

Девятый класс

Задача 9-1

«Когда в густой крепкой купоросной водке, с которой четыре доли воды смешано, вливаю в узкогорлую склянку, положены будут железные опилки, тогда выходящий пар от свечного пламени загорается... Иногда случается, что загоревшийся пар склянку с великим треском разрывает» (М. В. Ломоносов, Полное собрание сочинений, – М.: 1953, т. 1, стр. 474).

Вопросы:

1. Определите массовую долю (%) растворённого вещества в разбавленной «купоросной водке», если исходная массовая доля в «крепкой купоросной водке» составляла 98 %, а доли воды при разбавлении были взяты по массе.
2. Напишите уравнения реакций железа с раствором «купоросной водки» и горения «выходящего пара».
3. Напишите 3 уравнения реакций, которые могут протекать при взаимодействии железных опилок с раствором «купоросной водки» в зависимости от ее концентрации.
4. Определите соотношение объёмов разбавленного раствора «купоросной водки» (плотность 1,2 г/см³) и «выходящего пара» при нормальных условиях, если принять протекание химических процессов количественными.

Задача 9-2

Ниже представлена таблица, описывающая взаимодействие растворов бинарных солей калия и элементов X_1 , X_2 , X_3 и X_4 , расположенных в одной группе периодической таблицы, с растворами нитратов серебра, свинца и ртути.

	$AgNO_3$	$Pb(NO_3)_2$	$Hg(NO_3)_2$
KX_1	↓жёлтый осадок	↓жёлтый осадок	↓красно-оранжевый осадок
KX_2	↓белый осадок	↓белый осадок	изменений нет
KX_3	изменений нет	↓белый осадок	изменений нет
KX_4	↓светло-жёлтый осадок	↓светло-жёлтый осадок	↓белый осадок

Вопросы:

1. Определите соли элементов X_1 , X_2 , X_3 и X_4 .

2. Напишите уравнения взаимодействия бинарных солей элементов X_1 , X_2 , X_3 и X_4 с нитратами серебра, свинца и ртути. В уравнениях обязательно укажите вещество, выпадающее в осадок.
3. Напишите уравнения взаимодействия твёрдых бинарных солей калия элементов X_1 , X_2 , X_3 и X_4 с концентрированной серной кислотой.
4. При взаимодействии смеси сухих солей LiX_2 , NaX_2 и KX_2 массой 5,85 г с концентрированной серной кислотой образовалось 12,0 г гидросульфатов. Определите объём (при 30 °С и 130 кПа) газа, который может выделиться.

Задача 9-3

Элемент X образует большое количество кислородсодержащих кислот. Примерами этих кислот являются неорганические кислоты **1–4**, причём все они имеют разную основность. В состав молекул кислот **1–3** входит по три атома водорода, а число атомов кислорода в ряду кислот **1–3** увеличивается на единицу.

Ниже приведены данные о содержании водорода и элемента X в кислотах **3** и **4**.

Кислота	Содержание элементов (% по массе)	
	Н	X
3	3,09	31,6
4	2,27	34,8

Вопросы:

1. Назовите элемент X . Напишите уравнение реакции промышленного получения простого вещества, образованного элементом X .
2. О каких кислотах **1–4** идёт речь в условии задачи? Заполните таблицу:

Кислота	Формула кислоты		Название	Основность	Степень окисления X в кислоте
	молекулярная	графическая (структурная)			
1					
2					
3					
4					

3. Напишите уравнения химических реакций каждой из кислот **1–4** с раствором гидроксида натрия с образованием средних солей.

4. Кислоты **1** и **2** в окислительно-восстановительных реакциях выступают в роли восстановителей. Приведите уравнения химических реакций этих кислот с раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.

5. Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых из простого вещества, образованного элементом **X**, можно получить кислоты **3** и **4**.

