

Десятый класс

Задача 10-1

На четверку с плюсом.

d -элементы образуют соединения в самых разных степенях окисления – от отрицательных до высших, часто соответствующих номеру группы. Сравним химию переходных элементов 4-го периода **A** – **K**.

Элементы **A** и **B** не образуют соединений в степени окисления +4. Для **A** наиболее устойчивы соединения в степени окисления +3, а для **B** – +2.

Для элементов **B**, **Г** и **Д** степень окисления +4 также не характерна, однако их удается стабилизировать в виде фторидных октаэдрических комплексов. Соответствующие цезиевые соли **B**₁, **Г**₁ и **Д**₁ получают фторированием смеси хлорида цезия с дихлоридами элементов **B**, **Г** и **Д**, соответственно. Массовая доля цезия увеличивается в ряду **Д**₁, **Г**₁, **B**₁.

Элементы **E** и **Ж** образуют устойчивые оксиды в степени окисления +4. Оксид **Ж**(IV) встречается в природе в виде минерала. Оксид **E**(IV) можно получить осторожным термическим разложением высшего оксида **E**, при этом потеря массы составляет 16.00%.

З₁, содержащее металл **З** в степень окисления +4, получают нагреванием стехиометрических количеств пероксида натрия Na₂O₂ с оксидом **З**₂. Так, для реакции с 1.31 г **З**₂ берут 2.84 г пероксида натрия. При внесении в воду **З**₁ разлагается с образованием красно-фиолетового раствора соли **З**₃ и коричнево-бурого осадка **З**₄. При пропускании в раствор **З**₃ углекислого газа эта соль также разлагается с образованием бесцветного газа, бесцветного раствора и осадка **З**₄, при прокаливании образующего **З**₅ с массовой долей **З** 69.94%.

Металлы **И** и **K** образуют устойчивые соединения в степени окисления +4. Так, при их хлорировании образуются жидкие хлорид **И**(IV) (бесцветный) и хлорид **K**(IV) (красно-коричневый). Хлорид **K**(IV) гидролизует в воде с образованием голубого раствора, имеющего сильно кислую среду, а раствор хлорида **И**(IV) в концентрированной соляной кислоте восстанавливается цинком с образованием сиренево-фиолетового раствора.

1. Определите элементы **А – К**. Решение подтвердите расчетом.

Конечный ответ представьте в виде таблицы:

А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К

2. Определите формулы веществ **В₁, Г₁, Д₁, З₁ – З₅**. Решение подтвердите расчетом.

Конечный ответ представьте в виде таблицы:

В₁	Г₁	Д₁	З₁	З₂	З₃	З₄	З₅

3. Напишите уравнения реакций:

а) синтеза **В₁**;

б) гидролиза **З₁**;

в) разложения **З₃** при пропускании в раствор **СО₂**;

г) гидролиза хлорида **К(IV)**.

Задача 10-2

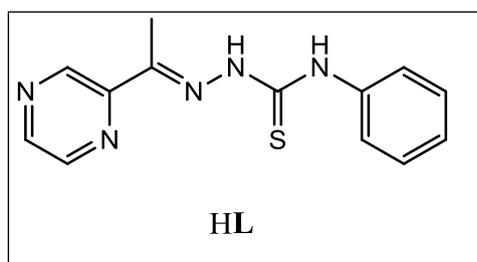
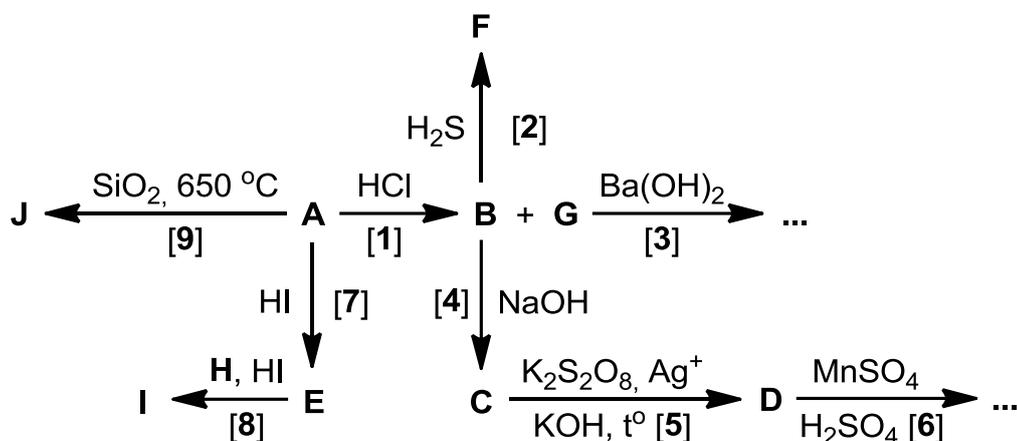
Саксонский минерал

