

## Одиннадцатый класс

### Задача 11-1

Металл **A** входит в состав нержавеющей сталей, используется в качестве покрытий стальных и бронзовых изделий для придания им коррозионной стойкости и декоративного блеска. В природе металл **A** в соединениях проявляет степени окисления +3 и +6.

Компактный металл неактивен, но в виде порошка при нагревании он реагирует с хлором (**реакция 1**), при этом образуется фиолетовый хлорид **B**, практически нерастворимый в воде. При растворении порошка металла в соляной кислоте в инертной атмосфере (без доступа воздуха) образуется голубой раствор хлорида **C** (**реакция 2**). При добавлении к солянокислому раствору **C** избытка насыщенного раствора ацетата натрия выпадает красный осадок вещества **D** (**реакция 3**). Если через раствор **C** пропустить ток кислорода или оставить его на длительное время в открытом сосуде на воздухе цвет раствора изменяется (**реакция 4**) при упаривании этого раствора можно получить зеленые кристаллы **E**. Из раствора **E** действием раствора карбоната натрия осаждается вещество **F** (**реакция 5**). При взаимодействии порошка металла **A** с кислородом образуется зеленое вещество **G** (**реакция 6**). **G** можно получить также термическим разложением **F** (**реакция 7**).

При сплавлении **G** с KOH в инертной атмосфере при 300 °C образуется вещество **H**. (**реакция 8**)

Добавление в расплав KClO<sub>3</sub> приводит к образованию **I**. (**реакция 9**)

А если **G** сплавить с избытком KOH при температуре 850 °C в атмосфере аргона, то образуется вещество **J** (**реакция 10**).

Вещество	<b>B</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>J</b>
Массовая доля A, %	32.81	27.55	19.44	42.24	26.78	22.29

Вопросы:

1. Определите вещества **A – J**, ответ обоснуйте. Состав **B, D, E, H, I, J** подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения реакций **1– 10**.
3. Объясните различие в окраске веществ **B** и **E**.
4. Используя правило Сиджвика, определите чему равна кратность связи между атомами металла **A**, если координационное число иона **A** равно 6 (координационное число - это число ближайших соседей). Правило Сиджвика или правило 18 электронов утверждает, что наиболее устойчивой является 18-ти электронная валентная оболочка.

### Задача 11-2

Элемент **X** известен с древних времён, его соединения находили разнообразное применение.

Простое вещество **X** не реагирует с  $H_2SO_4$ , легко растворяется в 30%-ной  $HNO_3$  с образованием раствора вещества **A** (реакция 1). Раствор **A** при реакции с разбавленным раствором  $NaOH$  даёт осадок **B** (реакция 2), а при реакции с кислотой **C** – объёмный белый осадок **D** (реакция 3), растворимый в избытке **C** при нагревании с образованием **E** (реакция 4) или просто в горячей воде. Бинарное соединение **F** (44,9 % **X**) получается в виде желтого осадка при действии на раствор **A** раствором иодида калия (реакция 5). Перекристаллизация продукта позволяет получить **E** в виде красивых золотистых чешуек.

Ряд соединений элемента **X** использовался раньше или используется до сих пор в качестве пигментов. Например, добавление к раствору **A** раствора  $Na_2CO_3$  в присутствии  $NH_3$  приводит к выпадению основного карбоната **G** (реакция 6), содержащего 81,5 % **X**, который ранее использовали как белила.

Добавление к **A** жёлтого раствора соли **H**, содержащей 26,8 % переходного элемента **Y**, приводит к жёлтому осадку **I** (*реакция 7*), растворяющемуся в  $\text{HNO}_3$  (*реакция 8*). Это соединение до сих пор используется в качестве жёлтого пигмента. **H** встречается в природе в виде красивого оранжево-красного минерала, в частности, на Урале. Именно в этом минерале был впервые открыт элемент **Y**.

