

Девятый класс

Задача 9-1

Для приготовления реактива на серебро берут 16 весовых частей красно-фиолетового бинарного соединения элемента X, содержащего 48,0% кислорода, и растворяют его в 32 частях воды. Полученную темно-красную жидкость наносят при помощи ватного тампона на поверхность металла. Затем жидкость стирают сухим тампоном и споласкивают данное место водой. В случае, если изделие сделано из серебра, на нем в месте контакта с реактивом возникает кроваво-красное пятно. Чем чище серебро, тем оно интенсивнее окрашено.

- 1) Что собой представляет вещество X?
- 2) Что представляет собой реактив на серебро?
- 3) Запишите в сокращенном ионном виде уравнение взаимодействия серебра с реактивом, уравненное с помощью полуреакций. Единственным твердым продуктом реакции является ярко-красный налет на поверхности металла.
- 4) Как и почему будет изменяться окраска приготовленной жидкости при сильном разбавлении ее водой? Напишите уравнение реакции.
- 5) Что произойдет, если в реактив на серебро внести кристаллы поваренной соли и нагреть? Запишите уравнение в сокращенном ионном виде.

Задача 9-2

180 лет тому назад профессор Императорского Московского Университета Александр Иовский издал учебник химии, в котором подробно описаны свойства неорганических веществ. Приведем цитату из этой книги:

«Оводотворенно-иодовая кислота в природе не находится, но искусством не легко получается через обрабатывание обыиоденного содия, серною кислотою; ибо кислота оводотворенно-иодовая разлагается серною кислотою; при чем образуется вода и серноватая кислота и отделяется чистый иодий.

Мы имеем несколько способов готовить кислоту оводотворенно-иодовую смотря потому, хотим ли эту кислоту иметь в воздухообразном виде, или в соединении с водой, то есть в жидком виде. Вот как получается воздухообразная сия кислота.....»

Александр Иовский, Начальные основания химии, Москва, 1832, том 2, с. 466.

- 1) Определите, какую соль в то время называли обыиоденным содием, если известно, что она содержит 15,3 весовых процента элемента содия?
- 2) Что такое оводотворенно-иодовая кислота, серноватая кислота, чистый иодий? Запишите уравнение реакции взаимодействия обыиоденного содия с концентрированной серной кислотой (реакция 1).

- 3) Предложите способ получения воздухообразной оводотворенно-иодовой кислоты (реакция 2) и оводотворенно-иодовой кислоты (реакция 3).
- 4) Однажды на дне узкогорлой склянки с оводотворенно-иодовой кислотой обнаружили кусок иодия. Выскажите предположение, как он туда попал (реакция 4).
- 5) Сколько лет отделяют год основания Московского Университета от года издания книги Иовского?

Задача 9-3

Прокалили на воздухе 19.7 г белого порошка без запаха, представляющего собой смесь двух средних солей двухвалентных металлов. При прокаливании смеси образуется газ объемом 4.48 л (н.у.) (реакции 1,2). Порошок окрашивает пламя в кирпично-красный цвет. При пропускании газообразных продуктов прокаливания над пероксидом натрия объем газа уменьшается на три четверти и образуется **твердый остаток** (реакции 3 и 4). При обработке этого **твердого остатка** соляной кислотой (реакция 5) и добавлении к полученному раствору избытка подкисленного раствора нитрата стронция (реакция 6) выпало 18,4 г белого осадка.

- 1) Считая, что все реакции происходят количественно, определите состав порошка.
- 2) Какие вещества входят в состав твердого остатка?
- 3) Какие вещества находятся в растворе после обработки твердого остатка соляной кислотой?
- 4) Запишите уравнения реакций 1-6.

Задача 9-4

В лаборатории было проведено 2 опыта.

Опыт 1. В 100 г 12%-ного раствора КОН растворили 1,000 г серебристо-белого вещества **I**. При этом выделилось 1,24 л газа (н.у.) с плотностью по азоту 0,0714 (*p-ция 1*).

