

Задание 1. «Ядовитый неметалл».

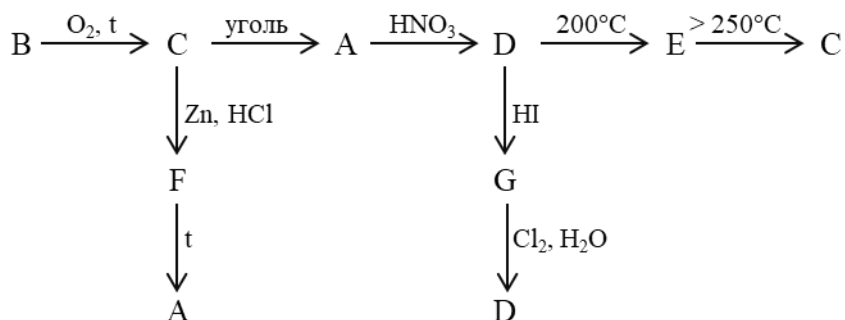
Простое вещество **A** – неметалл, являющийся одним из древнейших элементов, используемых человеком. Обычно его открытие приписывается немецкому философу, физику и алхимику Альберту Великому (XIII век). Название элемента **A** в русском языке связывают с применением соединений **A** для истребления крыс и мышей.

Элемент **A** иногда встречается в природе в свободном состоянии в виде блестящих серых скорлупок или зернышек. Помимо этого, известно более 160 его минералов, содержащихся в свинцовых, медных или серебряных рудах.

Использование **A** и его соединений ограничено их высокой токсичностью. Несмотря на это, его сплавы с металлами высокой степени чистоты являются ценные полупроводниковыми материалами. Сульфидные соединения **A** с древних пор используются как краски в живописи и кожевенном деле.

Для получения вещества **A** темно-желтые кристаллы соединения **B** (основной компонент сульфидных руд **A**) подвергли обжигу до образования белого вещества **C** [реакция 1], после чего его восстановили углем [2]. Вещество **A** растворяется в кислотах-окислителях, в том числе азотной, с образованием бесцветной в кристаллическом состоянии кислоты **D** [3]. При медленном нагревании **D** до 200°C происходит её разложение до белого оксида **E** [4], при более высокой температуре, выше 250 °С, наблюдается выделение кислорода и образование вещества **C** [5]. При восстановлении **C** цинком в солянокислой среде получается токсичный горючий бесцветный газ **F** [6]. Если пропустить **F** через нагретую стеклянную трубку, то на ее стенках образуется металлическое «зеркало» вещества **A** [7] (проба или реакция Марша). Кислота **D** в кислой среде проявляет окислительные свойства, при ее взаимодействии с йодоводородной кислотой наблюдается выделение йода и образование кислоты **G** [8]. Кислота **G** проявляет восстановительные свойства, окисляясь хлором до кислоты **D** [9].

Описанные превращения представлены на схеме.



1.1. Установите формулы веществ **A – G**. Назовите их по химической номенклатуре.

1.2. Напишите уравнения реакций [1] – [9].

1.3. Вычислите площадь поверхности «зеркала» из вещества **A**, которое может образоваться из соединения **F**, полученного из 0,198 г **C**, при его последующем разложении до вещества **A**. Считайте, что толщина слоя вещества **A** составляет 0,5 мм, а его плотность равна 5,75 г/см³.

Задание 2. «Камень, высекающий огонь, и углеводороды».

Природные месторождения минерала **A**, перевод названия которого с греческого языка означает «камень, высекающий огонь», распространены в России в районах Урала, Алтая и Кавказа. Минерал, образующий кубические кристаллы золотисто-желтого цвета с металлическим блеском, является старейшим сырьем для получения важнейшей неорганической кислоты. При

обжиге минерала [реакция 1] образуются два соединения: первое представляет собой твердое вещество **В** – оксид некоторого металла с его массовой долей 69,9 %, а второй – газообразное вещество **С**, обесцвечивающее растворы брома [2] и перманганата калия [3].

2.1. Установите формулы веществ **А-С**. Приведите по одному примеру из множества известных минералогических и тривиальных названий минерала **А**, а также назовите это вещество по химической номенклатуре.

2.2. Напишите уравнения реакций [1]-[3].

2.3. Вычислите объем кислорода (в м³ при н.у.), который необходим для проведения обжига 1 т минерала **А**. Какой объем воздуха при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ потребуется на производстве для той же цели?

Стандартные теплоты образования веществ **А**, **В** и **С** составляют $Q_A = 174\text{ кДж/моль}$, $Q_B = 824\text{ кДж/моль}$ и $Q_C = 297\text{ кДж/моль}$.

