

Задача 1. О пользе уборки в лаборатории

Химик Вася решил навести порядок в лаборатории. И начать уборку он решил со шкафа с реактивами. Однако к его огромному сожалению у банок с реактивами, стоящих на одной полке, оказались повреждены этикетки, и сохранилось только окончание надписей «...ат натрия». Однако Вася не растерялся и решил установить состав всех реактивов для изготовления новых этикеток.

В одной из банок обнаружилось вещество **1** желтого цвета. При растворении в воде образуется раствор жёлтого цвета, подкисление которого серной кислотой приводит к изменению цвета раствора на оранжевый. Добавление гидроксида натрия возвращает исходный жёлтый цвет. Если к жёлтому раствору вещества **1** прилить раствор нитрата серебра, то выпадает осадок красного цвета. На основе этих наблюдений Вася сделал вывод о составе реактива в упомянутой банке.

?1. Сделайте вывод о веществе **1** и Вы. Приведите формулу соединения и название аниона. Свой ответ подтвердите уравнениями упомянутых в задаче реакций.

В четырех банках Вася обнаружил вещества **2-5** белого цвета, которые он растворил в воде и измерил рН полученных растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. В растворе вещества **2** рН составил 12, в растворе вещества **3** – 8-9, а значения рН растворов веществ **4** и **5** оказались такими же, как рН воды, в которой они были растворены.

Если к растворам веществ **2** и **3** добавить разбавленную соляную кислоту, то выделяется один и тот же газ без цвета и запаха, пропускание которого через насыщенный раствор гидроксида кальция приводит к образованию белого осадка, который при дальнейшем пропускании упомянутого газа растворяется.

К раствору вещества **4** Вася прилил раствор хлорида бария и наблюдал образование белого осадка, который растворился только в концентрированной серной кислоте.

Как Вася ни старался, но так и не смог получить осадок при взаимодействии раствора вещества **5** с имеющимися в лаборатории реактивами. Тогда Вася взял твердое вещество **5**, расплавил его, а при дальнейшем нагревании стал выделяться газ, в котором очень ярко сгорает подожженный кусочек серы.

?2. Определите вещества **2-5**: приведите формулы соединений и названия анионов. Приведите уравнения упомянутых реакций, в том числе иллюстрирующих щелочную среду растворов веществ **2** и **3**.

В трех других банках Вася обнаружил вещества **6-8** также белого цвета. Растворы данных веществ имеют рН 12, 8 и 5 соответственно. При добавлении раствора хлорида кальция в случае веществ **6** и **7** образуются схожие белые осадки. В случае вещества **8** белый осадок может быть получен, если подщелочить раствор перед добавлением хлорида кальция.

Если к растворам веществ **6** и **7** добавить раствор нитрата серебра, то образуется желтый осадок. Раствор вещества **8** в таком же опыте не дает осадка, однако подщелачивание (как и в вышеупомянутом случае с хлоридом кальция) исправляет ситуацию и приводит к образованию такого же жёлтого осадка.

?3. Определите вещества **6-8**: приведите формулы соединений и названия анионов, если дополнительно известно, что анионы веществ **6-8** содержат по одному атому элемента X, который находится в третьем периоде Периодической системы Менделеева. Объясните значения рН растворов веществ **6-8**, приведите уравнения реакций, соответствующие упомянутым превращениям данных веществ.

?4. Осадок, получающийся при взаимодействии растворов вещества **6** и нитрата серебра, нередко получается коричнево-жёлтым. Почему? Ответ подтвердите уравнением реакции.

?5. При взаимодействии раствора вещества **6** с хлоридом кальция может образоваться и другой осадок (тоже белый, но отличающийся от упомянутого в условии задачи), состав которого соответствует распространенному минералу. Что это за вещество? Приведите формулу и название минерала.

В шкафу на полке Вася обнаружил еще две отдельно стоящие банки, содержащие вещества **9** и **10** белого цвета. После растворения этих веществ в воде и подкислении серной кислотой видимых изменений не наблюдается, однако в случае вещества **9** ощущается запах уксуса. Вася решил немного разнообразить превращения и к раствору, полученному подкислением вещества **10**, добавил разбавленный раствор перманганата калия и наблюдал его обесцвечивание. На основе последнего наблюдения Вася сделал предположение о составе вещества **10** и решил это проверить, прокалив вещество под тягой, т.к., по мнению Васи, при этом должен был выделяться опасный газ. После прокаливания в сухом остатке осталось только вещество **2**.