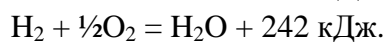
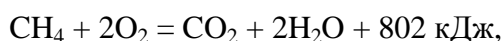
Опыт 2. К раствору гидроксида калия добавили 1,000 г бесцветной соли одновалентного металла (вещество **II**), которая полностью растворилась, образовав неокрашенный раствор. Внесение в этот раствор 1.000 г вещества **I** приводит к образованию 0,715 л смеси газов с плотностью по воздуху 0,259 (*реакция 2*). Часть газовой смеси (0,368 часть от общего объема) поглощается раствором серной кислоты (*реакция 3*).

- 1) Для **опыта 1** определите состав выделяющегося газа.
- 2) Определите вещество **I**.
- 3) Установите, какие газы входили в состав смеси в **опыте 2**. Расшифруйте формулу вещества **II**.
- 4) Напишите уравнения протекающих реакций.

Задача 9-5

Наибольшее количество водорода получают в промышленности методом каталитической конверсии природного газа с перегретым водяным паром. Исходная стехиометрическая смесь метана и паров воды имеет плотность, равную плотности аммиака, а объём в результате реакции при постоянных давлении и температуре увеличивается вдвое. Вся теплота, необходимая для осуществления этого процесса, обеспечивается за счёт другой реакции – полного сгорания метана.

- 1) Определите состав стехиометрической смеси и напишите уравнение реакции получения водорода из неё.
- 2) Рассчитайте тепловой эффект данной реакции, если известны следующие термодинамические данные:



- 3) Сколько всего кубометров метана необходимо для получения 1 м³ водорода с помощью описанных в условии реакций?
- 4) Для того, чтобы отделить водород от второго продукта реакции, к смеси продуктов добавляют избыток водяного пара, при этом образуется водород и газ, который можно поглотить избытком щёлочи. Напишите уравнение этой реакции и рассчитайте её тепловой эффект.

Десятый класс

Задача 10-1

В четыре закрытых сосуда, каждый из которых содержал один из газов: X, X₁, X₂ и X₃, поместили навески магния. Все вещества в каждом сосуде прореагировали полностью. В сосудах получились только твердые продукты, которые полностью перенесли в пятый сосуд с избытком разбавленной соляной кислоты.

При действии на полученный раствор избытка раствора гидроксида натрия выделилось 7.36 л (с.у.) газа А с резким характерным запахом. Известно, что X – простое вещество, а X₁, X₂ и X₃ – бинарные соединения элемента X. Газы взяты в объемном соотношении: X : X₁ : X₂ : X₃ = 1:2:3:4. Массовый процент X в ряду X₁– X₂ – X₃ увеличивается.

- 1) Определите газы А, X, X₁, X₂ и X₃.
- 2) При добавлении какого газа В к газу X в реакции с магнием получают такие же продукты, как и при взаимодействии с магнием веществ X₁, X₂ и X₃?
- 3) Чему равна суммарная масса магния, помещенного во все четыре сосуда?
- 4) Напишите уравнения всех упомянутых реакций (1-8).

Задача 10-2

При пропускании через сине-фиолетовый раствор вещества А бесцветного газа Б выпал чёрный осадок Д и образовался бесцветный раствор веществ З и Ж (реакция 1). При прокаливании осадка Д на воздухе масса Д уменьшилась в 1.2 раза и образовалось вещество В черного цвета и газ Е (реакция 2). Бесцветный раствор, полученный в результате реакции 1, реагирует с избытком горячего раствора щёлочи с выделением газа Г (реакция 3). При добавлении к бесцветному раствору, полученному в результате реакции 1, раствора хлорида бария выпадает белый осадок, нерастворимый в кислотах (реакция 4). Выдерживание твердого вещества А в эксикаторе над безводной щёлочью приводит к уменьшению его массы на 7,3 %.

- 1) Определите неизвестные вещества А, Б, В, Г, Д, Е.
- 2) Напишите уравнение реакции 1 и назовите вещества Ж и З.
- 3) Напишите уравнения реакций 2, 3 и 4.