2.4. Рассчитайте тепловой эффект реакции [1] (Q_{11}), напишите термохимическое уравнение этой реакции. Вычислите массу вещества **В**, образовавшегося в ходе процесса, если известно, что в результате реакции выделилось 6656 кДж тепла.

Для нагревания минералов до температуры обжига можно использовать газовые смеси. При полном сгорании 22,4 л (н.у.) такой смеси, состоящей из метана, этилена и пропилена и имеющей плотность по фтору 0,77735 выделилось 1388,56 кДж тепла. Известно, что низшие теплоты сгорания (до образования $\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$) метана, этилена и пропилена составляют 802 кДж/моль, 1325 кДж/моль и 1925 кДж/моль соответственно.

2.5. Напишите термохимические уравнения реакций сгорания каждого из компонентов смеси. Вычислите состав смеси в мольных процентах.

Задание 3. «Оранжевый крокус».

Красивый оранжево-красный минерал, цвет которого похож на цвет шафрана (оранжевая пряность из рылец цветка крокуса), впервые был описан в 1766 г. профессором Петербургского университета Иоганном Готтлибом Леманом и назван им сибирским красным свинцом. Считается, что это первый минерал, открытый в России. Позднее оказалось, что, помимо свинца, минерал крокоит (это его современное название) содержит еще один металл (**Х**). Этот металл был выделен спустя 30 лет профессором химии Парижской минералогической школы Николя-Луи Вокленом. Когда он прокипятил растертый в желтый порошок минерал с углекислым калием, он получил белую свинцовую соль и желтый раствор, содержащий калиевую соль **А** неизвестной тогда кислоты [реакция 1]. Этот раствор давал красный осадок при добавлении к нему раствора хлорной ртути [2] и желтый осадок – при добавлении раствора уксуснокислого свинца [3]. Он заметил также, что при прибавлении солянокислого раствора хлористого олова этот желтый раствор становится зеленым [4]. Тогда он взял новую порцию растертого минерала и обработал ее соляной кислотой. Отфильтровав выпавший белый осадок [5], он выпарил оставшийся ярко-оранжевый раствор, получив красные кристаллы бинарного вещества **В** [6]. Смешав эти кристаллы с углем, он поместил их в графитовый тигель и сильно нагрел. По окончании нагревания тигель оказался заполненным сеткой серых сросшихся опилок неизвестного ранее металла **Х** [7], весивших приблизительно в 2 раза меньше, чем исходные красные кристаллы.

В настоящее время известно, что атом элемента **Х** имеет 6 неспаренных электронов в основном состоянии. Несмотря на это, во многих своих соединениях **Х** имеет степень окисления +3. Если растворить желтую соль **А** в соляной кислоте, то образуется оранжевый раствор соли **С** [8], который становится фиолетовым при пропускании через него сернистого газа [9]. Аккуратное испарение полученного раствора на вакуумном испарителе без нагревания приводит к выделению из раствора фиолетовых кристаллов комплексной соли **Д**. Фиолетовые растворы соли **Д** при нагревании меняют свой цвет на голубовато-зеленый [10], после чего из таких растворов можно выделить сине-зеленую комплексную соль **Е**. Если к сине-зеленому раствору соли **Е** добавить соляной кислоты, то раствор становится темно-зеленым [11], а при испарении такого раствора из него выделяются кристаллы комплексной соли **Ф**. По результатам химического анализа

комплексные соединения **D**, **E** и **F** являются изомерами, каждое из них содержит по 19,5 масс. % металла **X** и по 40,0 масс. % хлора.

3.1. Установите элемент **X**, напишите формулы и названия веществ **A-C**, а также уравнения реакций [1-9]. Известно, что реакция [9] – окислительно-восстановительная.

3.2. Напишите электронные конфигурации атома металла **X** и катиона X^{3+} . Какие валентные орбитали принимают участие в образовании σ -связей в комплексных катионах X^{3+} ? Укажите координационное число центрального атома, тип гибридизации валентных атомных орбиталей и геометрию комплексных частиц, образуемых катионом X^{3+} .

3.3. Используя данные химического анализа, установите общую формулу комплексных соединений **D**, **E** и **F**. Напишите их координационные формулы, если известно, что при взаимодействии одинаковых навесок этих солей с раствором нитрата серебра [12] массы образовавшихся осадков соотносятся как 3:2:1 соответственно. Напишите уравнения реакций [10] – [12] в сокращенном ионном виде, назовите соединения **E – F**.