Минерал **А**, в состав которого входит элемент **Х**, был впервые обнаружен на рудниках в Саксонии в 1841 году. При обработке его навески массой 2.55 г избытком соляной кислоты произошло выделение 123 мл газа **Г** (при 27 °С, 1 атм.), а в растворе образовалась соль **В** (*р-ция 1*). Пропускание сероводорода через полученный раствор приводит к выпадению осадка **Е** чёрного цвета (*р-ция 2*). При пропускании полученной порции газа **Г** через баритовую воду происходит помутнение раствора (*р-ция 3*), при этом масса раствора увеличивается на 0.22 г. На схеме ниже приведены также некоторые дополнительные превращения веществ, содержащих элемент **Х** в своём составе. **Х** не содержится в веществах **Г** и **Н**.

Вещество **И** (массовая доля иода 68.957 %, **Х** 25.235 %) из-за своих выдающихся оптических свойств рассматривается в качестве перспективного компонента солнечных батарей. Для его получения применяют спиртовой раствор органического соединения **Н**.

Вещество **К** можно считать стехиометрическим смешанным оксидом. Оно представляет интерес в первую очередь из-за своих пьезоэлектрических

свойств и хорошей фотопроводимости. Отметим, что вещество **J** имеет кубическую кристаллическую решётку с параметром $a = 10.105 \text{ \AA}$ и плотность 9.20 г/см^3 , при этом на одну ячейку приходится две формульных единицы вещества. Массовая доля более лёгкого элемента в **F** составляет 18.709% .



В 2012 году китайские учёные синтезировали комплексное соединение **K**, в состав которого входит лиганд **L⁻**, и характеризовали его строение. Его можно использовать против патогенных бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, которые являются возбудителями различных опасных заболеваний. Комплексное соединение **K** было получено из **E** в растворе метанола и азотной кислоты при нагревании с веществом **HL** (см. рисунок справа). Элементный состав **K** приведён в таблице:

Элемент	C	H	S	N
$\omega, \%$	26.47	2.54	5.05	15.43

1. Укажите формулы соединений **A–J**. Изобразите пространственное строение аниона, входящего в состав соли **I**, если известно, что соответствующий ему полиэдр содержит ось симметрии третьего порядка и два типа атомов иода.