Задача 10-3

Газобаллонная атака на французском фронте, произведенная немцами у бельгийского города Ипр 22.04.1915 г., была первым применением химических средств в

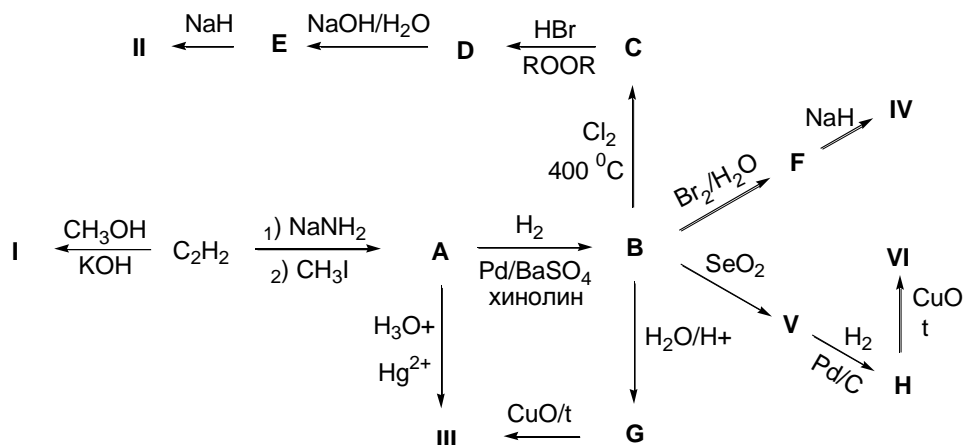
большом масштабе. Сравнительно быстро было установлено, что немцы применяют хлор. Поэтому еще в начале мая 1915 г. организации Красного креста приступили к изготовлению первых защитных масок, пропитанных раствором вещества X, которое и теперь еще иногда называют «антихлор». Однако после их использования во время газовой атаки на русские окопы, произведенной немцами 23.06.1915 в 50 км к западу от Варшавы, стало очевидно, что маски совершенно не защищают от отравления. Поэтому солдаты их бросали или «украшали» ими и прилагавшимися к ним бутылочками с пропитывающей жидкостью попадающие на пути деревья. Дело в том, что врачи, организовавшие производство таких масок, не задумались о химической сути процесса нейтрализации хлора «антихлором». Эта ошибка была обнаружена русскими химиками Н.А. Шиловым (1872-1930) и А.М. Беркенгеймом (1867-1938) и побудила к постановке одного из первых научных исследований, касающихся противогазового дела. Такое исследование было выполнено Н.А. Изгарышевым (1884-1956) в Москве в лаборатории профессора Шилова. Уже летом 1915 г. рецепт пропитки масок был изменен, и в нее была введена кальцинированная сода (карбонат натрия), а также глицерин как предохраняющее средство от быстрого высыхания маски. Маска, пропитанная таким раствором, значительно лучше защищала человека от отравления.

- 1) Вещество X в безводном состоянии состоит из трех элементов: Na (массовая доля 29,1 %), S (40,5 %) и O (30,4 %). Установите его молекулярную формулу и назовите его по известной Вам химической номенклатуре.
- 2) Как обычно получают вещество X? Напишите уравнение соответствующей реакции с указанием условий.
- 3) В продажу «антихлор» обычно поступает в виде кристаллогидрата (вещество Y), массовая доля кислорода в котором составляет 51,6 %. Вычислите молекулярную формулу вещества Y, дайте и ему номенклатурное название.
- 4) Рецепт пропиточной жидкости для масок 1915 г был следующий (в массовых частях): вещества Y 30 частей, соды безводной 10 частей, глицерина чистого 10 частей, воды 70 частей. Рассчитайте массы глицерина, вещества Y и воды, которые необходимо добавить к 270 г кристаллической соды (декагидрата карбоната натрия) для приготовления правильного пропиточного раствора.
- 5) Что именно становилось причиной тяжелых последствий для человеческого организма в случае применения маски, пропитанной только водным раствором «антихлора»? Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии раствора «антихлора» с избытком и недостатком хлора.
- 6) А можно ли успешно защититься от хлора маской, пропитанной раствором чистой соды? Аргументируйте свой ответ, напишите уравнение реакции.
- 7) Напишите уравнение реакции, поясняющей важнейшую роль соды в составе пропитки, обеспечивающей более хорошую защиту человека от отравления хлором.