Задача 9-4

Газ **X** находит широкое применение в медицине, в том числе в качестве компонента смеси для анестезии. Газ **Y** применяется в медицине как наркоз. Оба газа образуют взрывчатые смеси с водородом (реакции 1а и 1б). Тлеющая лучинка вспыхивает при внесении в них. Отличить **X** от **Y** можно смешением равных объёмов анализируемых газов с оксидом азота (II). Смесь газа **X** с оксидом азота (II) окрашивается в оранжево-красный (бурый) цвет (реакция 2). Для медицинской практики важна чистота препарата. Для установления отсутствия примеси **A** газ **X** пропускают через водный раствор нитрата диаминсеребра. В случае наличия примеси **A** раствор чернеет (реакция 3). Про вещество **A** известно, что оно не имеет запаха и легче **X**. Для проверки наличия примеси **B** газ **X** пропускают через насыщенный раствор гидроксида бария (реакция 4). Смесь газов **B** и **X** не имеет запаха. Для *количественного* определения содержания **X** газ медленно пропускают через раствор, содержащий хлорид аммония и аммиак, туда же помещают взвешенный кусочек медной проволоки. В результате образуется ярко-синий раствор (реакция 5).

Вопросы.

1. Определите **X** и **Y**; ответ обоснуйте. Назовите эти вещества. Изобразите формулы, передающие их строение.
2. Какие примеси **A** и **B** должны отсутствовать в медицинском препарате? Назовите эти вещества. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства **A**. Напишите уравнения упомянутых в тексте реакций 1–5.
3. Напишите уравнения реакций **X** с белым фосфором и PtF_6 (реакции 6, 7). Напишите уравнение реакции **Y** с белым фосфором и перманганатом калия в кислой среде (реакции 8, 9).

4. Напишите по одному способу получения препаратов X и Y. Какие примеси могут содержать препараты, полученные предложенным Вами способом?

Задача 9-5

Кое-что о гемоглобине

Гемоглобин – основной белок дыхательного цикла, который переносит кислород от органов дыхания к тканям и углекислый газ от тканей к органам дыхания. Гемоглобин содержится в крови человека, позвоночных и некоторых беспозвоночных животных. Нарушения строения гемоглобина вызывают заболевания крови – анемии.

1. Молярную массу гемоглобина определяли с помощью измерения осмотического давления его раствора. Было установлено, что раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление $7,52 \cdot 10^{-3}$ атм при 25 °С. Рассчитайте молярную массу гемоглобина.

2. Для определения теплового эффекта реакции связывания кислорода с гемоглобином 100 мл водного раствора, содержащего 5,00 г дезоксигенированного гемоглобина, насыщали кислородом в теплоизолированном сосуде. После полного насыщения гемоглобина кислородом температура раствора изменилась на 0,031 °С. Повысилась или понизилась температура раствора? Объясните ваш ответ.

3. Рассчитайте тепловой эффект реакции на моль кислорода, учитывая, что 1 моль гемоглобина способен присоединить 4 моль кислорода. Теплоёмкость раствора $C_p = 4,18 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Для справки. Осмотическое давление π раствора связано с его молярной концентрацией c уравнением: $\pi = cRT$.

Десятый класс

Задача 10-1

Являющийся основой всего живого элемент углерод по распространённости в земной коре (0,087 масс. %) занимает 13 место среди элементов Периодической Системы. В природе углерод представлен двумя стабильными изотопами ^{12}C и ^{13}C и одним радиоактивным ^{14}C , образующимся в верхних слоях атмосферы под действием нейтронов космического излучения на изотоп ^{14}N . Радиоактивный изотоп ^{14}C (его содержание 10^{-12} % от общей массы углерода) является β -излучателем с периодом полураспада 5700 лет.

Углерод в форме простого вещества известен ещё с доисторических времён. Очень рано люди познакомились с такими его ископаемыми минералами, как исключительно твёрдый **A** и горючий **B**. С момента овладения огнём человечество узнало о тончайшем чёрном порошке **B** (до сих пор используемом в качестве пигмента), а также об остающихся на кострище чёрных кусочках **Г**, которые, однако, сгорают при повторном разведении костра на том же месте.

Основная часть углерода находится на нашей планете Земля в окисленном виде, в частности, такие его минералы, как кальцит и доломит слагают целые горные хребты. Есть он и в атмосфере, примерно 0,046 масс % которой составляет углекислый газ. В атмосферном CO_2 , масса которого оценивается в $2,4 \cdot 10^{12}$ т, содержится 0,0027 масс. % от всего углерода на нашей планете.

Тем не менее, признание углерода как элемента состоялось лишь в XVIII веке после проведения целого ряда экспериментов, часть из которых мы представляем Вашему вниманию.

В 1752–1757 гг. шотландский учёный Джозеф Блэк обнаружил, что нагревание белой магнезии или действие на неё разбавленных кислот приводит к образованию газа, который он назвал «фиксируемый воздух», поскольку газ поглощался («фиксировался») известковой водой. Тогда же он показал, что тот же газ образуется при горении **Г** и при дыхании человека и животных.