3.4. Как называется тип изомерии, проявившийся в комплексных соединениях **D**, **E** и **F**? Напишите координационную формулу соединения **G**, являющегося изомером того же типа.

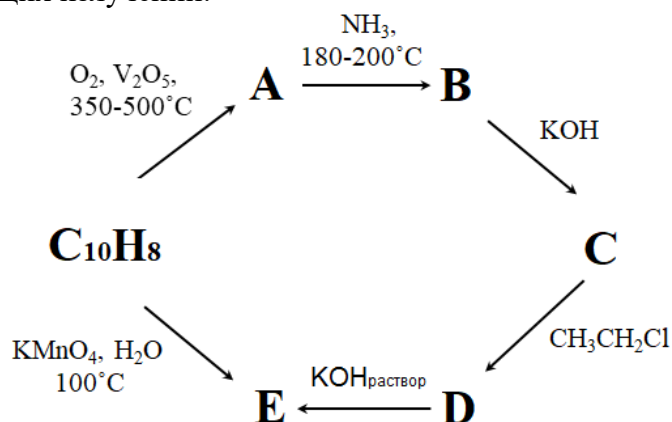
3.5. Для соединений **F** и **G** возможно проявление еще одного типа изомерии. Назовите этот тип изомерии, поясните, чем будут отличаться друг от друга изомеры соединений **F** и **G**, приведите названия соответствующих изомеров.

3.6. Оцените молярную электропроводность μ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) комплексных соединений **D – G** при $C = 10^{-3}$ моль/л, используя данные приведенной таблицы. Поясните свой ответ с помощью уравнений реакций электролитической диссоциации этих солей [13] – [16].

Тип соли	Число ионов	μ ($C = 10^{-3}$ моль/л), $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
A^+B^-	2	~100
$A^{2+}B_2^-$ ($A_2^+B^{2-}$)	3	~250
$A^{3+}B_3^-$ ($A_3^+B^{3-}$)	4	~400
$A^{4+}B_4^-$ ($A_4^+B^{4-}$)	5	~500

Задание 4. «Боремся с молью».

Представленное на схеме соединение $C_{10}H_8$ – бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом. Известно, что это неполярное соединение относится к ароматическим углеводородам. Удивительно, но в природе существует вид термитов, выделяющих это вещество, чтобы защитить свои гнезда от муравьев, грибов и нематод. Человек широко использует это соединение и его производные в качестве средств для борьбы с молью. Это вещество является важнейшим сырьем химической промышленности, применяется для синтеза разнообразных производных, из которых потом получают широкий спектр красителей и взрывчатых веществ. Крупные монокристаллы этого соединения используют в качестве сцинтилляторов для регистрации ионизирующих излучений.



4.1. Изобразите структурные формулы исходного вещества $C_{10}H_8$, соединений **A-E** и других органических веществ, образующихся на каждой стадии превращений. Назовите все эти вещества.

4.2. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить эти превращения.

Задание 5. «Емкости на складе».

При инвентаризации склада химических реактивов были обнаружены 6 больших немаркированных емкостей. Рабочая документация позволила установить, что в емкостях находятся водные растворы следующих органических веществ: «Ацетон», «Глюкоза», «Метилкарбинол», «Карболовая кислота», «Щавелевая кислота», «Этиленгликоль».

5.1. Изобразите структурные формулы веществ, растворы которых были обнаружены на складе.

В Вашем распоряжении имеются следующие реактивы и оборудование: водные растворы NaOH, FeCl₃, CuSO₄, I₂ (в р-ре KI), медная проволока, спиртовка, спички, штатив с пробирками.

5.2. Исходя из этих реактивов и оборудования, предложите план (последовательность действий) качественного анализа, который позволит Вам однозначно идентифицировать содержимое каждой из емкостей. Устанавливать состав раствора по запаху нельзя, необходимо использовать качественные реакции.

Рекомендация: предлагаем Вам в качестве вспомогательного инструмента при решении задачи использовать таблицу, строки и столбцы которой отражают определяемые вещества и используемые Вами реагенты, а ячейки содержат информацию об отсутствии или наличии реакции и ее характерных признаках:

	Реагент 1	Реагент 2
Определяемое вещество 1				
Определяемое вещество 2				
...				

5.3. Напишите уравнения реакций, которые Вам необходимо провести, чтобы идентифицировать растворы, находящиеся в этих емкостях, и укажите аналитические эффекты, наблюдаемые в этих реакциях (выделение газа, изменение цвета, образование/растворение осадка и т.д.).

5.4. По какой причине водный и спиртовой растворы иода обычно готовят не в чистых растворителях, а в растворе KI? Поясните свой ответ уравнениями реакций.