- 8) Водный раствор «антихлора» обладает довольно высокой реакционной способностью не только по отношению к хлору. Он легко реагирует с бромной и йодной водой, а также растворяет практически нерастворимый в воде бромид серебра. Напишите уравнения этих реакций.

Задача 10-4

Изомерные соединения **I – VI** получили из ацетиленя согласно схеме:



Напишите структурные формулы **I–VI** и **A–H**, учитывая, что: а) **NaNH** – сильное основание, не проявляющее нуклеофильных свойств; б) вещества **G** и **H** – изомеры.

Задача 10-5

Реакционный сосуд объёмом 3.00 л заполнили при комнатной температуре (25 °С) неизвестным газом **X**, представляющим собой индивидуальное вещество, до давления 99 кПа. В сосуд внесли платиновую проволоку и нагрели газ до температуры 500 °С, которую в дальнейшем поддерживали постоянной. За ходом реакции разложения **X** следили по изменению давления.

Давление перестало меняться через 18 мин, когда достигло величины 386 кПа. После реакции в сосуде были обнаружены только два газа, входящих в состав воздуха.

- 1) Установите формулу газа **X** и напишите уравнение реакции, происходящей в сосуде. Ответ подтвердите расчётами.
- 2) Через 6 минут после начала реакции давление в сосуде составило 300 кПа, а через 12 минут – 343 кПа. Найдите парциальное давление газа **X** в эти моменты времени.
- 3) Определите, как зависит скорость разложения от давления **X**, и найдите кинетический порядок реакции. Рассчитайте константу скорости, выражая скорость через давление (в кПа/мин). Найдите время полураспада **X** при описанных условиях.
- 4) Температурный коэффициент скорости γ для этой реакции равен 3. Сколько процентов газа **X** разложится через: а) 1 мин, б) 2 мин, если реакцию проводить при 520 °С?

Необходимые формулы:

1. Скорость реакции, выраженная через давление: $v = \Delta P / \Delta t = k \cdot P^n$, где k – константа скорости, P – давление реагента, n – порядок реакции.
2. Правило Вант-Гоффа: $v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Лаборант Петя приготовил три одинаковые навески белого порошка А (1,2,3), а лаборант Коля отвесил две одинаковые порции порошка Б (4,5). Для проведения опыта юный химик Юра взял навески 1 и 4 и высыпал их в стакан с водой. При этом выделился бесцветный газ Г (реакция 1). Вторую навеску порошка А он высыпал в воду, в которую опущены магниевые стружки. При этом выделился газ Д (реакция 2). Оставшиеся две навески (3 и 5) Юра поместил в отдельные тигли и прокалил. При прокаливании первого вещества наблюдалось выделение едких белых паров вещества Е. (реакция 3а). Прокалывание второго вещества – реакция 3б. Смесь твердых остатков, полученных в результате реакций 3а и 3б, при растворении в воде дает с раствором хлорида бария белый осадок массой 3,315 г (реакция 4). При обработке соляной кислотой масса осадка уменьшается до 2,33 г (реакция 5). Известно, что вещества А и Б окрашивают пламя в желтый цвет.

- 1) Определите вещества А, Б, Г, Д и Е.
- 2) Запишите уравнения проведенных реакций.
- 3) Рассчитайте массу одной навески вещества А и одной навески вещества Б.
- 4) Какой объем (при 25°C и 1 атм.) газа Д выделился при взаимодействии порошка А с магнием?

