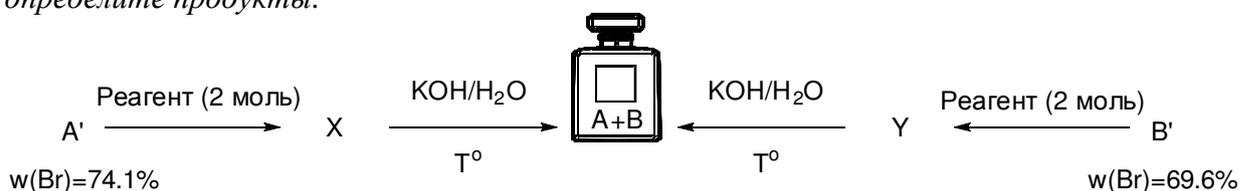
2. Воспользовавшись правилом 18 электронов, предложите координационные формулы наиболее устойчивых аквакомплексов MO_2^+ , считая, что: а) катион-катионные взаимодействия в структуре отсутствуют; б) один атом кислорода катиона MO_2^+ принимает участие в катион-катионных взаимодействиях; в) оба атома кислорода катиона MO_2^+ принимают участие в катион-катионных взаимодействиях. Укажите координационные числа атомов M в этих комплексах. Считайте, что все атомы M в структурах кристаллов, указанных аквакомплексов, эквивалентны.

3. Запишите уравнения реакций 1–4.

Задача №11-4

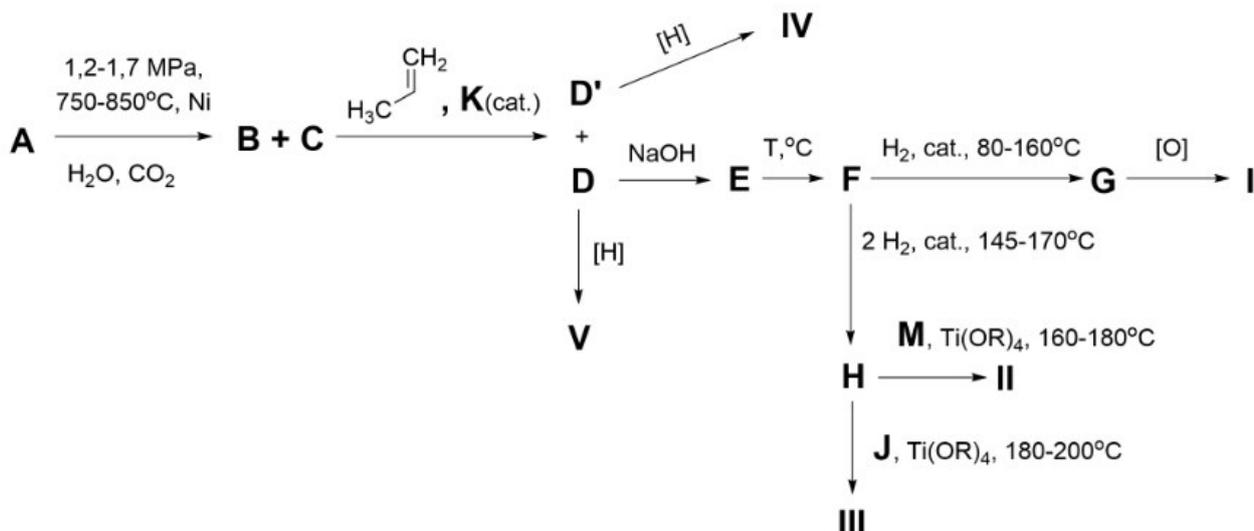
Дмитрий проснулся среди ночи, по радио снова передавали предупреждение о смертельном вирусе, превращающем людей в зомби. Внезапно в квартиру ворвался сосед, который рассказал, что на улице на него напали зомби, но он смог вырваться от них. К сожалению, один из зомби успел его укусить. Дмитрий понял, что у него есть лишь пара часов, пока вирус полностью не превратит соседа в зомби, и тот не съест его. На ум пришла мысль, что зомби ориентируются по запаху, а значит, можно замаскироваться и найти новое убежище. Для получения «Духов зомби» Дмитрий решил смешать два компонента – вещества **A** и **B**. Оставалось совсем мало времени, и Дмитрий решил синтезировать эти соединения из аммиака и галогеналканов **A'** и **B'** – гомологов. В разные миниреакторы он поместил **A'** и **B'** и добавил водного раствора аммиака в соотношении 1:4 (мольн.). В то время, как вирус полностью сделал из соседа зомби, Дмитрий смешал по 2 мл обеих реакционных масс и обработал этой смесью себя. К несчастью, сосед все равно почувствовал запах Дмитрия и схватил его... «Неужели синтез не удался» – промелькнуло у него в голове! В это время Дмитрий проснулся. На улице светило солнце, о страшном вирусе никто ничего не слышал. Как хорошо, что это был сон, подумал Дмитрий!

