

2.1.3. Задания 11 класса

Задача №11-1

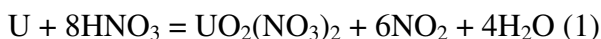
Продукт взаимодействия урана с азотной кислотой – нитрат уранила. Из водного раствора может кристаллизоваться безводный нитрат или его гидраты.

$$\rho = \frac{1.66 \cdot M \cdot z}{V}$$

, где ρ – плотность кристаллического вещества, г/см³; M – молярная масса вещества, г/моль; Z – число формульных единиц, содержащихся в одной элементарной ячейке; V – объем элементарной ячейки, Å³. Если формульную единицу записывать на 1 атом урана, то нахождение в ячейке 4 атомов указывает на $Z = 4$, тогда $M \approx 502$, что соответствует $A = UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

В координационную сферу иона уранила могут входить не только нитрат-ионы, но и молекулы воды. Уран в степени окисления +6 не имеет “собственных” валентных электронов, значит вклады могут давать только уранильные атомы кислорода и лиганды. Наиболее близкое к 18 значение реализуется в комплексе $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ ($3.9 \cdot 2 + 3.1 \cdot 2 + 1.9 \cdot 2 = 17.8$), тогда формула – $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$.

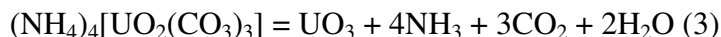
Добавление карбоната к нитрату может приводить к образованию карбонатных комплексов. Для $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ реализуется идеальная 18-электронная оболочка ($3.9 \cdot 2 + 3.4 \cdot 3 = 18$), тогда $B = (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$. На этот же состав указывает потеря массы.



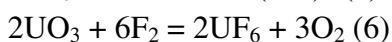
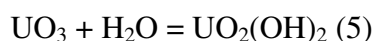
(допускается запись продукта в виде $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$)



(допускается запись нитрата в виде $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$)



(соответствует указанной потере массы)

**Разбалловка**

Определен состав кристаллов A	2 б.
Записана координационная формула вещества A	3 б.
Установлен состав кристаллов B .	2 б.
Записаны уравнения реакций (1) – (5)	6x0,5 б. = 3 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-2

Предположим, что металл Э – это марганец. Такой вывод можно сделать на основании следующих заключений:

- элемент проявляет различные степени окисления, причем максимальная степень окисления выше +4;
- соединения элемента в различных степенях окисления имеют малиновую и зеленую окраски.

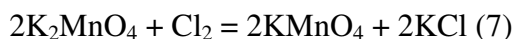
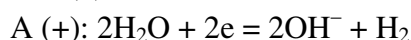
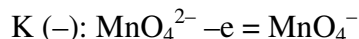
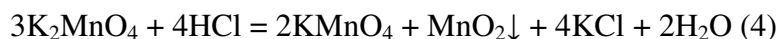
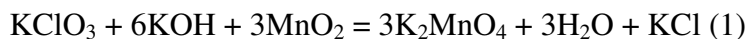
Так как **X** образуется при окислении диоксида марганца в щелочной среде, то вероятно это – манганат калия (K_2MnO_4), что подтверждается вычислением массовой доли марганца:

$$w(\text{Mn}) = \frac{55}{39 \cdot 2 + 55 + 16 \cdot 4} \cdot 100 = 27,92\%$$

Так как **Y** может быть получен при окислении **X** (электролиз или реакция с хлором), то это перманганат калия. Предположение подтверждается расчетом массовой доли марганца:

$$w(\text{Mn}) = \frac{55}{39 + 55 + 16 \cdot 4} \cdot 100 = 34,81\%$$

Запишем уравнения реакций:



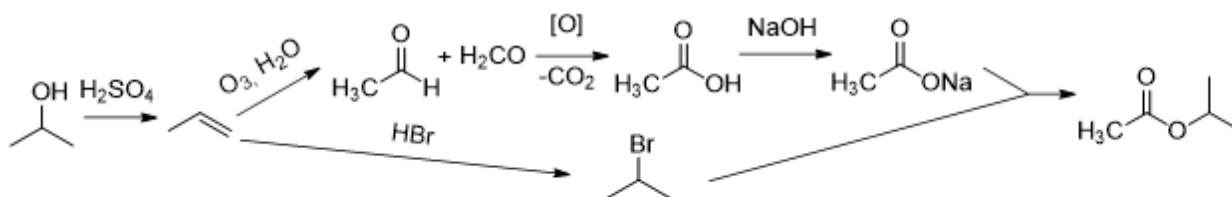
Перманганат калия (**Y**) используется в медицине и быту в качестве антисептического средства, основное применение в промышленности и лабораторной практике – окислитель в синтезе органических и неорганических веществ.