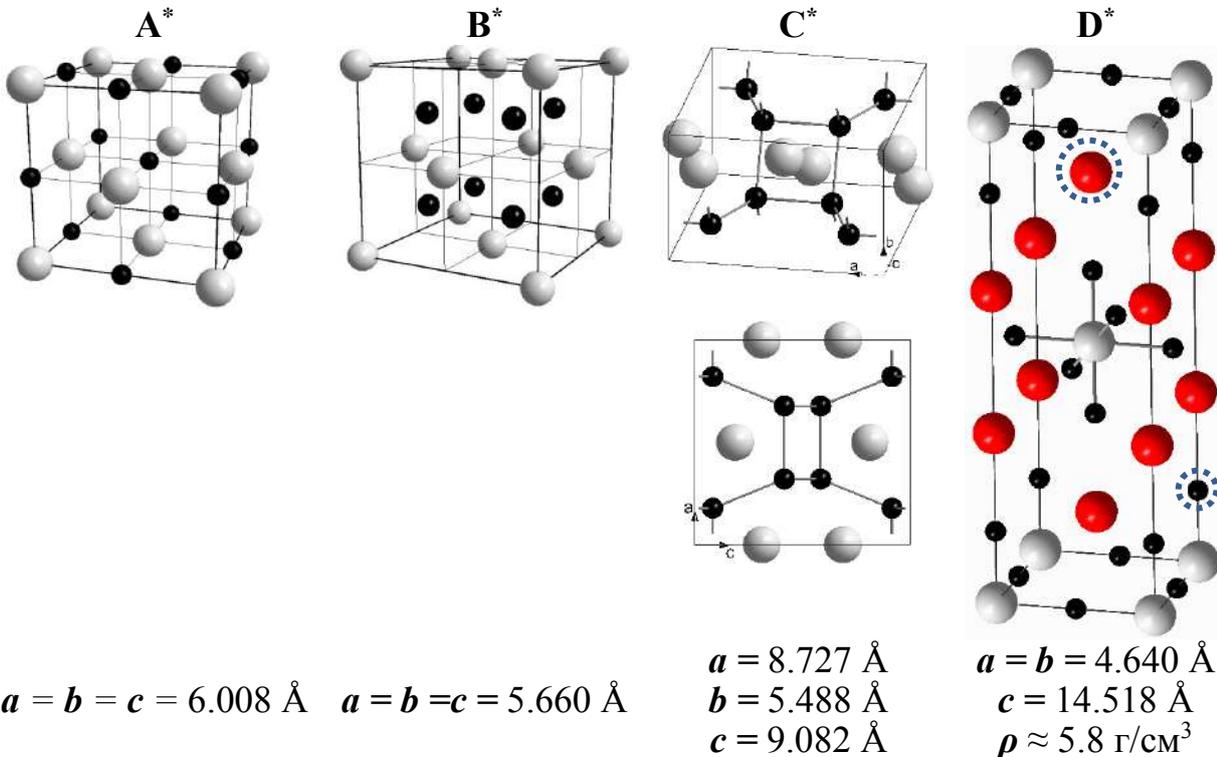
2. Запишите уравнения реакций **1–9**.

3. Определите число формульных единиц **A**, приходящихся на одну элементарную ячейку. Элементарная ячейка этого минерала представляет собой параллелепипед, имеющий стороны 3.865 , 3.862 и 13.68 \AA , а его расчётная плотность – 8.15 г/см^3 . Если Вам не удалось установить вещество **A**, напишите общую формулу для расчёта искомой величины.

4. Установите брутто-формулу комплекса **K**. Установите дентатность лиганда **L⁻** и изобразите структурную формулу любого изомера **K**.

Задача 10-3

Для элементов X, Y и Z известны соединения А – Е. В состав А входят X и Y, В и Е – X и Z, С – Y и Z, а D – X, Y и Z. Соединения А, В и D имеют ионное строение, в структурах С и Е атомы Z ковалентно связаны между собой.



1. Определите неизвестные элементы X, Y, Z и вещества А – Е, ответ обоснуйте. Подтвердите расчетом плотности D.
2. Предложите метод синтеза Е, используя В в качестве единственного источника Z. Что произойдет при растворении Е в воде? Запишите уравнения предложенных химических реакций, укажите условия их проведения.
3. В структуре D все расстояния между ближайшими белыми и черными атомами одинаковы. Расстояние между выделенным красным шаром и лежащем ниже (на рисунке) черным более короткое, остальные расстояния до черных шаров одинаковы.
4. Определите координаты[†] выделенных атомов.

* цвета шариков не соответствуют типам атомов и выбраны произвольно, любые совпадения случайны. Каждому цвету соответствуют атомы одного сорта в данной структуре.

[†] центр координат находится в одной из вершин параллелепипеда, оси совпадают с ребрами элементарной ячейки, а единичные отрезки соответствуют параметрам ячейки a , b и c , т.е. в структуре D координаты центрального белого атома (0.5; 0.5; 0.5). Порядок координат соответствует параметрам a , b и c .