?6. Определите вещества **9** и **10**: приведите формулы соединений и названия анионов. Приведите уравнения упомянутых реакций.

Задача 2. Кислотное вскрытие

Металл **X** встречается в природе в основном в виде примесного катиона в составе некоторых минералов. Один из немногих его индивидуальных минералов – алюмосиликат¹ **Y**. Один из вариантов извлечения элемента **X** из **Y** основан на низкой растворимости соединения **Z** в холодной воде.

100 г минерала **Y**, содержащего 13% примесей по массе, измельчили и прокипятили в 50%-ной серной кислоте в течение нескольких часов. При этом образовался бесцветный раствор и объёмный осадок. Раствор с осадком разбавили водой, осадок отфильтровали на стеклянном фильтре. Полученный горячий раствор-фильтрат охладили, при этом наблюдалось образование октаэдрических кристаллов **Z** массой 110 г (выход 73,8% от количества, которое теоретически возможно выделить из данного образца минерала). При нагревании **Z** теряет 38,03% массы, при этом кроме твердого вещества образуется только вода.

В таблице ниже приведены массовые доли (м.д.) элементов в **Y**, а также массовая доля кремния в образце **Y**, содержащем примеси и использованном в данном эксперименте.

Элемент	X	H	Al	Si
М.д. в Y	40,08%	0,15%	8,14%	19,06%
М.д. в Y с примесями				22,66%

?1. Определите формулу **Y**, элемент **X**, а также вещество, которое является примесью к **Y**.

?2. Запишите уравнение реакции минерала **Y** с серной кислотой. Покажите, какие вещества остались в растворе после фильтрования и что представлял собой отфильтрованный осадок.

?3. Определите формулу **Z**. Дайте веществу **Z** тривиальное название. Запишите уравнение реакции, происходящей при нагревании **Z**.

?4. Выход вещества **Z** оказывается не количественным, в том числе из-за того, что некоторая его часть остается в растворе. Оставшийся после кристаллизации **Z** раствор упарили до общей массы раствора 450 г, а затем охладили до 0°C (при этой температуре растворимость **Z** составляет 0,19 г на 100 г воды), масса выпавших вновь кристаллов **Z** составила 32,5 г. Какая масса элемента **X** осталась так и не выделенной из раствора после этой повторной кристаллизации **Z**? А какая масса **X** осталась не выделенной из минерала на стадии обработки кислотой?

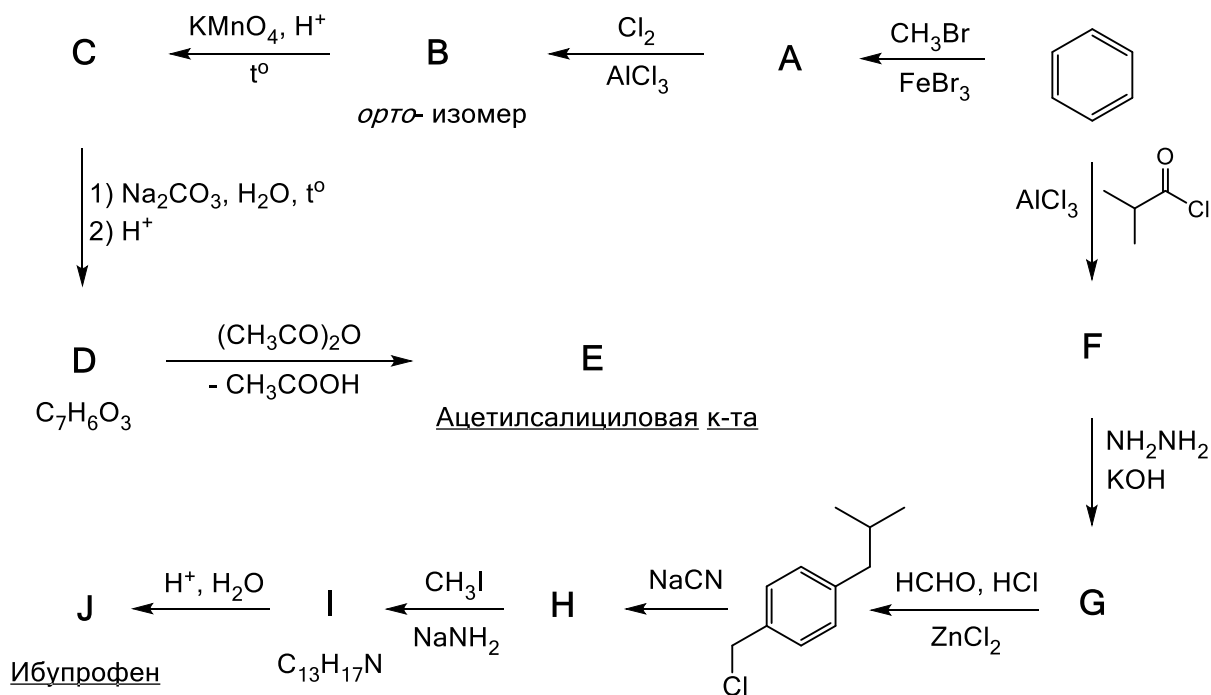
¹ Алюмосиликаты – вещества, содержащие анионы общей формулы $H_nAl_xSi_yO_z^{k-}$, в которых элементы проявляют свои типичные степени окисления.