Разбалловка

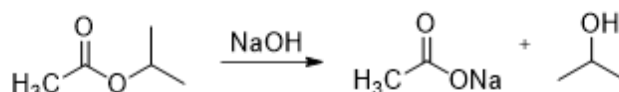
Определение веществ X , Y и элемента Э	3x0,5 б. = 1,5 б.
Написание уравнений (1)–(7)	7x1 б. = 7 б.
Написание процессов на электродах при электролизе X	0,5 б.
Написание применения перманганата калия	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-3

Вещество **B** – изопропанол, вещество **A** – изопропилацетат, газ тяжелее воздуха – углекислый газ.



Гидролиз натриевой щелочью изопропилацетата



1)

$$k_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)$$

$$k_2 = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2} \Rightarrow E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

$$E_a = 61357,3 \text{ Дж}$$

$$\ln \frac{0,003}{0,005} = \frac{61357,3(T_1 - 313)}{8,314 T_1 313}$$

$$T_1 = 306,4 \text{ К}$$

2)

$$t = \frac{1}{k([A]_0 - [B]_0)} \ln\left(\frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]}\right)$$

Изопропилацетат взят в недостатке, его концентрация после полураспада будет равна 0,025 моль/л; концентрация щелочи $0,2 - 0,025 = 0,175$ моль/л. Подставим данные в кинетическое уравнение, получим $t_{1/2} = 746,2$ мин.

$$pOH = -\lg 0,175 = 0,76$$

$$pH = 14 - 0,76$$

3) Добавление кислот, уменьшение температуры.

Разбалловка

Выяснена структура вещества А	16.
Написано уравнение щелочного гидролиза эфира.	16.
Выведена формула для энергии активации.	16.
Рассчитана энергия активации.	26.
Рассчитана температура.	26.
Рассчитан период полураспада.	16.
Рассчитан рН.	16.
Сделан вывод о смещении равновесия.	16.
ИТОГО	106.

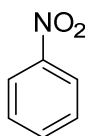
Задача №11-4

Определим вещество А по продуктам горения. Непоглощаемый газ, образующийся при сжигании органических соединений – азот, после охлаждения сконденсировалась вода, все остальное – углекислый газ. Из количеств веществ элементов в этих соединениях сможем посчитать простейшую формулу вещества А.