Один из недостатков соединения **G** при его использовании в качестве белил – его постепенное потемнение на воздухе (по этой причине со временем тускнеют иконы и фрески), связанное с образованием вещества **J** (86,6 % **X**) (*реакция 9*), где помимо **X** присутствует только неметалл **Z**. Вещество **J** встречается в природе в виде минерала чёрно-серого цвета с металлическим блеском и является одним из основных источников **X**. Соединение **J** не растворимо в воде. При реставрационных работах для возвращения изображению первоначального цвета его обрабатывают водным раствором перекиси водорода, что приводит к переходу **J** в белое вещество **K** (*реакция 10*), которое нерастворимо в кислотах, но растворимо в концентрированных щелочах при нагревании (*реакция 11*).

Соединения **X** проявляют высокую токсичность, что связано, в том числе, с высоким сродством этого элемента к непереходному элементу **Z**. Это проявляется, например, в виде чрезвычайно низкой растворимости соединения **I** в воде.

При реакции **X** с алкил хлоридом, содержащим 55 % хлора, в присутствии металлического натрия (*реакция 12*) образуется жидкость **L** (массовая доля **X** 64,1 %), ещё совсем недавно имевшая большое промышленное значение.

### Вопросы

1. Установите все неизвестные вещества (**A–L**) и элементы **X**, **Y** и **Z**, а также напишите 12 уравнений реакций, описанных в тексте задачи. Учтите, что желтый раствор соли **H** при подкислении становится оранжевым.

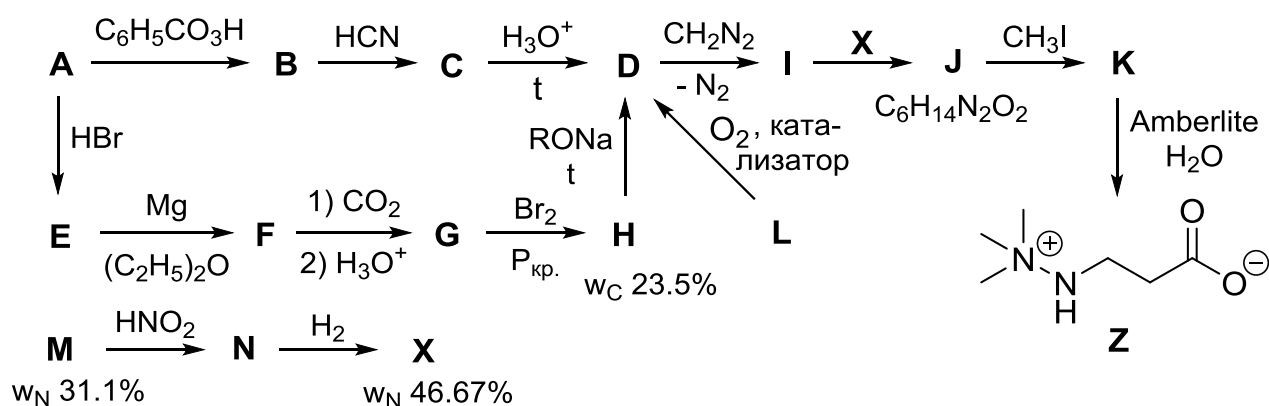
2. Как будет вести себя осадок **В** при действии на него: а) избытка щёлочи; б) избытка раствора  $\text{NH}_3$ ? Напишите уравнения протекающих реакций.
3. Где в электрохимическом ряду напряжений металлов находится **X** (до или после водорода)? Чем обусловлена инертность **X** к  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
4. Где в организме человека в основном содержится элемент **Z**?
5. Какова степень окисления **X** в соединении **L**? Ответ обоснуйте.

### Задача 11-3

*“Play True”*

*World Anti-Doping Agency*

В 2016 году средства массовой информации широко освещали многочисленные дисквалификации спортсменов за применение допинга. В качестве модулятора метаболизма в соревновательный период было запрещено применение мельдония (**Z**), схема синтеза которого приведена ниже. Соединение **Z** изначально было описано в виде цвиттер-иона, а идея его синтеза возникла в связи с необходимостью утилизации ракетного топлива **X**, которое получают из другого крупнотоннажного продукта **M**. Простейшее в своем классе вещество **A** является самым производимым органическим соединением в мире и используется для получения в одну стадию наиболее распространенного полимера, широко применяемого в повседневной жизни, а также соединения **B**, занимающего второе место по объему использования **A**. Соединение **L** – ближайший гомолог **A**; оно также в большом масштабе используется для получения полимеров. Вещества **D** и **I** применяются при производстве лакокрасочных материалов и в качестве мономеров для получения высокомолекулярных соединений.



