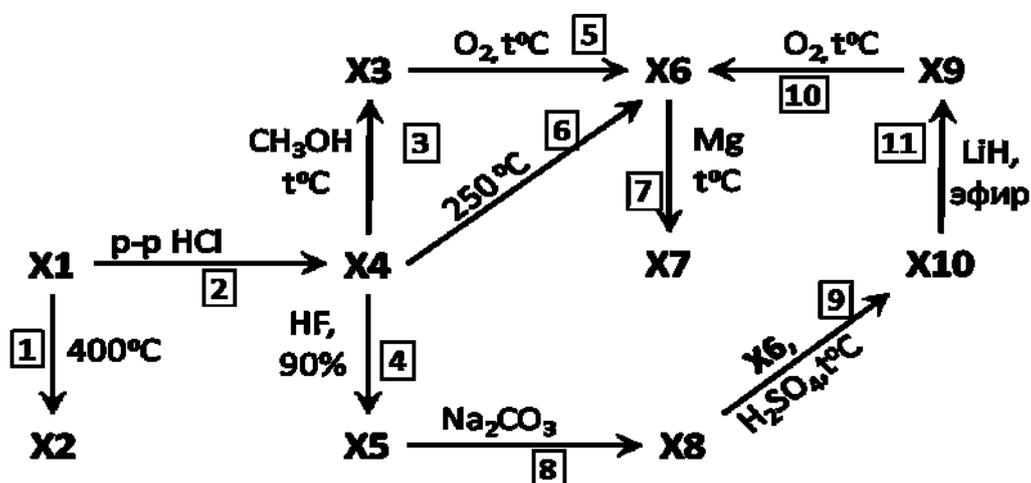


Десятый класс

Задача 10-1

На схеме представлены химические превращения веществ, имеющих в своем составе элемент X.



Дополнительная информация:

Вещества X9 и X10 при нормальных условиях бесцветные газы, их плотности при нормальных условиях равны 1,2353 г/л и 3,0270 г/л, соответственно.

Вещество X5 существует только в растворе и является сильной кислотой.

X1 – белое кристаллическое вещество, входит в состав минерала. Эта натриевая соль используется в аналитической химии в качестве первичного стандарта для определения концентрации растворов кислот.

При термическом разложении вещества X1 (реакция 1), потеря массы составляет 47,24 %. Массовая доля элемента X в X2 и X5 составляет 21,49 % и 12,31 %, соответственно X7 – простое вещество, при восстановлении магнием оно образуется в аморфном состоянии. При сгорании вещества X3 (реакция 5) пламя окрашивается в зеленый цвет.

Вопросы:

Напишите уравнения реакций всех указанных превращений. Состав веществ X1, X2, X5, X9 и X10 подтвердите расчетом.

Приведите тривиальное название вещества X1, совпадающее с названием минерала.

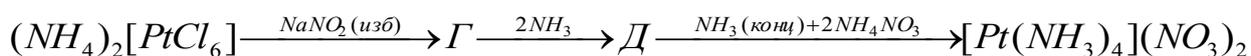
Задача 10-2

Исходными реагентами для приготовления катализаторов на основе металлической платины чаще всего служат комплексные соединения этого металла. Наибольшее распространение получила платинахлористоводородная кислота $H_2[PtCl_6]$. Тем не менее, в случаях, где необходимы катионные комплексы платины, а присутствие хлора нежелательно (он способен отравлять катализатор), часто применяют хорошо растворимый нитрат тетраамминплатины(II) $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$. Его обычно получают по схеме 1:



Сначала аммонийную соль платинахлористоводородной кислоты восстанавливают хлоридом гидразиния (II) и выделяют комплексную соль **A** (52,30 % Pt), в которой атомы платины окружены четырьмя атомами хлора по квадрату. Затем раствор этой соли обрабатывают аммиаком, в результате чего выпадает зеленая соль Магнуса **B** (65,02 % Pt), состоящая из комплексных катионов и комплексных анионов. В дальнейшем её обрабатывают концентрированным раствором аммиака и выделяют соль **B** (58,39 % Pt), из которой обработкой эквивалентным количеством нитрата серебра получают искомое соединение.

