

Задание 1. «Ядовитый неметалл».

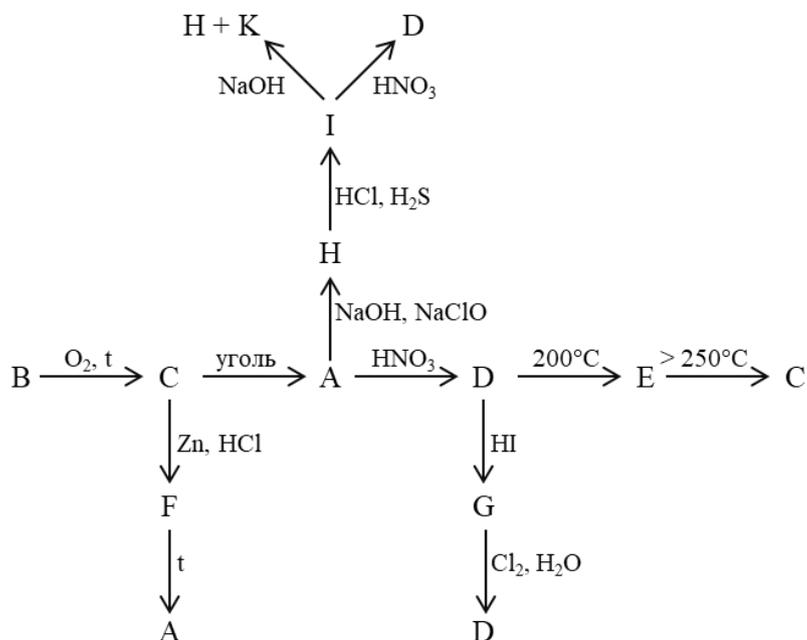
Простое вещество **A** – неметалл, являющийся одним из древнейших элементов, используемых человеком. Обычно его открытие приписывается немецкому философу, физику и алхимику Альберту Великому (XIII век). Название элемента **A** в русском языке связывают с применением соединений **A** для истребления крыс 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 вещества **E** [4], при более высокой температуре, выше 250 °С, наблюдается 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 образование кислоты **G** [8]. Кислота **G** проявляет восстановительные свойства, окисляясь хлором до кислоты **D** [9].

Простое вещество **A** окисляется гипохлоритом натрия в конц. щелочи, образуя вещество **H** [10]. При пропускании сероводорода через раствор соли **H** в соляной кислоте выпадает желто-оранжевый осадок соединения **I** [11]. Растворение вещества **I** в конц. азотной кислоте приводит к образованию кислоты **D** [12], а при взаимодействии **I** с раствором щелочи образуются соль **H** и тиосоли **K** [13]. Описанные превращения показаны на схеме справа.



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

1.2. Напишите уравнения реакций [1] – [13].

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 **B** – оксид некоторого металла с его массовой долей 69,9 %, а второй – газообразное вещество **C**, обесцвечивающее растворы брома [**2**] и перманганата калия [**3**].

2.1. Установите формулы веществ **A-C**. Приведите по одному примеру из множества известных минералогических и тривиальных названий минерала **A**, 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 **A**. Какой объем воздуха при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ потребуется на производстве для той же цели?

Стандартные теплоты образования веществ **A**, **B** и **C** 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**] ($Q_{[1]}$), напишите термохимическое уравнение этой реакции. Вычислите массу вещества **B**, 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.

Смесь из пункта **2.5** общим объемом 44,8 л пропустили через избыток бромной воды, а оставшийся газообразный продукт сожгли в избытке кислорода. Известно, что $Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = 393\text{ кДж/моль}$, $Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ.}}) = 242\text{ кДж/моль}$.

2.6. Напишите уравнения реакций компонентов смеси с бромной водой (для органических веществ используйте структурные формулы). Вычислите количество тепла (в кДж), которое выделилось в процессе горения оставшегося после пропускания через бромную воду газообразного продукта.

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 (**X**). 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 **A** неизвестной тогда кислоты [**реакция 1**]. Этот раствор давал красный осадок при добавлении к нему раствора сулемы [**2**] и желтый осадок – при добавлении раствора свинцового сахара [**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 **B** [**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 **X** [7], весивших приблизительно в 2 раза меньше, чем исходные красные кристаллы.