1. Напишите структурные формулы соединений А–N и X. Дополнительно известно, что Amberlite IRA-400 – сильноосновная анионообменная смола.

2. Приведите формулы для описанных в условии задачи полимеров, полученных из соединений I и L.

3. Напишите уравнения реакций полного окисления X в ракетном топливе такими окислителями, как: а) кислород, б) тетраоксид диазота и в) азотная кислота.

### Задача 11-4

Сложные эфиры – это производные кислот, формально являющиеся продуктами замещения атомов водорода карбоксильной группы на углеводородный остаток (обычно алкильный). Гидролиз сложного эфира А, содержащего два типа атомов водорода в соотношении 1:1 и три типа атомов углерода, приводит к образованию соединений В и С, а его восстановление действием сильного восстановителя LiAlH<sub>4</sub> (общая схема после нейтрализации смеси; RC(O)OR' + LiAlH<sub>4</sub> → RCH<sub>2</sub>OH + R'OH) даёт смесь соединений С и D. При гидролизе сложного эфира Е при комнатной температуре образуются соединения С, D и F в соотношении 1:1:1. Если же гидролиз проводить при кипячении с раствором сильной кислоты, выделяется газ и образуются соединения В, С и D. Восстановление Е действием LiAlH<sub>4</sub> даёт С, D и G. Смесь этих же соединений образуется при восстановлении сложного эфира H,

гидролиз которого даёт **G**, **B** и **I**. Наконец, обработка  $\text{LiAlH}_4$  сложного эфира **J**, содержащего два типа атомов водорода в соотношении 3 : 1 и три типа атомов углерода, приводит к образованию единственного продукта **K**, являющегося изомером **G**, а гидролиз приводит к единственному продукту **L**.

Напишите структурные формулы соединений **A–L**.

### **Задача 11-5**

Многие элементы в природе находятся в виде смеси изотопов – как устойчивых, так и радиоактивных. Так, водород имеет два устойчивых природных изотопа: протий ( $^1\text{H}$ ) и дейтерий ( $^2\text{H}$ ), остальные изотопы радиоактивны. Природный углерод также состоит из двух стабильных изотопов с относительными атомными массами 12 и 13. В связи с этим даже чистые вещества, полученные из природного сырья, содержат различные виды молекул – изотопологи (молекулы одинакового химического состава и строения, но состоящие из разных изотопов).

**1.** Сколько разных изотопологов, состоящих только из природных изотопов, содержится в: а) метане, б) этилене.

**2.** Сколько разных значений может принимать относительная молекулярная масса изотопологов бутана, если относительную атомную массу каждого из изотопов считать целой?

Между молекулами возможны процессы изотопного обмена. Простейший пример – реакция между водородом ( $\text{H}_2$ ) и дейтерием ( $\text{D}_2$ ) с образованием дейтероводорода ( $\text{HD}$ ). Эта реакция обратима, и в реакционной смеси при определённых условиях устанавливается равновесие.

В смеси, в которой начальные давления  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  и  $\text{HD}$  равны 1 атм, реакция идёт в сторону образования  $\text{HD}$  при комнатной температуре, но при очень низких температурах, всего на несколько десятков градусов превышающих температуру конденсации водорода, она идёт в сторону образования  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$ .

**3.** Определите знаки изменения энтальпии и энтропии в реакции  $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ . Объясните. *Указание:*  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$ , реакция идёт в направлении, для которого  $\Delta_r G < 0$ . Считайте, что  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S$  не зависят от температуры.

**4.** За смещением равновесия в обратимых газовых реакциях часто следят по изменению плотности газовой смеси в сосуде с постоянным давлением. Этот метод, однако, неприменим к данной реакции. Почему?

При температуре 670 К константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$  равна 3.78. В сосуд объёмом 2.00 л ввели смесь водорода и дейтерия в таком соотношении, что начальное давление и плотность при указанной температуре составили 2.785 бар и 0.161 г/л.

**5.** Рассчитайте количества (моль) введённых в сосуд водорода и дейтерия.

**6.** Рассчитайте равновесный состав (моль) смеси трёх видов молекул.