1. Предлагаем вам схему получения «Духов зомби». Напишите схемы реакций и определите продукты.



2. Выскажите предположения, о побочных продуктах реакций, проведенных Дмитрием, почему получить смесь «Духов зомби» без побочных продуктов в таком синтезе невозможно?

Задача №11-5



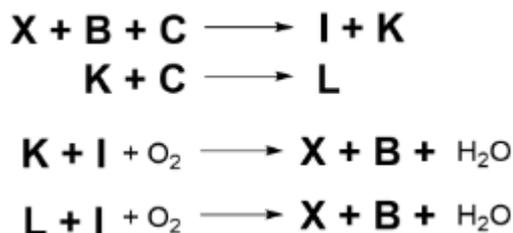
В данной схеме превращений вещества **I-V** являются важными продуктами промышленного органического синтеза. Вещество **I** используется в производстве растворителей, сиккативов и в косметической промышленности. Вещества **II** и **III** являются пластификаторами, используются в производстве резинотехнических изделий, искусственных кож, ПВХ пластиков. Вещество **III** является значительно менее токсичным, чем вещество **II** и постепенно вытесняет его из оборота. Вещества **IV** и **V** используются в качестве растворителей, а также в качестве исходных веществ для дальнейших синтезов.

Исходным соединений является вещество **A** – основной компонент природного газа и самый легкий углеводород. Вещество **A** вступает во взаимодействие с водой (*реакция 1*) и с углекислым газом (*реакция 2*), в результате обеих реакций получается смесь веществ **B** и **C**, будем считать, что вещество **B** имеет большую молярную массу, чем вещество **C**.

1. Напишите реакции 1 и 2. Как называется смесь веществ **B** и **C**?

Вещества **D** и **D'** являются основными продуктами реакции взаимодействия пропилена со смесью веществ **B** и **C** в присутствии катализатора **K**. Вещество **IV** имеет меньшую температуру кипения, чем вещество **V**. При превращении вещества **E** в вещество **F** массовые потери составляют 12,5%. Вещества **IV**, **V** и **H** относятся к одному классу. При сжигании вещества **J** в избытке кислорода оно горит коптящим пламенем, из 0,332 г вещества **J** образуется 0,3584 л углекислого газа (при н.у.) и 0,108 см³ воды (при н.у.). В ЯМР-спектре вещества **J** видны 2 типа сигналов протонов. Вещество **M** является производным соединения **J'** изомерного **J**, получение вещества **M** возможно в результате окисления нафталина. Вещество **H** вступает в реакции с веществами **M** и **J** в двукратном избытке.

2. Изобразите структуры соединений **I-V** и **A-H, J, M**, назовите соединения **I-V** и **A-H, J, M** по ИЮПАК.



В данной схеме представлено получение катализаторов **K** и **L**, которые используются в реакции получения веществ **D** и **D'**. Вещество **K** содержит 34,46% металла по массе, вещество **L** содержит 34,26% металла по массе. Оба этих вещества являются комплексными соединениями, вещество **K** имеет красно-оранжевый цвет и при нагревании легко разлагается на чистый металл и вещество **B**. Вещества **L** и **I** можно отнести к одному классу соединений.

*3. Напишите формулы соединений **K**, **L**, дайте им названия. При составлении формулы соединения **K** не забудьте воспользоваться правилом 18 электронов.*