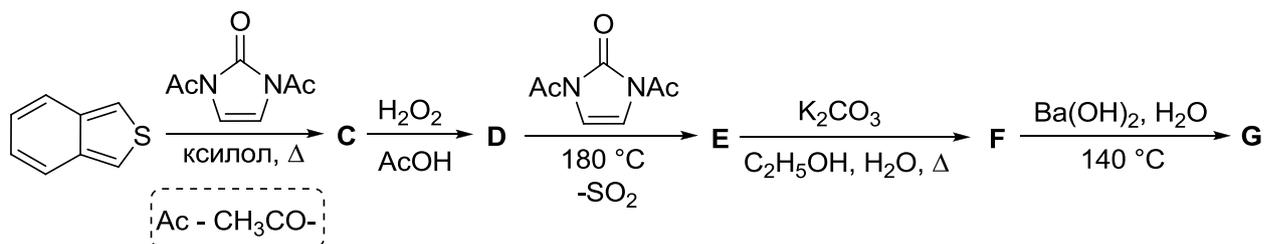
Задача 10-4

Газ **X** (плотность **X** по SO_2 составляет 0.844) имеет особое значение в истории химии полимеров. Первый промышленный способ получения **X** был разработан в 1926–1927 годах С.В. Лебедевым исходя из соединения **A**. Однако в настоящее время основным методом получения **X** в промышленности является пропускание газа **B**, не обесцвечивающего бромную воду, через слой катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 500–600 °С. Помимо полимерной химии, **X** применяется и в тонком органическом синтезе для получения разнообразных соединений. Поскольку газообразный **X** не слишком удобно использовать в качестве реактива в лаборатории, часто химики работают с твёрдым циклическим соединением **Y**, которое при нагревании до температуры 100 °С или выше даёт **X**. В свою очередь, **Y** может быть получено взаимодействием **X** и SO_2 в автоклаве при 130 °С.



1. Установите структуры соединений **A**, **B**, **X** и **Y**. Приведите структуру элементарного звена, получаемого из **X** полимера.

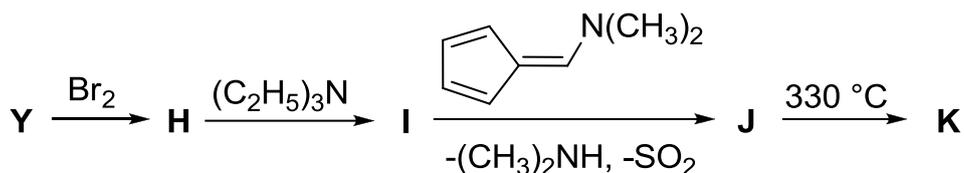
Такой подход к формированию реакционноспособного фрагмента **X** в сложных молекулах был использован в синтезе труднодоступного тетрамина **G**, проведённом группой Нобелевского лауреата Жана-Мари Лена.



2. Установите структуры соединений **C–G**.

Кроме того, соединение **Y** можно использовать для синтеза углеводорода **J** с весьма интересным строением и свойствами. Например, **J** имеет синюю окраску и дипольный момент 1.08 D. При длительном нагревании расплава **J** происходит его изомеризация в бесцветный углеводород **K**. В природе углеводород **J** можно найти в таких растениях, как ромашка (из эфирного масла

которой он был впервые выделен ещё в XV веке), тысячелистник и полынь.



3. Изобразите структурные формулы соединений **Н–К**.

Задача 10-5

Пары пары твёрдых веществ

Давление пара твёрдого вещества – трудноизмеримая характеристика, поскольку давление паров, устанавливающееся над твёрдыми веществами, обычно очень мало. Один из способов измерения таких малых давлений – метод Кнудсена. В этом методе используется ячейка, которая представляет собой камеру с отверстием малого размера. В камеру помещают образец твёрдого вещества и измеряют потерю массы ячейки за счёт вылета (эффузии) частиц вещества через отверстие. Скорость потери массы ячейки w (кг/(м²·с)) в расчёте на единицу площади отверстия связана с давлением паров вещества p (Па), температурой T (К) и молярной массой вещества M , выраженной в единицах СИ:

$$w = p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}.$$

Описанная зависимость $w(p)$ справедлива только для отверстий, диаметр которых мал по сравнению с длиной свободного пробега частиц газа. Длина свободного пробега – это среднее расстояние, которое проходят частицы в газе между двумя столкновениями с другими частицами. Её можно связать с частотой столкновений

$$z = \sqrt{2}\pi d^2 v_{cp} n,$$

равной количеству столкновений одной частицы с другими в секунду (d – диаметр частиц, v_{cp} – их средняя скорость, n – число частиц в 1 м³ газа).

В ячейку Кнудсена с диаметром отверстия 0.10 см поместили измельчённый

бериллий. При 1537 К масса ячейки уменьшилась на 6.84 мг за 2.0 ч.

1. Рассчитайте давление насыщенных паров бериллия при 1537 К.

