

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1

Белый, легко растворимый в воде минерал (вещество **A**) впервые был обнаружен в Хибинах в 1979 году. Минерал встречается на Кольском полуострове и в некоторых районах Канады в виде порошковатых налётов на поверхности и в пустотах щелочных пород.



Навеску вещества **A** массой 1,868 г исследовали методом синхронного термического анализа, позволяющим одновременно определять изменение массы и тепловые эффекты при термических превращениях веществ. В таблице представлены результаты анализа:

Температура, °С	Продукт реакции	Превращение	Потеря массы, г	$\Delta_r Q$, Дж
95	B	A → B	0,378	-199
300	B	B → B	0,095	-189

Другую навеску **A** массой 1,905 г растворили в 50 мл дистиллированной воды. К полученному раствору, окрашивающему универсальную индикаторную бумагу в синий цвет, добавили 50,00 мл 0,5000 М раствора хлорида кальция. Выпавший при этом белый осадок **Г** отфильтровали, промыли 20 мл дистиллированной воды и высушили при 75 °С до постоянной массы 1,840 г. Затем этот осадок нагрели до 190 °С, в результате чего было получено вещество **Д** массой 1,455 г. Раствор, оставшийся после фильтрования вещества **Г**, количественно перенесли в мерную колбу объёмом 250,0 мл, добавили туда же раствор от промывания осадка, после чего довели раствор в колбе до метки дистиллированной водой. Аликвоты (пробы) полученного раствора объёмом 25,00 мл титровали 0,1000 М раствором натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, Трилон Б) в присутствии индикатора эриохромового чёрного Т до синей окраски раствора. На титрование трёх аликвот потребовалось 14,35, 14,23 и 14,33 мл раствора ЭДТА.

Задания:

1. Определите формулы веществ **A–Д**. Ответ обоснуйте, состав подтвердите расчётами.

2. Приведите уравнения всех описанных в условии химических реакций, кроме реакции с участием ЭДТА.

Известно, что ионы Ca^{2+} окрашивают индикатор в синий цвет, но образуют с ЭДТА прочный комплекс состава 1 : 1; при этом раствор вещества **A** с ЭДТА не взаимодействует. Вещество **Г** широко используется в качестве удобрения.

3. Рассчитайте, сколько формульных единиц вещества **A** приходится на элементарную ячейку, если его плотность равна 2,06 г/см³. Если Вы не смогли

определить состав **A**, то приведите выражение для числа формульных единиц Z в зависимости от молярной массы M вещества **A**.

A имеет ромбическую кристаллическую решётку. Элементарная ячейка представляет собой параллелепипед со сторонами 10,34, 16,82 и 6,60 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$). Все углы параллелепипеда равны 90° .

4. Рассчитайте стандартную теплоту образования веществ **A** и **B** $Q_f(\text{A})$ и $Q_f(\text{B})$, если $Q_f(\text{B}) = 3188 \text{ кДж/моль}$, $Q_f(\text{H}_2\text{O}) = 286 \text{ кДж/моль}$.

Задача 10-2

Работы Уильяма Нанна Липскомба (Нобелевская премия, 1976), посвящённые ряду соединений элемента **X**, прояснили доселе непонятный характер химических связей и связанные с ним свойства некоторых соединений, называемых *электродефицитными*. В молекулах таких соединений на одну связь приходится менее чем по два электрона.

Одним из простейших представителей таких соединений является газ **A** с плотностью по воздуху около 1, в молекуле которого присутствует 12 валентных электронов и 8 химических связей.

1. Определите элемент **X**. Найдите формулу газа **A** и изобразите строение его молекулы. С каким тропическим плодом и почему связано название некоторых связей в молекуле **A**?

A весьма реакционноспособен: постепенно разлагается водой с образованием кислоты **B** (17,48 % **X**) (*реакция 1*), на воздухе может самопроизвольно воспламениться уже при комнатной температуре с выделением огромного количества тепла (*реакция 2*), при взаимодействии с гидридом натрия в эфире образует вещество **B** (28,58 % **X**) (*реакция 3*), находящее широкое применение в органическом синтезе.

2. Определите формулы веществ **B** и **B**, напишите уравнения реакций 1–3. Для каких целей в органическом синтезе используют вещество **B**?