Задача 3. Лед и Пламя

40 лет прошло с момента вручения Джону Вейну и коллегам Нобелевской премии по физиологии и медицине за исследование простагландинов – соединений, отвечающих за развитие воспалительных процессов в организме, повышение температуры и, отчасти, за развитие болевых ощущений. Одновременно с этим, в ходе своей работы Джон Вейн изучил способность ацетилсалициловой кислоты подавлять воспалительные процессы и способствовать понижению температуры тела.

Сама ацетилсалициловая кислота в качестве лекарственного препарата используется уже более века, однако на ней список жаропонижающих средств не заканчивается. Ещё одним из самых распространённых в мире препаратов на данный момент является ибупрофен.

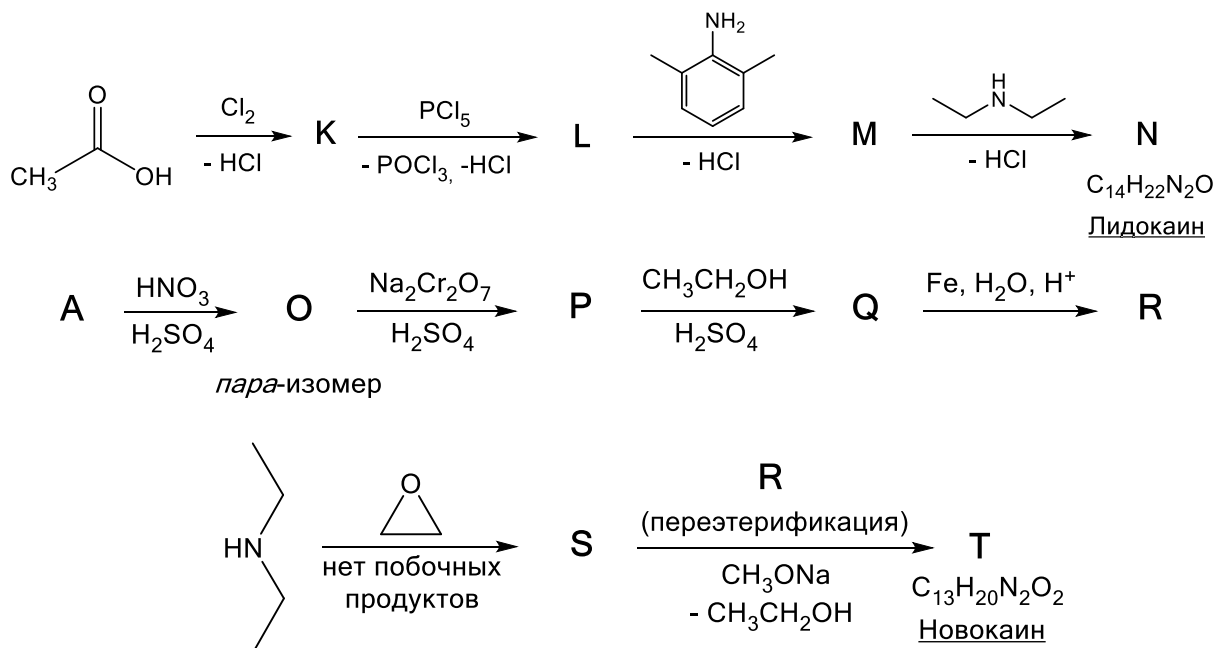
Ниже приведены цепочки синтеза этих двух жаропонижающих средств:



?1. Расшифруйте структурные формулы всех неизвестных соединений в цепочке превращений. Какое ещё название носит препарат **E**? В каких ещё условиях можно осуществить превращение **I** в **J**?