Задача 11-2

Газобаллонная атака на французском фронте, произведенная немцами у бельгийского города Ипр 22.04.1915 г., была первым применением химических средств в большом масштабе. Сравнительно быстро было установлено, что немцы применяют хлор. Поэтому еще в начале мая 1915 г. организации Красного креста приступили к изготовлению первых защитных масок, пропитанных раствором вещества X, которое и теперь еще иногда называют «антихлор». Однако после их использования во время газовой атаки на русские окопы, произведенной немцами 23.06.1915 в 50 км к западу от Варшавы, стало очевидно, что маски совершенно не защищают от отравления. Поэтому солдаты их бросали или «украшали» ими и прилагавшимися к ним бутылочками с пропитывающей жидкостью попадающие на пути деревья. Дело в том, что врачи, организовавшие производство таких масок, не задумались о химической сути процесса нейтрализации хлора «антихлором». Эта ошибка была обнаружена русскими химиками Н.А. Шиловым (1872-1930) и А.М. Беркенгеймом (1867-1938) и побудила к постановке одного из первых научных исследований, касающихся противогазового дела. Такое

исследование было выполнено Н.А. Изгарышевым (1884-1956) в Москве в лаборатории профессора Шилова. Уже летом 1915 г. рецепт пропитки масок был изменен, и в нее была введена кальцинированная сода (карбонат натрия), а также глицерин как предохраняющее средство от быстрого высыхания маски. Маска, пропитанная таким раствором, значительно лучше защищала человека от отравления.

- 1) Вещество **X** в безводном состоянии состоит из трех элементов: Na (массовая доля 29,1 %), S (40,5 %) и O (30,4 %). Установите его молекулярную формулу и назовите его по известной Вам химической номенклатуре.
- 2) Как обычно получают вещество **X**? Напишите уравнение соответствующей реакции с указанием условий.
- 3) В продажу «антихлор» обычно поступает в виде кристаллогидрата (вещество **Y**), массовая доля кислорода в котором составляет 51,6 %. Вычислите молекулярную формулу вещества **Y**, дайте и ему номенклатурное название.
- 4) Рецепт пропиточной жидкости для масок 1915 г был следующий (в массовых частях): вещества **Y** 30 частей, соды безводной 10 частей, глицерина чистого 10 частей, воды 70 частей. Рассчитайте массы глицерина, вещества **Y** и воды, которые необходимо добавить к 270 г кристаллической соды (декагидрата карбоната натрия) для приготовления правильного пропиточного раствора.
- 5) Что именно становилось причиной тяжелых последствий для человеческого организма в случае применения маски, пропитанной только водным раствором «антихлора»? Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии раствора «антихлора» с избытком и недостатком хлора.
- 6) А можно ли успешно защититься от хлора маской, пропитанной раствором чистой соды? Аргументируйте свой ответ, напишите уравнение реакции.
- 7) Напишите уравнение реакции, поясняющей важнейшую роль соды в составе пропитки, обеспечивающей более хорошую защиту человека от отравления хлором.
- 8) Водный раствор «антихлора» обладает довольно высокой реакционной способностью не только по отношению к хлору. Он легко реагирует с бромной и йодной водой, а также растворяет практически нерастворимый в воде бромид серебра. Напишите уравнения этих реакций.

Задача 11-3

При сгорании 2 г смеси изомерных газообразных (при н.у.) углеводородов **A**, **B** и **C** образуется 9,0 л углекислого газа (330 °С, 83,5 кПа) и 1,8 г H₂O.

- 1) Определите молекулярную формулу углеводородов **A-C**. Напишите структурные формулы возможных изомеров, соответствующих этой формуле.

Углеводород **A** при нагревании необратимо изомеризуется в углеводород **B**, который при нагревании в присутствии катализатора способен подвергаться циклотримеризации (с образованием **D** и **E**) или циклотетрамеризации в зависимости от

использованного катализатора. Углеводород **C** в определенных условиях тоже способен превращаться в **B** и, в свою очередь, может быть получен из **B**. Однако при нагревании в отсутствие какого-либо катализатора **C** дает смесь продуктов циклодимеризации (**F** и **G**) и тримеризации. Соединения **D** и **F** содержат только два типа атомов водорода (т.е. могут образовать только два монобромпроизводных).

- 2) Напишите структурные формулы соединений **A-G**.
- 3) Напишите структурные формулы возможных продуктов тетрамеризации **B**.