Английский химик Смитсон Теннант в 1791 г первым получил свободный углерод химическим способом, пропуская пары фосфора над разогретым мелом, в результате чего образовалась смесь углерода с фосфатом кальция. Несколько позже (1796–1797 гг.), окисляя калиевой селитрой одинаковые количества **A**, **Г** и графита, Теннант установил, что они дают одинаковые количества продуктов и, следовательно, имеют одинаковую химическую природу.

Вопросы.

1. Для описанных в задаче форм углерода А–Г приведите их собственные названия, а для минералов кальцита и доломита напишите химические формулы, отражающие их состав.
2. Воспользовавшись приведёнными в задаче данными, оцените массу всего углерода на нашей планете, массу земной коры, а также массу земной атмосферы.
3. Исходя из значения атомной массы углерода и содержания ^{14}C , оцените количество каждого из изотопов углерода в земной коре в штуках.
4. Напишите уравнения ядерных реакций образования изотопа ^{14}C в атмосфере и его радиоактивного распада. Во сколько раз уменьшается содержание ^{14}C в изолированном образце горной породы за 28500 лет?
5. Напишите уравнения реакций, проведённых Блэком и Теннантом. Предложите способ выделения углерода из его смеси с фосфатом кальция.

Задача 10-2

Для приготовления пирофорного нанопорошка металла юный химик использовал твёрдую двухосновную кислоту **А**, содержащую 32 % углерода и бесцветный порошок **Б** (содержит 4,5 % углерода), разлагающийся кислотой с выделением газа, имеющего плотность при н. у. 1,97 г/л. В результате реакции был получен раствор, из которого со временем выделились кристаллы вещества **С**. Они бесцветны, растворимы в воде, а их раствор даёт чёрный осадок под действием сероводорода и коричневый – под действием раствора гипохлорита натрия. Чёрный осадок при действии пероксида водорода становится белым. При нагревании вещества **В** до 400 °С в вакууме был получен нанопорошок металла **Г** с размером частиц 50 нм. На воздухе порошок самораскаляется, постепенно превращаясь в красно-коричневый порошок **Д**, содержащий 7,17 % кислорода.

Вопросы.

1. Назовите неизвестные вещества **А** – **Д** и запишите уравнения реакций.
2. Приведите два примера получения пирофорных порошков других металлов.

Задача 10-3

Однажды химик Юра Б., разбирая в своей лаборатории старый заброшенный сейф, обнаружил в нём неподписанную банку с белым кристаллическим веществом (соль **Х**), окрашивающим пламя в фиолетовый цвет.

«Что же там?» – подумал Юра.

И, взяв с соседней полки концентрированную серную кислоту, прилил её к навеске соли массой 7,35 г (реакция 1). При этом он наблюдал выделение бурого газа с удушающим запахом (газ **A**) с плотностью по водороду 33,75.

«Налью-ка я туда чего-нибудь другого», – решил Юра и добавил к аликвоте соли этой же массы концентрированную соляную кислоту (реакция 2). Каково было удивление химика, когда он обнаружил выделение жёлто-зелёного газа (газ **B**). Плотность газовой смеси по водороду составляла 35,5.

«Как опасно!», – воскликнул Юра и осторожно прибавил к навеске данной соли немного концентрированного раствора щавелевой кислоты (реакция 3). При этом он наблюдал бурное выделение из раствора смеси газов **A** и **C** (плотность смеси по водороду 29,83).

«Теперь мне всё ясно, надо её подальше убрать, а то мало ли что может случиться», – твёрдо сказал химик и спрятал банку с солью подальше в сейф.

Результаты опытов сведены в таблицу.