Теперь, разогревшись на «высокотемпературной» теме, окунемся в «морозную». При хирургических вмешательствах в стоматологии зачастую используют метафорический термин «заморозка» – введение препаратов, обладающих обезболивающим действием. Среди тех, что применяются в стоматологии, наибольшей популярностью пользуется лидокаин. Помимо лидокаина в медицинской практике широко используется и другой препарат – прокаин (новокаин).

Ниже приведены цепочки превращений, в результате которых можно получить оба анестетика. Учтите, что соединение **L** имеет в своем составе два атома хлора.



?2. Расшифруйте структурные формулы всех неизвестных соединений в цепочках превращений. Есть ли среди всех зашифрованных соединений **A-T** те, которые обладают оптической изомерией? Если есть, отметьте хиральный центр звездочкой (*).

Задача 4. Ненормальное поведение лития

Свойства лития не всегда напоминают свойства щелочных металлов – литий образует нерастворимый фосфат, малорастворимый фторид, при горении на воздухе образует оксид. Интересно, что и карбонат лития, в отличие от карбонатов щелочных металлов, способен разлагаться при нагревании. Сравним реакцию разложения карбоната лития и теоретическую реакцию разложения карбоната натрия.

?1. Для реакции разложения карбоната лития рассчитайте стандартное значение изменения энтальпии и энтропии, а также температуру, выше которой при стандартном давлении CO_2 (1 бар = 10^5 Па) карбонат лития разлагается самопроизвольно.

?2. Известно, что при температуре 1500°C и стандартном давлении CO_2 реакция разложения карбоната натрия не протекает. Найдите возможные значения мольной энтропии оксида натрия (укажите значение, а также отметьте, является оно точным, минимально возможным или максимально возможным).

?3. При каких давлениях CO_2 карбонат лития самопроизвольно разлагается при температуре 900°C ?

Из приведенной таблицы видно, что различие в поведении карбонатов при нагревании связано с разной устойчивостью оксидов натрия и лития: Li_2O имеет почти в полтора раза большую по величине теплоту образования! Это объясняется высокой энергией его кристаллической решетки.

?4. Вычислите энергии кристаллической решетки оксида лития и оксида натрия, если известно, что тип кристаллической решетки у них одинаков.

Полезная информация:

Связь энергии Гиббса с константой равновесия и энтальпией и энтропией реакции:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Термодинамические данные:

	Na_2CO_3	Na_2O	CO_2	Li_2CO_3	Li_2O
Энтальпия образования, $\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	-1129,4	-414,84	-393,5	-1216,0	-597,9
Энтропия, S° , Дж/(моль·К)	135,0		213,67	90,16	37,61

Энтальпия плавления лития: 3,0 кДж/моль.

Энтальпия кипения лития: 136 кДж/моль.

Энергия ионизации лития (процесс $\text{Li}_{(г.)} \rightarrow \text{Li}^+_{(г.)} + e^-$): 520,2 кДж/моль.

Энергия связи в молекуле O_2 : 498 кДж/моль.

Энтальпия присоединения двух электронов к атому кислорода: 703,0 кДж/моль.

Энергия решетки ионного соединения – это энтальпия превращения твердого вещества в ионы в газовой фазе (например, $\text{CaF}_{2(тв.)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(г.)} + 2\text{F}^-_{(г.)}$).

Ионные радиусы: $r(\text{Li}^+) = 90$ пм, $r(\text{Na}^+) = 116$ пм, $r(\text{O}^{2-}) = 126$ пм.

Энергия решетки аналогичных по строению ионных кристаллических веществ прямо пропорциональна степеням окисления катиона и аниона и обратно пропорциональна величине $(r_+ + r_-)$ – сумме радиусов катиона и аниона.