При решении задачи учитывайте, что в отличие от плоских моноциклических соединений с чередующимися одинарными и двойными связями, имеющими $(4n+2)$ π -электронов (ароматических соединений), плоские моноциклические соединения с чередующимися одинарными и двойными связями, имеющие $4n$ π -электронов, чрезвычайно нестабильны и могут существовать только при температуре жидкого аргона и ниже (поэтому их называют «антиароматическими»).

Задача 11-4

Соединение **A** существует в виде двух энантиомеров (оптических изомеров), в водном растворе находится в виде мономера, а в кристаллическом состоянии в виде циклического 6-членного димера **B**. При действии основания оно легко изомеризуется в соединение **C**, не имеющее асимметрических атомов углерода. Соединение **A** дает реакцию серебряного зеркала, причем при действии избытка аммиачного раствора оксида серебра на 1,35 г **A** образуется 3,24 г осадка. Восстановление как **A**, так и **C** водородом над палладием или боргидридом натрия дает одно и то же вещество **D**. В клетках человека и животных **A** присутствует в основном в виде фосфата и в анаэробных условиях (т.е. в отсутствие кислорода) превращается в вещество **E**, изомерное **A**, также существующее в виде двух энантиомеров. По результатам кислотно-основного титрования на нейтрализацию 1,35 г **E** требуется 5,7 мл 10% раствора NaOH ($\rho = 1,053$ г/мл). Вещества **A**, **B**, **D**, **E** имеют важное значение для жизнедеятельности человека и многих животных.

- 1) Напишите структурные формулы соединений **A-E**. Ответ подтвердите расчетами.
- 2) Изомерные соединения **A**, **C**, **E** содержат разные функциональные группы. Напишите остальные изомеры соединения **A**, имеющие набор функциональных групп, отличный от тех наборов, что присутствуют в **A**, **C**, **E**, и не содержащие связей O-O. Учтите, что, в соответствии с правилом Эльтекова-Эрленмейера соединения не могут содержать у одного атома углерода одновременно две группы -ОН или группы -ОН и -OR (полуацетали) за исключением производных сахаров и других циклических полуацеталей.

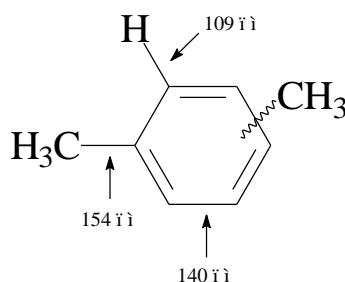
Задача 11-5

Ксилолы (диметилбензолы) – полезные углеводороды, которые получают химической переработкой нефти. При нагревании в присутствии катализаторов – кислот Льюиса – различные ксилолы могут переходить друг в друга. В равновесной смеси, полученной при 500 К, из каждых 30 молекул 5 имеют *орто*-расположение метильных групп, 6 – *пара*, остальные – *мета*.

- 1) Рассчитайте константы равновесия реакций *орто*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол (K_1) и *мета*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол (K_2).
- 2) Какой из ксилолов обладает наибольшей, а какой – наименьшей энергией Гиббса? Объясните.
- 3) В таблице приведены теплоты образования газообразных ксилолов (считаем, что они практически не зависят от температуры).

Ксилол	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	11.8	10.3	11.3

- а) Выразите мольную долю каждого изомера в смеси в общем виде через K_1 и K_2 .
 - б) Рассчитайте процентное соотношение изомеров в равновесной смеси при 700 К. (Если не сможете получить точный ответ, приведите качественные соображения о том, доля какого изомера в смеси вырастет, а какого уменьшится.)
- 4) Наиболее ценным изомером является *пара*-ксилол. Его получают с выходом до 80 % в присутствии цеолитов – пористых катализаторов, через поры которых свободно проходят молекулы *пара*-изомера и не могут пройти молекулы остальных изомеров. Оцените верхнюю и нижнюю границу для диаметра пор цеолита. Длины связей в молекулах ксилолов приведены на рисунке, все связи С–Н имеют примерно одинаковую длину. Радиусы атомов водорода не учитываем.



Необходимые формулы:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

$$\ln K(T) = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}.$$