Однако для лабораторных нужд существует другой, более удобный и эффективный способ получения искомой соли (схема 2):



В этом случае аммонийную соль кипятят в растворе нитрита натрия, взятом в избытке. Последний выполняет сразу четыре функции: удаляет ион аммония, восстанавливает Pt (IV) до Pt (II), замещает лиганды Cl^- на NO_2^- и нейтрализует образующиеся H^+ .

В полученный раствор комплексной соли **Г** добавляют аммиак, в результате чего из раствора выпадает осадок соединения **Д**. Его отделяют, заливают концентрированным раствором аммиака, добавляют нитрат аммония и нагревают полученную смесь при повышенном давлении (в автоклаве). В результате получают раствор целевого комплекса в аммиаке.

Задания:

1. Приведите названия промышленных процессов, в которых применяются катализаторы, содержащие металлическую платину (достаточно двух примеров).

2. Установите формулы веществ *A–B* и напишите уравнения реакций, представленных на схеме 1 (4 уравнения).

3. Проиллюстрируйте функции нитрита натрия в процессе получения раствора *Г* (схема 2) с помощью уравнений реакций в ионном виде (4 уравнения). В реакции восстановления (вторая функция) платину можно схематично представить в виде одноатомных катионов.

4. Установите формулы соединений *Г* и *Д*. Напишите уравнение реакции превращения *Г* в *Д*, приведенной на схеме 2.

5. Для комплекса *Д* возможно существование нескольких изомеров, т. е. соединений, аналогичных по составу, но отличающихся по строению (по взаимному расположению лигандов или атомов в лиганде). Это различие отражается и в названиях данных изомеров. Изобразите структурные формулы четырех таких изомеров по их названиям:

- a. транс-динитродиаминоплатина(II);
- b. цис-динитродиаминоплатина(II);
- c. транс-динитритодиаминоплатина(II);
- d. цис-динитритодиаминоплатина(II).

Известно, что комплексные ионы Pt(II) имеют плоское строение. Какой из них является комплексом *Д*?

6. Напишите уравнение реакции превращения *Д* в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.

7. Нагревание комплексной соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ приводит к ее разложению, сопровождающемуся образованием металлической платины. Напишите уравнение этой реакции.

Задача 10-3

Два бинарных твердых соединения *X* и *Y*, имеющих в своем составе один и тот же элемент *Z*, по отдельности растворили в воде (выделение газов и образование осадка не наблюдалось). Затем к раствору *Y* постепенно прилили

раствор **X** до появления зеленой окраски. При охлаждении из раствора выпали зеленые кристаллы комплексного соединения **N**. Водный раствор **N** при комнатной температуре реагирует с магнием с выделением газа **M** и образованием соли **O**, содержащей такой же анион, что и **N**. Дополнительно известно, что подкисленный серной кислотой раствор соли **O** обесцвечивает бромную воду.

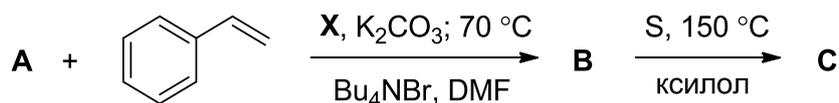
| Вещество | X | Y | O | N |
|------------------|----------|----------|----------|----------|
| Окраска | красная | белая | зеленая | зеленая |
| $\omega(Z)$, % | 48,00 | 43,64 | 43,90 | 59,55 |
| $\omega(Mg)$, % | – | – | 10,98 | – |

Вопросы:

1. Определите неизвестные соединения, подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения проведенных реакций и реакцию соли **O** с концентрированной азотной кислотой.

