

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1.

Клод Луи Бертолле (1748 – 1822) в 1785 году получил хлорноватокислый калий, который сейчас известен под названием **бертолетова соль**. «Употребление хлорноватокислого калия весьма ограничено. Пробовали употреблять его в небольших количествах в порохах, но принуждены были оставить это, потому что взрывы подобного пороха были так сильны, что взрывались орудия. Хлорноватокислый калий употребляется в лабораториях для приготовления кислорода. Основываясь на взаимном действии серной кислоты и хлорноватокислого калия, его некоторое время употребляли для приготовления особенных огней. Для этого готовили тесто из 30 частей хлорноватокислого калия и растворяли в камеди в воде, к которому прибавляли 10 частей серного цвета и росного ладана в порошке, и киноварь или индиго для цвета. Конец каждой спички погружали в это тесто и давали ему высохнуть. Если обмакнуть спичку в серную кислоту, то тесто загорается и сообщает огонь спичке. Ныне употребляют хлорноватокислый калий для приготовления спичек, зажигающихся от трения.» (*Курс элементарной общей химии. Уроки, читанные в центральной школе искусств и мануфактур Огюстом Кагуром. СПб, «Общественная польза», 1863*)

1. Во времена Бертолле гидроксид калия (едкое кали) был малодоступен, поэтому для синтеза соли Бертолле использовал более доступный карбонат калия (поташ). Напишите уравнение реакции, по которой была впервые получена бертолетова соль. Какая часть (мольные доли) поташа превращается в хлорат? Каковы температурные условия проведения этой реакции, каким процессом это определяется?

2. Температурная зависимость растворимости большинства соединений может быть описана полиномом $S(\text{г}/100 \text{ г воды}) = A + B_1t + B_2t^2$ (где t – температура, °С). Коэффициенты полинома для разных соединений приведены в таблице.

Соединение	Температурный интервал, °С	A	B ₁	B ₂
КОН	0 – 100	95,51	1,0013	0,00312
K ₂ CO ₃	0 – 100	107,72	0,0648	0,00413
KClO ₃	0 – 100	3,956	0,0628	0,00453
KCl	0 – 100	28,06	0,3232	0,000442
Na ₂ CO ₃	0 – 32	7,721	0,02343	0,0353
Na ₂ CO ₃	35 – 100	56,58	-0,2476	0,0013
NaCl	0,15 – 100	35,62	0,00741	0,000299
NaClO ₃	0 – 100	80,06	0,661	0,00577
Cl ₂	5 – 60	1,191	-0,0267	0,0002

Если для синтеза использовать концентрированный раствор гидроксида калия, практически все продукты выделяются в твердом виде. Рассчитайте, возможно ли очистить хлорат калия при однократной кристаллизации, если растворение смеси продуктов проводить при 80 °С, а охлаждать раствор при кристаллизации до 0 °С? (Считайте, что растворимость каждого вещества не зависит от присутствия других солей).

3. Для увеличения выхода хлората калия выгоднее использовать для синтеза раствор, содержащий одновременно карбонаты калия и натрия. В каком мольном соотношении выгоднее брать такую смесь? Рассчитайте соотношение массы карбонатов (суммарной) и массы воды, которую наиболее выгодно использовать для синтеза хлората калия, если окончательную кристаллизацию хлората калия проводить при 0 °С и хлорат выделялся бы из раствора без посторонних примесей. Рассчитайте выход хлората калия (в % от теоретически возможного).

4. Напишите уравнения реакций, которые протекают при зажигании “макательных” спичек. (Камедь – природное клеящее вещество, росный ладан – смола кедра, красители в этих процессах можно не учитывать). Соответствует ли состав “макательных” спичек стехиометрии предложенных Вами реакций?

5. Какие основные компоненты содержатся в намазке головки современных спичек и намазке коробка? Какие процессы происходят при зажигании современных спичек (уравнения реакций)?

Задача 9-2.

“Plumbum peroxidatum.

Очень удобно готовить **plumbum peroxidatum** из свинцового сахара, $Pb(C_2H_3O_2)_2$; к раствору 100 гр.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$ приливают крепкий раствор 300 гр. соды, в смесь пропускают струю хлора (стеклянная трубка, подводная хлор, должна доходить до дна колбы); хлор нужно пропускать до тех пор, пока вся масса не примет *коричневого цвета*. Реакция идет согласно следующему уравнению: ...(?).

После пропускания хлора нагревают колбу около 1½ часа на водяной бане, сливают все содержимое в стакан, дают отстояться и декантируют; осадок нагревается некоторое время с азотной кислотой для окончательного растворения ...(?)., промывается несколько раз в стакане горячей водой, переносится на фильтр и снова промывается водой до тех пор, пока *фильтрат не перестанет давать кислой реакции*. (“Химические реактивы, их приготовление, свойства и употребление. А.И. Коренблит, М., 1902, стр.171)”

1. Напишите уравнения реакций получения **plumbum peroxidatum**.

2. “**Plumbum peroxidatum** представляет темнубурый аморфный порошок. При нагревании распадается на” (Напишите уравнение реакции.)

3. **“Plumbum peroxidatum** обладает способностью окислять другие тела и легко поглощать SO_2 , образуя “(Напишите уравнение реакции.)
4. **“Plumbum peroxidatum** нерастворима в воде и кислотах. В азотной кислоте растворима при прибавлении азотистокислой соли.” (Напишите уравнение реакции.)
5. “При нагревании с крепкой серной кислотой выделяется, а с соляной кислотой развигается” (Напишите уравнения реакций.)
6. “Если нагревать марганцовый раствор, к которому прибавлено немного азотной кислоты, с **plumbum peroxidatum**, то жидкость окрашивается в яркий фиолетовый цвет, в следствие образования” (Напишите уравнение реакции.)