2. Считая, что максимально допустимый размер отверстия в 10 раз меньше длины свободного пробега, определите диапазон давлений паров бериллия, которые можно измерять с помощью описанной ячейки при 1537 К. Диаметр атома бериллия примите равным $2.24 \cdot 10^{-10}$ м.

Масс-спектрометрия позволяет определять не только давления насыщенных паров и энтальпии сублимации нелетучих твёрдых веществ, но и состав пара. Оказалось, например, что пары над графитом при высоких температурах можно считать состоящими из трёх частиц: $C_{(г)}$, $C_{2(г)}$ и $C_{3(г)}$, а энтальпии сублимации с образованием этих частиц составляют:



Зависимость давления каждой формы от температуры описывается уравнением:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + const.$$

При температуре 2500 °С общее давление паров над графитом составляет 2.49 Па, при этом мольные доли $C_{(г.)}$ и $C_{2(г.)}$ в газовой смеси составляют 21 % и 4.8 % соответственно.

3. Рассчитайте энергию связи углерод-углерод в молекуле C_2 и среднюю энергию связи углерод-углерод в графите, считая, что энергия взаимодействия между слоями в графите равна 10 кДж/моль атомов углерода, а каждый атом в слое связан с тремя другими одинаковыми связями.

4. Рассчитайте давление паров над графитом при температуре 2680 °С и состав пара в мольных процентах.

Таблица ионных радиусов, Å

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Ag ⁺¹	2	0.67	Cd ⁺²	12	1.31	Cu ⁺¹	6	0.77
Ag ⁺¹	4	1.02	Ce ⁺³	6	1.01	Cu ⁺²	4	0.57
Ag ⁺¹	6	1.15	Ce ⁺³	8	1.143	Cu ⁺²	6	0.73
Ag ⁺²	4	0.79	Ce ⁺³	10	1.25	Cu ⁺³	6(HC)	0.54
Ag ⁺²	6	0.94	Ce ⁺³	12	1.34	Dy ⁺²	6	1.07
Ag ⁺³	4	0.67	Ce ⁺⁴	6	0.87	Dy ⁺²	8	1.19
Ag ⁺³	6	0.75	Ce ⁺⁴	8	0.97	Dy ⁺³	6	0.912
Al ⁺³	4	0.39	Ce ⁺⁴	10	1.07	Dy ⁺³	8	1.027
Al ⁺³	6	0.535	Ce ⁺⁴	12	1.14	Er ⁺³	6	0.89
As ⁺³	6	0.58	Cl ⁻¹	4	1.75	Er ⁺³	8	1.004
Au ⁺¹	6	1.37	Cl ⁻¹	6	1.81	Eu ⁺²	6	1.17
Au ⁺³	4	0.68	Co ⁺²	4(BC)	0.58	Eu ⁺²	8	1.25
Au ⁺³	6	0.85	Co ⁺²	6(BC)	0.745	Eu ⁺²	10	1.35
Au ⁺⁵	6	0.57	Co ⁺²	6(HC)	0.65	Eu ⁺³	6	0.947
Ba ⁺²	6	1.35	Co ⁺³	6(BC)	0.61	Eu ⁺³	8	1.066
Ba ⁺²	8	1.42	Co ⁺³	6(HC)	0.545	F ⁻¹	4	1.31
Ba ⁺²	10	1.52	Cr ⁺²	6(BC)	0.80	F ⁻¹	6	1.33
Ba ⁺²	12	1.61	Cr ⁺²	6(HC)	0.73	Fe ⁺²	4(BC)	0.63
Be ⁺²	4	0.27	Cr ⁺³	6	0.615	Fe ⁺²	4(BC)	0.64
Be ⁺²	6	0.45	Cr ⁺⁴	4	0.41	Fe ⁺²	6(BC)	0.78
Bi ⁺³	6	1.03	Cr ⁺⁴	6	0.55	Fe ⁺²	6(HC)	0.61
Bi ⁺³	8	1.17	Cr ⁺⁵	4	0.345	Fe ⁺²	8(BC)	0.92
Bi ⁺⁵	6	0.76	Cr ⁺⁵	6	0.49	Fe ⁺³	4(BC)	0.49
Br ⁻¹	6	1.96	Cr ⁺⁶	4	0.26	Fe ⁺³	6(BC)	0.645
Ca ⁺²	6	1.00	Cr ⁺⁶	6	0.44	Fe ⁺³	6(HC)	0.55
Ca ⁺²	8	1.12	Cs ⁺¹	6	1.67	Fe ⁺³	8(BC)	0.78
Ca ⁺²	10	1.23	Cs ⁺¹	8	1.74	Fe ⁺⁴	6	0.585
Ca ⁺²	12	1.34	Cs ⁺¹	10	1.81	Fe ⁺⁶	4	0.25
Cd ⁺²	4	0.78	Cs ⁺¹	12	1.88	Ga ⁺³	4	0.47
Cd ⁺²	6	0.95	Cu ⁺¹	2	0.46	Ga ⁺³	6	0.62
Cd ⁺²	8	1.10	Cu ⁺¹	4	0.60	Gd ⁺³	6	0.938