Элемент **X** способен к образованию и более сложных электродефицитных соединений – *кластеров*, содержащих связи между атомами **X**. Примерами таких кластеров могут служить двухзарядные анионы **Г**, **Д** и **Е**, сведения о составе и структуре которых, а также соединения **A** приведены в таблице:

	Количество валентных e^-	Количество связей X–X	Число структурно неэквивалентных атомов X	Массовая доля X
A	12	0	1	78,14 %
Г	22	9	2	91,47 %
Д	26	12	2	91,47 %
Е	30	15	2	91,47 %

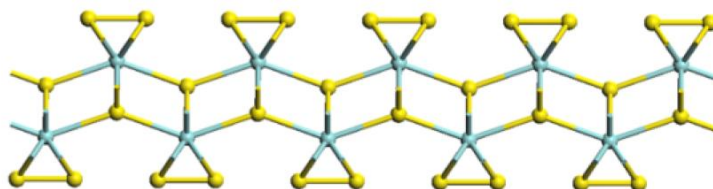
3. Определите формулы кластерных анионов **Г**, **Д** и **Е**, если известно, что все они состоят из тех же элементов, что и **A**. Изобразите пространственное строение данных кластеров. И назовите фигуры в вершинах которых находятся атомы **X**.

Задача 10-3

Рассеянный элемент

Рассеянный элемент **X** широко распространен в земной коре. Его соединения находят разнообразные применения – от изготовления зубных коронок до имитации драгоценных камней.

Бинарное соединение **A** элемента **X** имеет слоистую структуру (фрагмент слоя показан ниже). Оно обладает интересным и важным свойством: нанопленки **A** служат отличными катализаторами электроокисления воды до кислорода в щелочной и нейтральной среде.



При растворении **A** в горячей концентрированной серной кислоте образуются два продукта, один из которых (**B**) выделяется в виде газа. Из полученного раствора при охлаждении выпадают кристаллы вещества **C**, которые при последовательном нагревании до 900 °С теряют сначала 15,21 %, потом 5,07 % и наконец еще 45,05 % массы (все проценты – от исходной массы осадка). Конечный продукт разложения – бинарное соединение **D**, в котором массовая доля элемента **X** в 1,52 раза больше, чем в соединении **A**. Вещество **D** также может быть получено непосредственно из **A** в одну стадию. Известно, что **D** служит основой твердого электролита в некоторых источниках тока – топливных элементах.

1. Определите элемент **X** и установите формулы веществ **A** – **D**. Ответ подтвердите расчетами.

2. Напишите уравнения всех реакций, о которых идет речь в задаче (всего – 5 реакций).

3. Напишите электронно-ионное уравнение полуреакции образования кислорода при окислении воды в щелочной среде.

4. В водородно-кислородных топливных элементах реакция образования воды из простых веществ служит источником тока. Напишите электронно-ионные уравнения полуреакций окисления и восстановления при участии электролита **D**, если известно, что он проводит ионы кислорода (никакие другие ионы в полуреакциях не участвуют).

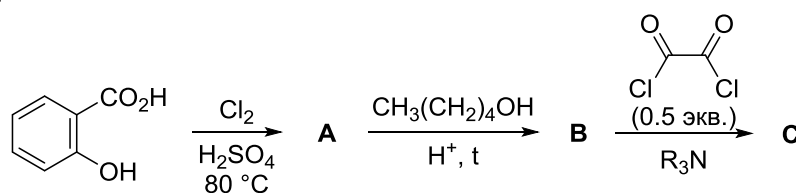
5. Какую среду имеет разбавленный водный раствор вещества **C**? Ответ поясните с помощью ионного уравнения реакции.

Задача 10-4

Химические источники света – это устройства, генерирующие свет в результате протекания химической реакции. Благодаря таким особенностям, как автономность, водонепроницаемость, прочность, пожаробезопасность, химические источники света активно используются при аварийно-спасательных работах в чрезвычайных ситуациях, в дайвинге, спелеологии,

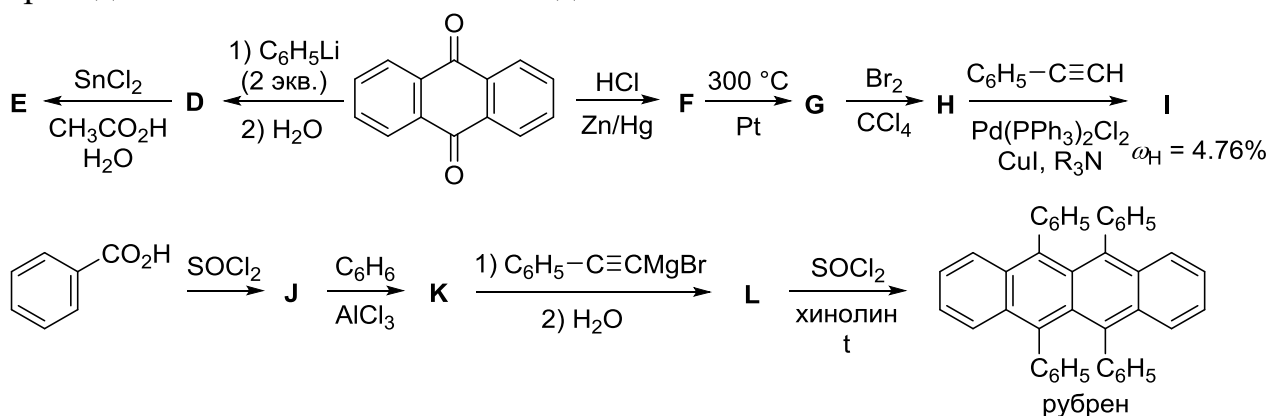
туризме, а также для декоративных целей. Как правило, химические источники света содержат соединение С, пероксид водорода и какой-либо органический флюорофор. Принцип их работы основан на окислении соединения С пероксидом водорода, которое приводит к образованию крайне нестабильного 1,2-диоксетан-3,4-диона (X), спонтанно распадающегося до газа Y без образования других продуктов. При этом выделяется большое количество энергии, которое расходуется на переход молекул флюорофора из основного электронного состояния в возбуждённое. Релаксация в основное электронное состояние сопровождается излучением, длина волны которого зависит от структуры флюорофора.