Задача 10-4

В 2010 г. Нобелевская премия по химии была присуждена Ричарду Хеку, Акире Сузуки и Еичи Негиши за работы, посвященные разработке реакций кросс-сочетания (образования связи C–C с участием арил- или алкенилгалогенидов, не склонных вступать в реакции замещения галогена в обычных условиях, в присутствии катализатора). В реакции Хека эти галогениды реагируют с алкенами ($RX + CH_2=CHR' \rightarrow (E)\text{-}RCH=CHR'$), в реакции Сузуки – с арил- или алкенилборонатами ($RX + R'B(OR'')_2 \rightarrow R-R'$), в реакции Негиши – с цинк-органическими соединениями ($RX + R'ZnX \rightarrow R-R'$). Одним из катализаторов, использовавшихся во всех этих реакциях, является соль **X**, содержащая 47,4 % металла и карбоксилат-анион, которая может существовать в виде тримера. Например, **X** катализирует реакцию тетрабромидов **A** ($\omega_{Br} = 61,5\%$), являющегося производным необычного углеводорода класса циклофанов, со стиролом. Нагревание продукта **B** с серой приводит к углеводороду **C**.



Реагируя с соляной кислотой, **X** дает другую соль, **Y**, содержащую 60,0 % металла, водный раствор которой используется для качественного определения окиси углерода.

1. Определите соли **X** и **Y**.
2. Приведите уравнение реакции **Y** с окисью углерода.
3. Приведите пространственное строение тримера **X**.

Соединение **A** содержит только один тип атомов водорода (в спектре ЯМР ^1H присутствует только один сигнал) и три типа атомов углерода в соотношении 2:1:1. Соединение **C**, содержащее 5 типов атомов водорода, в реакции с бромом в присутствии бромида железа (III), в отличие от **A** и **B**, образует только продукты замещения, но не присоединения. Окисление **A** избытком раствора перманганата калия в серной кислоте при нагревании приводит к единственному продукту **D**, содержащему два типа атомов водорода в соотношении 2:1. На нейтрализацию 1,328 г соединения **D** требуется 17,15 мл 5 % раствора KOH (плотностью 1,045 г/мл).

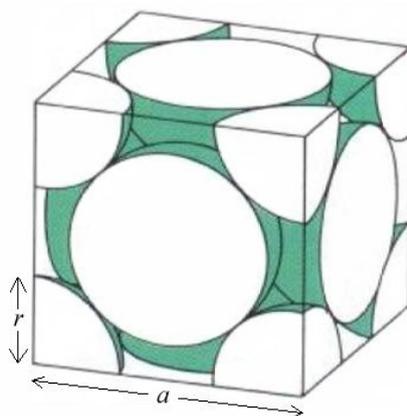
4. Определите молекулярную формулу **A**.
5. Напишите структурные формулы веществ **A-D**.

Задача 10-5

Поглощение водорода палладием

Газообразный водород при комнатной температуре хорошо растворим в некоторых металлах, например палладии.

Элементарная ячейка палладия имеет форму куба, она представлена на рисунке. Центры атомов палладия находятся в вершинах и в центрах граней куба (атомы считаются жесткими шарами). Плотность палладия равна $12,02 \text{ г/см}^3$, молярная масса составляет $106,4 \text{ г/моль}$.



1. Рассчитайте число атомов палладия в элементарной ячейке, длину ребра ячейки (a) и радиус атома палладия (r) в пм ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$).

2. Считая атомы жёсткими шарами, рассчитайте максимальный радиус атома, который может поместиться в пустоты между атомами палладия в кристаллической решётке.

3. Межъядерное расстояние в молекуле H_2 равно 74 пм, а радиус атома H равен 53 пм. В каком виде – атомарном, молекулярном или обоих – водород находится в кристаллической решётке палладия? Объясните, почему.

4. Какое максимальное число атомов водорода может поместиться в элементарной кубической ячейке палладия?

5. Сколько объёмов газообразного водорода (в расчёте на 1 атм и 25°C) теоретически может максимально раствориться в одном объёме твёрдого палладия?

6. Считая, что между газообразным водородом и водородом, растворённым в палладии, устанавливается равновесие, выведите уравнение зависимости концентрации атомов водорода в палладии от давления газообразного водорода над твёрдым палладием при постоянной температуре.