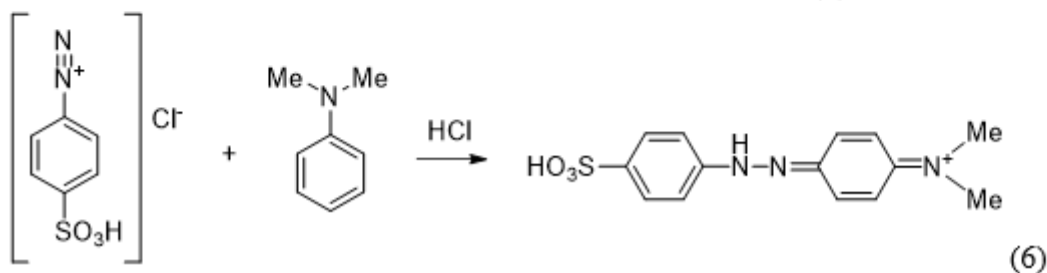
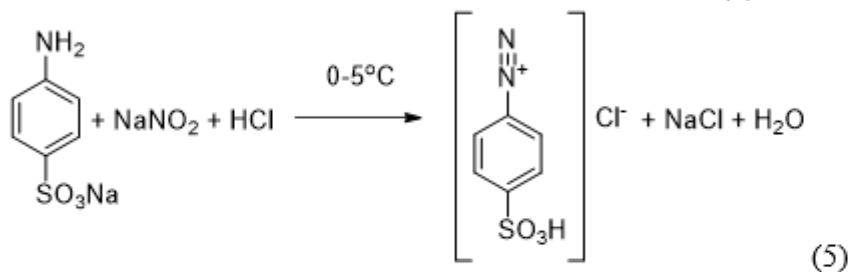
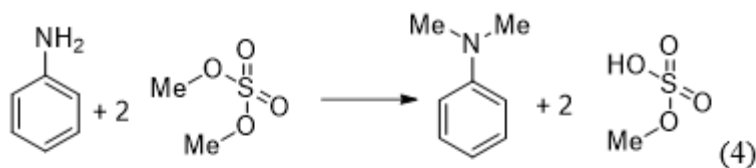
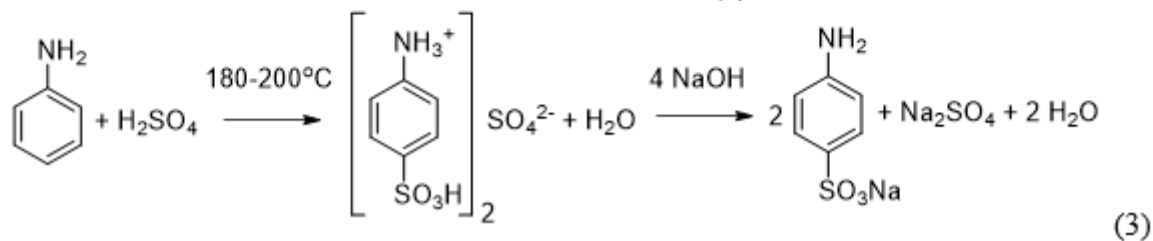
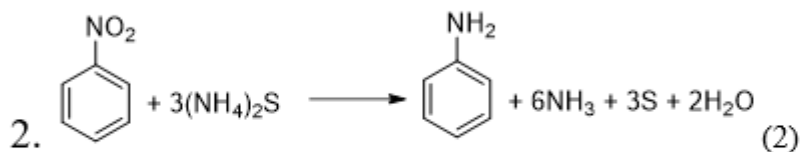
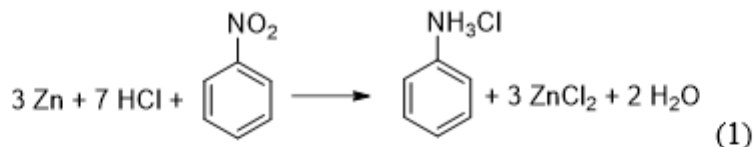
	Углерод	Водород	Азот
Масса/объем соединений после сжигания	10,56 г (CO ₂)	1,8 г (H ₂ O)	0,448 л (N ₂)
Количество в-ва продуктов	0,24 моль (CO ₂)	0,10 моль (H ₂ O)	0,02 моль (N ₂)
Количество в-ва элементов	0,24 моль (C)	0,20 моль (H)	0,04 моль (N)
Соотношение	6	5	1

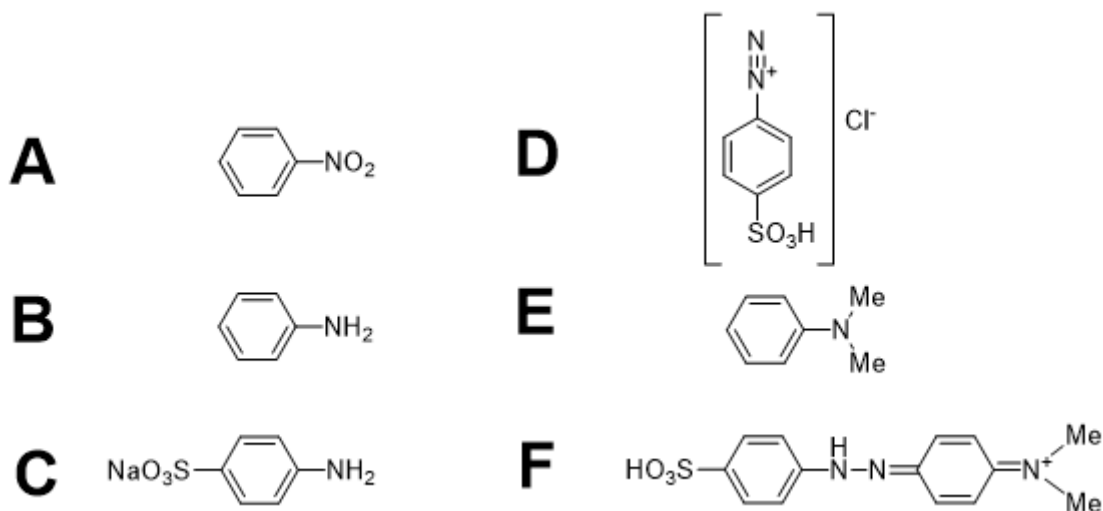
Предварительный простейший состав описывается формулой C₆H₅N. Теперь необходимо понять, есть ли ещё какие-то элементы в составе, или найден простейший состав вещества. Просуммируем вычисленные массы элементов и сравним с массой исходной пробы. $m = \sum(n_{\text{элемента}} \cdot M_{\text{элемента}}) = n_C \cdot M_C + n_H \cdot M_H + n_N \cdot M_N = 0,24 \cdot 12 + 0,20 \cdot 1 + 0,04 \cdot 14 = 3,64$ г. Масса элементов меньше массы исходной навески, следовательно, оставшиеся 1,28 г приходятся на кислород, $n_O = m_O / M_O = 1,28 / 16 = 0,08$ моль, значит полный простейший