Реакция	Мольное соотношение газов			Плотность газовой смеси по водороду	Объём раствора KOH ($\rho = 1,092$ г/мл, $\omega = 10\%$), пошедший на полное поглощение газовой смеси ($t = 40^\circ\text{C}$)
	A	B	C		
1	1	–	–	33,75	20,51 мл
2	–	1	–	35,50	184,62 мл
3	2	–	1	29,83	61,53 мл

Вопросы:

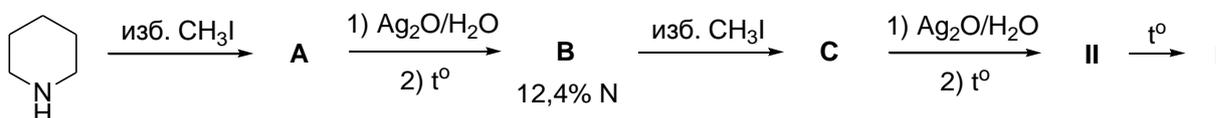
1. Расшифруйте формулы газов **A**, **B**, **C**. Ответ подтвердите расчётами.
2. Напишите уравнения реакций поглощения газов **A**, **B**, **C** раствором KOH.
3. Какую соль обнаружил Юра у себя в сейфе? Приведите необходимые расчёты.
4. Напишите уравнения реакций 1–3.
5. Напишите уравнения разложения соли **X** при 400°C в присутствии катализатора (MnO_2) и без него.
6. Объясните, чего опасался Юра? Где применяется соль **X**? Дайте её тривиальное название.

Задача 10-4

Смесь пентадиена-1,3 (**I**) и пентадиена-1,4 (**II**) полностью прореагировала с 9,6 л (45 °С, 110,2 кПа) H_2 в присутствии Pt с выделением 46,7 кДж тепла. Такая же навеска смеси взаимодействует с 73,5 г 20 %-го раствора малеинового ангидрида в бензоле.

1. Напишите уравнения обсуждаемых реакций.
2. Установите состав смеси в мольных %.
3. Рассчитайте энергии гидрирования **I** и **II** (кДж/моль), если при гидрировании 0,2 моль эквимольной смеси выделяется 48,1 кДж тепла.
4. Определите, насколько изомер **I**, содержащий сопряжённую систему двойных связей, стабильнее, чем изомер **II** с изолированными двойными связями (ΔE , кДж/моль).

Соединения **I** и **II** можно получить из пиперидина, используя превращения, показанные на приведённой ниже схеме. Именно таким путём Гофман впервые установил строение пиперидина.



5. Расшифруйте схему превращений. Напишите структурные формулы соединений **A–C**.

Задача 10-5

Золотой минерал

Самый распространённый сульфидный минерал **X** из-за великолепного золотого блеска нередко путают с золотом (поэтому минерал ещё называют кошачьим золотом или золотом дурака). Минерал состоит из двух элементов, массовая доля серы составляет 53,3 %. При обжиге **X** масса твёрдого вещества уменьшается на треть, а масса газообразного продукта на 60 % больше массы твёрдого остатка.

1. Определите химическую формулу минерала. Как он называется? Какие другие названия минерала или его разновидностей вы знаете?
2. Какой объём воздуха (н. у.), содержащего 20 % кислорода по объёму, требуется для обжига одного моля **X**? Рассчитайте объём (н. у.) и состав образующейся газовой смеси (в объёмных процентах).
3. При обжиге одного моля **X** выделяется 828 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования **X**, если теплоты образования газообразного и твёрдого продуктов его обжига равны 297 и 824 кДж/моль соответственно.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Для приготовления пирофорного нанопорошка металла юный химик использовал твёрдую двухосновную кислоту **A**, содержащую 32 % углерода и бесцветный порошок **B** (содержит 4,5 % углерода), разлагающийся кислотой с выделением газа, имеющего плотность при н. у. 1,97 г/л. В результате реакции был получен раствор, из которого со временем выделились кристаллы вещества **C**. Они бесцветны, растворимы в воде, а их раствор даёт чёрный осадок под действием сероводорода и коричневый – под действием раствора гипохлорита натрия. Чёрный осадок при действии пероксида водорода становится белым. При нагревании вещества **B** до 400 °С в вакууме был получен нанопорошок металла **Г** с размером частиц 50 нм. На воздухе порошок самораскаляется, постепенно превращаясь в красно-коричневый порошок **Д**, содержащий 7,17 % кислорода.

Вопросы.

1. Назовите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций.
2. Приведите два примера получения пирофорных порошков других металлов.

Задача 11-2

В водах мирового океана содержится 4,5 миллиарда тонн урана в виде уранил-иона UO_2^{2+} . Это примерно в 820 раз больше, чем можно извлечь из всех известных месторождений урановой руды, из которой этот металл сегодня добывается для использования в ядерных реакторах. Однако в виду низкой концентрации и специфической формы уранил-иона, его экономически выгодное извлечение из морской воды известными химическими методами до недавнего времени считалось практически невозможным.