В настоящее время известно, что атом элемента **X** имеет 6 неспаренных электронов в основном состоянии. Несмотря на это, во многих своих соединениях **X** имеет степень окисления +3. Если растворить желтую соль **A** в соляной кислоте, то образуется оранжевый раствор соли **C** [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 **D**. Фиолетовые растворы соли **D** при нагревании меняют свой цвет на голубовато-зеленый [10], после чего из таких растворов можно выделить сине-зеленую комплексную соль **E**. Если к сине-зеленому раствору соли **E** добавить соляной кислоты, то раствор становится темно-зеленым [11], а при испарении такого раствора из него выделяются кристаллы комплексной соли **F**. 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].

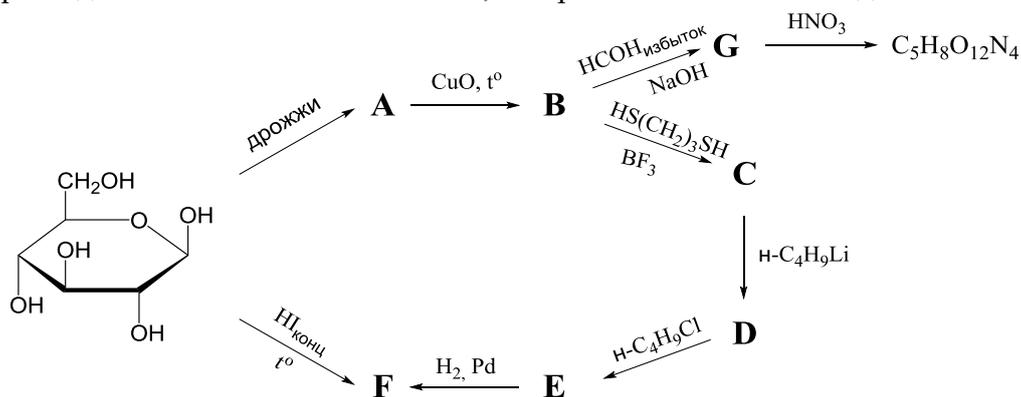
Тип соли	Число ионов	μ ($C = 10^{-3}$ моль/л), $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
A^+B^-	2	~100
$A_2^{2+}B_2^{2-}$ ($A_2^+B_2^-$)	3	~250
$A_3^{3+}B_3^{3-}$ ($A_3^+B_3^-$)	4	~400
$A_4^{4+}B_4^{4-}$ ($A_4^+B_4^-$)	5	~500

3.7. Максимум поглощения света комплексным ионом соли **A** соответствует длине волны 570 нм, а ионом соли **B** – 600 нм. Вычислите энергию расщепления d-подуровня в этих комплексах, если известно, что она связана с длиной волны следующим выражением: $E = N_A \cdot h \cdot c / \lambda$. Справочные данные: h – постоянная Планка, $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с; N_A – число Авогадро; c – скорость света, $3,0 \cdot 10^8$ м/с, λ – длина волны максимума поглощения, м. Как энергия расщепления связана с окраской комплексных соединений **A** и **B**? В какой цвет должно быть окрашено вещество **G**? А в какой цвет окрашены вещества, не поглощающие свет в видимой области?

Задание 4. «Опасное вещество».

Вашему вниманию представлена схема превращений, в результате которых образуется вещество $C_5H_8O_{12}N_4$. Это химически стойкое белое кристаллическое вещество, впервые полученное в Германии в конце XIX века. Обладает мощными взрывчатыми свойствами, очень чувствительно к детонации. По данным элементного анализа вещество **D** содержит 42,89% углерода, 6,43% водорода, 45,75% серы и 4,93% лития.

Известно, что в процессе получения вещества **G** образуется еще один важный органический продукт, который находит широкое применение в качестве антибактериального и консервирующего агента. Этот продукт в основном используется для обработки сена и силоса при заготовке кормов для животных. Помимо этого, он применяется в пчеловодстве и в медицине.



- 4.1. Произведите вычисления, необходимые для установления молекулярной формулы вещества **D**.
- 4.2. Изобразите структурные формулы веществ **A–G** и других органических соединений, образующихся на каждой стадии превращений. Назовите все эти вещества.
- 4.3. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить эти превращения.

Задание 5. «Емкости на складе».

При инвентаризации склада химических реактивов были обнаружены 7 больших немаркированных емкостей. Рабочая документация позволила установить, что в емкостях находятся водные растворы следующих органических веществ: «Метилэтилкетон», «Глюкоза», «Диметилкарбинол», «п-Крезол», «Щавелевая кислота», «Этиленгликоль», а также водно-спиртовой раствор вещества «3,3-бис(4-гидроксифенил)фталид».

- 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.