Задача 9-3.

При медленном нагревании смесей двух твердых, неокрашенных неорганических соединений до $400\text{ }^\circ\text{C}$ максимальная потеря массы составляет:

Содержание 1, %	20	40	60	80
Δm , %	77,82	55,65	35,92	17,96

1. Определите, какие вещества находились в смеси.
2. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании.
3. В XIX веке этот процесс использовался для получения индивидуального химического соединения. Какого? Какой из приведенных составов наиболее оптимально использовать для его получения? Чем может быть загрязнено получаемое вещество? Для чего оно используется?

Задача 9-4.

В 200 мл 1 М раствора азотной кислоты растворили 5,00 г белого вещества. При этом в образовавшемся растворе (1) температура повысилась на $1,26\text{ }^\circ\text{C}$. Из полученного раствора отобрали пробу 10 мл (аликвоту), добавили 10 мл 1 М раствора иодида калия и оттитровали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания (индикатор – крахмал). На титрование пробы было израсходовано 14,8 мл 0,2 М раствора. Вторую аликвоту, объемом 3 мл, оттитровали 0,02 М раствором KMnO_4 до появления устойчивой розовой окраски, На титрование пошло 8,9 мл.

К отобранной пробе раствора 1 (50 мл) добавили 0,1 г платиновой черни. После реакции (2) температура раствора повысилась на $5,15\text{ }^\circ\text{C}$.

1. Определите, какое вещество было использовано для получения раствора 1.

2. Напишите уравнение реакции и рассчитайте ее тепловой эффект (кДж).
3. Напишите уравнения реакций, которые использовались для анализа раствора **1**.
4. Напишите уравнение реакции (**2**) и рассчитайте ее тепловой эффект (кДж).
5. Рассчитайте минимальную концентрацию вещества, реагирующего в процессе **2**, в водном растворе, чтобы после протекания реакции образовались только газообразные продукты.

Примите, что плотности всех растворов равны 1 г/см^3 , теплоемкость растворов равна теплоемкости воды и составляет $4,18 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$, а теплота испарения воды составляет $2,445 \text{ кДж/г}$.

Задача 9-5.

Высшие карбонилы (соединения металлов с оксидом углерода (II) с максимальным соотношением карбонильных групп к металлу) являются удобным примером для иллюстрации 18-ти электронного правила Сиджвика.

1. Исходя из правила Сиджвика, определите состав высших карбониллов хрома, железа, никеля. Каково геометрическое строение их молекул (полиэдр)?
2. Каким может быть состав высшего карбонила марганца (технеция, рения)? Каково геометрическое строение этих соединений?
3. Предскажите состав и геометрическое строение высших карбониллов титана, меди.
4. Для ванадия высший карбонил имеет состав $\text{V}(\text{CO})_6$. Выполняется ли правило Сиджвика в этом случае?
5. Чаще всего синтез высших карбониллов проводят из безводных галогенидов металлов в апротонном донорном растворителе (обычно в эфирной среде: диэтиловый эфир – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, тетрагидрофуран (ТГФ) – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$). На первой стадии проводится восстановление галогенида металла в присутствии оксида углерода (II) с образованием ионных карбонильных частиц: катионов и анионов, заряд которых, как правило, не превышает ± 2 . Второй стадией синтеза является сопропорционирование ионных карбониллов с образованием нейтральных высших карбониллов. Предскажите, какие ионные частицы будут образовываться при получении карбонила марганца, исходя из хлорида марганца (II) в ТГФ при использовании в качестве восстановителя раствора натрия в ТГФ с добавкой нафталина (как акцептора электронов). Напишите уравнения реакций обеих стадий синтеза.

Предложите способ синтеза высшего карбонильного соединения, содержащего одновременно атомы марганца и рения. (Уравнение реакции).

Задача 9-6.

При исследовании поведения пучка атомов Ag (пример НСО) в магнитном поле С. Гоудсмит и Г. Уленбек открыли собственный магнитный момент электрона.

Благодаря этому, В. Паули в том же 1925 году сформулировал принцип запрета.

Историческая справка.

Назовем «нехарактерной» степенью окисления (НСО) элемента с зарядом ядра **Z**, в данном соединении - степень окисления, не совпадающую по четности с **Z**.

В известном руководстве по неорганическому синтезу под редакцией Брауэра описан следующий синтетический подход к получению галогенидов элемента **X**, в которых элемент **X** формально проявляет НСО:



Для трех галогенидов **I** (красно-коричневый), **II** (светло-желтый) и **III** (бесцветный), полученных из 100 мг **X** массы продуктов реакций, соответствующих схеме составили 321, 239 и 162 мг соответственно.

При внесении в дистиллированную воду каждого из полученных галогенидов (**I-III**) выпадал черный осадок, и образовывались растворы солей **IV**, **V** и **VI** соответственно.

1. Почему р-элементы сравнительно редко проявляют НСО в соединениях, не содержащих связей между одинаковыми атомами?
2. О каких галогенах идет речь в условии задачи? Ответ подтвердите расчетом.
3. Определите р-элемент **X** и вещества **IV-VI**. Сформулируйте принцип Паули.
4. Предложите возможное объяснение устойчивости соединений **I-III**, (в кристаллическом состоянии) с формально НСО для **X**.
5. Приведите 1-2 примера устойчивых при 25⁰С соединений, являющихся исключениями из п. 1, в которых степень окисления р-элемента, проявляющего НСО:
а) >0, б) <0.