Соединение С можно синтезировать из салициловой кислоты в три стадии по приведённой ниже схеме.



1. Приведите структурные формулы соединений А – С и X и молекулярную формулу газа Y. Учтите, что соединение А содержит 44,05 % хлора по массе и не имеет заместителей в положении 4 ароматического кольца, соединение X циклическое, а газ Y вызывает помутнение известковой воды.

В качестве флюорофоров в химических источниках света часто применяются углеводороды, содержащие конденсированные ароматические циклы, например, вещества E (испускающее синий свет), I (испускающее зелёный свет) или рубрен (испускающий жёлто-оранжевый свет). Ниже приведены схемы синтеза этих соединений.



2. Приведите структурные формулы соединений D–L.

Задача 10-5

Многоликий углекислый газ

Углекислый газ встречается в природе при самых разных условиях. На рисунке изображена фазовая диаграмма углекислого газа, описывающая равновесные состояния этого вещества при различных температурах и давлениях.

Углекислый газ, находящийся при $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 атм (**состояние 1**, «сухой лед») подвергли следующим превращениям:

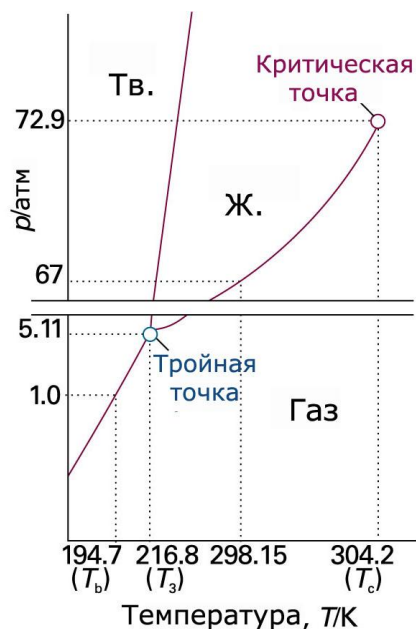
1) нагрели при постоянном давлении до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**состояние 2**),

2) сжали при постоянной температуре до 60 атм (**состояние 3**),

3) охладили при постоянном давлении до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**состояние 4**),

4) вернули в **состояние 1**.

Плотность твердого и жидкого CO_2 равна, соответственно $1,56$ и $1,10\text{ г/см}^3$ и практически не зависит от температуры и давления.



1. В каком из четырех состояний объем углекислого газа – наибольший? Объясните. Во сколько раз он превышает объем вещества в исходном состоянии?

2. Сколько раз изменяется агрегатное состояние CO_2 в каждом из процессов: $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$ и $4 \rightarrow 1$?

3. Изобразите качественно зависимость объема CO_2 от температуры в процессе $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Покажите на графике состояния **1**, **2**, **3**.

4. Атмосфера Венеры почти полностью состоит из углекислого газа. Ее плотность вблизи поверхности ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 атм) составляет 65 кг/м^3 . В каком агрегатном состоянии находится CO_2 у поверхности Венеры? Объясните.

5. Атмосфера Марса также почти полностью состоит из углекислого газа, однако давление вблизи поверхности – в 10 тысяч раз меньше, чем на Венере. Во сколько раз плотность марсианской атмосферы меньше плотности земной атмосферы при той же температуре?

6. Кусок «сухого льда» массой 50 г бросили в 1 л воды. Образовавшийся раствор нагрели до комнатной температуры при обычном давлении ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 атм). Рассчитайте pH раствора.

Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени равна $4,5 \cdot 10^{-7}$. Растворимость углекислого газа в воде при этих условиях равна 0,9 объемов на 1 объем воды.