Ион	КЧ*	Радиус
Gd ⁺³	8	1.053
Ge ⁺²	6	0.73
Ge ⁺⁴	4	0.39
Ge ⁺⁴	6	0.53
Hf ⁺⁴	4	0.58
Hf ⁺⁴	6	0.71
Hf ⁺⁴	8	0.83
Hg ⁺¹	6	1.19
Hg ⁺²	2	0.69
Hg ⁺²	4	0.96
Hg ⁺²	6	1.02
Hg ⁺²	8	1.14
Ho ⁺³	6	0.901
Ho ⁺³	8	1.015
Ho ⁺³	10	1.12
I ⁻¹	6	2.20
In ⁺³	4	0.62
In ⁺³	6	0.80
In ⁺³	8	0.92
Ir ⁺³	6	0.68
Ir ⁺⁴	6	0.625
Ir ⁺⁵	6	0.57
K ⁺¹	6	1.38
K ⁺¹	8	1.51
K ⁺¹	10	1.59
K ⁺¹	12	1.64
La ⁺³	6	1.032
La ⁺³	8	1.16
La ⁺³	10	1.27
La ⁺³	12	1.36
Li ⁺¹	4	0.59
Li ⁺¹	6	0.76

Ион	КЧ*	Радиус
Li ⁺¹	8	0.92
Lu ⁺³	6	0.861
Lu ⁺³	8	0.977
Mg ⁺²	4	0.57
Mg ⁺²	6	0.72
Mg ⁺²	8	0.89
Mn ⁺²	8	0.96
Mn ⁺²	4(BC)	0.66
Mn ⁺²	5(BC)	0.75
Mn ⁺²	6(BC)	0.83
Mn ⁺²	6(HC)	0.67
Mn ⁺³	6(BC)	0.645
Mn ⁺³	6(HC)	0.58
Mn ⁺⁴	4	0.39
Mn ⁺⁴	6	0.53
Mn ⁺⁵	4	0.33
Mn ⁺⁶	4	0.255
Mn ⁺⁷	4	0.25
Mn ⁺⁷	6	0.46
Mo ⁺³	6	0.69
Mo ⁺⁴	6	0.65
Mo ⁺⁵	4	0.46
Mo ⁺⁵	6	0.61
Mo ⁺⁶	4	0.41
Mo ⁺⁶	6	0.59
N ⁻³	4	1.46
Na ⁺¹	4	0.99
Na ⁺¹	6	1.02
Na ⁺¹	8	1.18
Na ⁺¹	12	1.39
Nb ⁺³	6	0.72
Nb ⁺⁴	6	0.68

Ион	КЧ*	Радиус
Nb ⁺⁴	8	0.79
Nb ⁺⁵	4	0.48
Nb ⁺⁵	6	0.64
Nb ⁺⁵	8	0.74
Nd ⁺²	8	1.29
Nd ⁺³	6	0.983
Nd ⁺³	8	1.109
Nd ⁺³	12	1.27
Ni ⁺²	4	0.55
Ni ⁺²	6	0.69
Ni ⁺³	6(BC)	0.6
Ni ⁺³	6(HC)	0.56
Ni ⁺⁴	6(HC)	0.48
O ⁻²	4	1.38
O ⁻²	6	1.40
O ⁻²	8	1.42
OH ⁻¹	2	1.32
OH ⁻¹	4	1.35
OH ⁻¹	6	1.37
Os ⁺⁴	6	0.63
Os ⁺⁵	6	0.575
Os ⁺⁶	6	0.545
Os ⁺⁷	6	0.525
Os ⁺⁸	4	0.39
Pb ⁺²	4	0.98
Pb ⁺²	6	1.19
Pb ⁺²	8	1.29
Pb ⁺²	10	1.40
Pb ⁺²	12	1.49
Pb ⁺⁴	4	0.65
Pb ⁺⁴	6	0.775
Pb ⁺⁴	8	0.94