В 2010 году американские учёные предложили использовать для этого 2,6-терфенилкарбоксилат ион, который селективно координирует уранил-ион, образуя устойчивый, малорастворимый в воде комплекс. Объёмные фенильные группы закрывают уранил-ион в виде капсулы, таким образом, вытесняя воду из внутренней сферы и усиливая прочность комплекса:

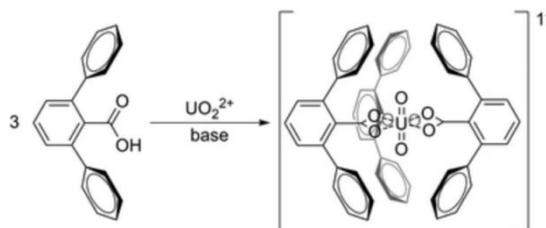


Схема реакции

Полученный комплекс можно экстрагировать из водного раствора хлороформом. Эксперименты показали, что при достижении фазового равновесия концентрация комплекса в органической фазе в 40 раз выше, чем в водной.

При обработке органического экстракта разбавленным раствором азотной кислоты комплекс разрушается, и уранил-ион переходит в водную фазу. После добавления основания к полученному раствору (для нейтрализации избытка азотной кислоты и создания слабо-щелочной среды) его можно снова экстрагировать. Повторяя эту серию процедур несколько раз, можно добиться значительного концентрирования урана в воде.

Вопросы.

1. Из каких двух основных изотопов состоит природный уран? Какой из них участвует в ядерной реакции на ядерных электростанциях? Что такое обогащённый уран?
2. Напишите сокращённые ионные уравнения реакций образования комплекса и его разрушения раствором азотной кислоты. Для каждого продукта и участника реакции укажите фазу, в которой он находится («о» для органической фазы, «в» – для водной). 2,6-терфенилкарбоновую кислоту и соответствующий ей лиганд можно обозначить RCOOH и RCOO^- соответственно. Считайте, что в качестве основания использовался аммиак.
3. Рассчитайте молярную концентрацию уранил-иона в морской воде, учитывая, что объём вод мирового океана составляет 1,3 млрд. кубических километров. Сколько раз необходимо повторить цикл концентрирования исходной морской воды, чтобы достичь концентрации уранил-иона не менее 0,5 моль/л? При решении используйте следующие данные: (1) при экстракции урана из водной фазы объём органической фазы в 10 раз меньше объёма морской воды; (2) при обратной экстракции урана в водную фазу объём раствора азотной кислоты в 10 раз меньше объёма органической фазы; (3) нейтрализация избытка разбавленной азотной кислоты и создание щелочной среды достигаются пропусканием газообразного аммиака через раствор, при этом увеличением объёма раствора можно пренебречь.
4. Потребление урана в мире составляет около 65 тыс. тонн в год. Через сколько лет следует ожидать истощения месторождений урановой руды? Предполагая, что после этого уран будет добываться из океана, и что скорость потребления останется неизменной, оцените количество воды, которое нужно будет перерабатывать в мире ежедневно, чтобы удовлетворить потребность в уране.

Задача 11-3

Вещество **X** представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы с резким запахом, постепенно розовеющие на воздухе. Оно умеренно растворимо в воде (6,5 г на 100 г воды), гораздо лучше в растворах щелочей. **X** растворим также в этаноле, хлороформе, бензоле. Водный раствор **X** используется как антисептическое средство, для дезинфекции предметов домашнего и больничного обихода.

Вещество **X** может быть получено из бензолсульфоновой кислоты (бензолсульфокислоты) сплавлением её натриевой соли с твёрдой щёлочью с последующей обработкой продукта реакции кислотой (реакции 1 и 2). Вещество **X** даёт характерную синефиолетовую окраску с солями железа (III), например с FeCl_3 (реакция 3).

В фармацевтическом анализе для установления подлинности препарата используют реакцию 1 % водного раствора **X** с бромной водой, приводящую к образованию белого осадка вещества **A** (реакция 4). При избытке брома реакция протекает с образованием жёлтого осадка вещества **B**, содержащего 78 % брома (реакция 5). Вещество **B** не даёт характерной окраски с хлоридом железа (III) и является мягким бромлирующим агентом.