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Pd ⁺²	4	0.64	Se ⁻²	6	1.98	Tl ⁺¹	6	1.50
Pd ⁺²	6	0.86	Sm ⁺²	8	1.27	Tl ⁺¹	8	1.59
Pd ⁺⁴	6	0.615	Sm ⁺³	6	0.958	Tl ⁺¹	12	1.70
Pr ⁺³	6	0.99	Sm ⁺³	8	1.079	Tl ⁺³	4	0.75
Pr ⁺³	8	1.126	Sm ⁺³	12	1.24	Tl ⁺³	6	0.885
Pr ⁺⁴	6	0.85	Sn ⁺⁴	4	0.55	Tl ⁺³	8	0.98
Pr ⁺⁴	8	0.96	Sn ⁺⁴	6	0.69	Tm ⁺²	6	1.03
Pt ⁺²	4	0.60	Sn ⁺⁴	8	0.81	Tm ⁺³	6	0.88
Pt ⁺²	6	0.80	Sr ⁺²	6	1.18	Tm ⁺³	8	0.994
Pt ⁺⁴	6	0.625	Sr ⁺²	8	1.26	V ⁺²	6	0.79
Ra ⁺²	8	1.48	Sr ⁺²	10	1.36	V ⁺³	6	0.64
Ra ⁺²	12	1.70	Sr ⁺²	12	1.44	V ⁺⁴	6	0.58
Rb ⁺¹	6	1.52	Ta ⁺³	6	0.72	V ⁺⁴	8	0.72
Rb ⁺¹	8	1.61	Ta ⁺⁴	6	0.68	V ⁺⁵	4	0.355
Rb ⁺¹	10	1.66	Ta ⁺⁵	6	0.64	V ⁺⁵	6	0.54
Rb ⁺¹	12	1.72	Ta ⁺⁵	8	0.74	W ⁺⁴	6	0.66
Re ⁺⁴	6	0.63	Tb ⁺³	6	0.923	W ⁺⁵	6	0.62
Re ⁺⁵	6	0.58	Tb ⁺³	8	1.04	W ⁺⁶	4	0.42
Re ⁺⁶	6	0.55	Tb ⁺⁴	6	0.76	W ⁺⁶	6	0.6
Re ⁺⁷	4	0.38	Tb ⁺⁴	8	0.88	Y ⁺³	6	0.9
Re ⁺⁷	6	0.53	Tc ⁺⁴	6	0.645	Y ⁺³	8	1.019
Rh ⁺³	6	0.665	Tc ⁺⁷	4	0.37	Yb ⁺²	6	1.02
Rh ⁺⁴	6	0.6	Tc ⁺⁷	6	0.56	Yb ⁺²	8	1.14
Ru ⁺³	6	0.68	Te ⁺⁴	4	0.66	Yb ⁺³	6	0.868
Ru ⁺⁴	6	0.62	Te ⁺⁴	6	0.97	Yb ⁺³	8	0.985
Ru ⁺⁵	6	0.565	Te ⁻²	6	2.21	Zn ⁺²	4	0.6
Ru ⁺⁸	4	0.36	Ti ⁺²	6	0.86	Zn ⁺²	6	0.74
S ⁻²	6	1.84	Ti ⁺³	6	0.67	Zn ⁺²	8	0.9
Sb ⁺³	6	0.76	Ti ⁺⁴	4	0.42	Zr ⁺⁴	4	0.59
Sc ⁺³	6	0.745	Ti ⁺⁴	6	0.605	Zr ⁺⁴	6	0.72
Sc ⁺³	8	0.87	Ti ⁺⁴	8	0.74	Zr ⁺⁴	8	0.84

* - КЧ – координационное число, ВС- высокоспиновое, НС – низкоспиновое состояние, 1Å = 10⁻⁸см