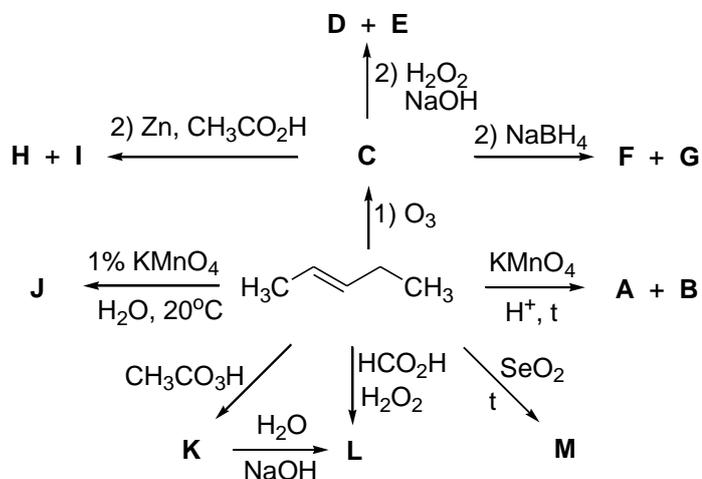
В фармацевтическом анализе получила распространение другая методика: 0,5 г **X** растворяют в 2 мл NH_3 ($C = 13,5 \text{ M}$), доводят до метки до 100 мл. К аликвоте 2 мл добавляют 0,05 мл NaClO ($\omega(\text{Cl}) = 0,03$) и оставляют раствор при комнатной температуре. Постепенно появляется тёмно-синее окрашивание (вещество **Y**).

1. Установите и назовите вещество **X**.
2. Напишите уравнения реакций 1 – 5.
3. Напишите уравнения реакций получения **Y** из **X**, если в качестве промежуточных веществ последовательно образуются **C** и **D**. Содержание кислорода в **C**, **D**, **Y** составляет 30,2 %, 14,9 % и 16,1 % соответственно. Ответ подтвердите расчётами. Учтите, что в соединении **C** имеется лишь два типа атомов углерода.
4. Кроме указанного выше метода известно ещё по крайней мере 4 способа получения **X**. Укажите один из них. Напишите соответствующее уравнение (или уравнения) реакции.

Задача 11-4

Как известно, основным направлением потребления углеводов до сих пор является их сжигание. Однако известны и разнообразные примеры частичного окисления углеводов, приводящего к тем или иным ценным продуктам. При этом в зависимости от используемого окислителя и условий проведения реакции один и тот же углеводород можно превратить в разные соединения. На приведённой схеме показаны наиболее часто используемые методы окисления алкенов на примере (*E*)-пентена-2. Учтите, что соедине-

ние **M** содержит 69.8 % углерода, при действии MnO_2 оно превращается в продукт **N**, дающий реакцию серебряного зеркала с образованием соли **O**; соединения **J** и **L** являются диастереомерами (оптическими изомерами, не являющимися зеркальным отображением друг друга), а соединения **K** и **M** – изомеры, имеющие разные функциональные группы.



1. Напишите структурные формулы соединений **A–O**.
2. Напишите уравнение реакции (*E*)-пентена-2 с перманганатом калия в растворе серной кислоты.
3. Соединения **D**, **F** и **H** легко превращаются в **A**, а **E**, **G** и **I** в **B**. На примере одного из продуктов реакции (**A** или **B**, на ваш выбор) напишите, с помощью каких реагентов можно осуществить эти превращения (один пример для каждого превращения).

Задача 11-5

Нарушается ли принцип Ле Шателье?

Аммиак – самый многотоннажный продукт химической промышленности, ежегодно его получают более 100 млн. тонн. Реакция синтеза обратима: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. При 200°C и давлении 1 атм константа равновесия, выраженная через мольные доли, $K_x = 1$, а при 400°C и том же давлении $K_x = 0,01$.

1. Напишите выражение для константы равновесия K_x .
2. С выделением или поглощением теплоты происходит реакция синтеза аммиака? Объясните.
3. Сколько молей аммиака может образоваться при 200°C из 1 моль N_2 и 3 моль H_2 ?
4. В равновесной смеси при некоторых условиях находится 0,65 моль N_2 , 0,25 моль H_2 и 0,1 моль NH_3 . В какую сторону сместится равновесие при добавлении к этой смеси 0,25 моль азота? Объясните ваш ответ.