состав описывается формулой $C_6H_5O_2N$. Судя по составу и отсутствию реакции с щелочью искомое соединение – нитробензол.



1. Условиями для проведения реакции могут выступить стружки железа или цинка в соляной кислоте, при взаимодействии которых выделяется водород.





Вещество F – метиловый оранжевый.

Разбалловка

Определение брутто-формулы вещества А и изображение его структурной формулы	2x1 б. = 2 б.
Предложение условий для реакции восстановления вещества А в В, написание уравнения реакции	2x1 б. = 2 б.
Изображение структур веществ В–F	5x1 б. = 5 б.
Написание тривиального названия вещества F	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-5

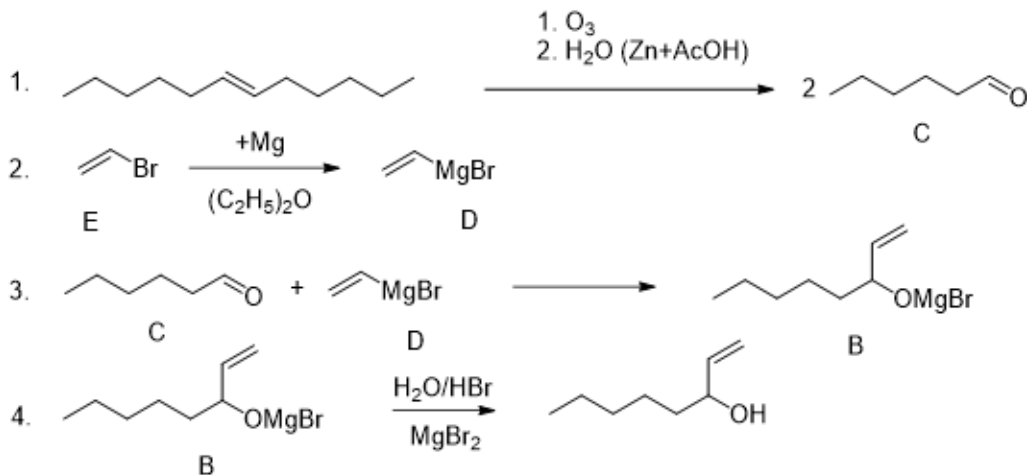
Соединение А содержит гидрокси-группу/группы, где $\omega(\text{O})=12,5\%$, а значит:

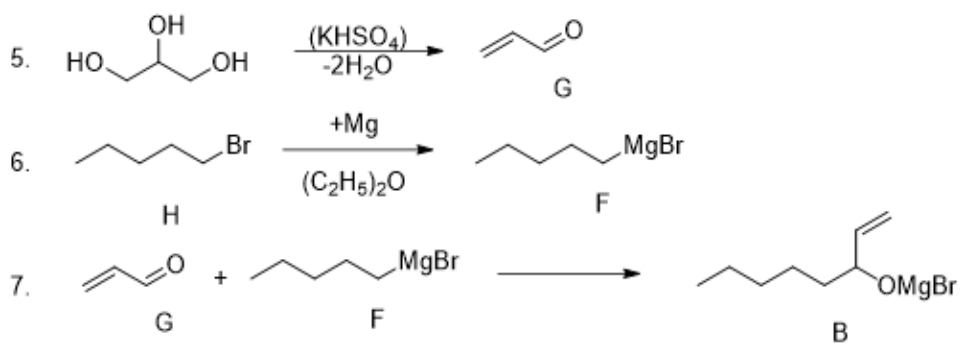
Молярная масса вещества А зависит от количества кислорода и выражается формулой: $M(\text{A}) = M(\text{O}) \cdot x(\text{O}) / \omega(\text{O}) = 16x / 0.125 = 128x$ г/моль

Соединения Е и Н содержат бром, где $\omega(\text{Br})_{\text{E}}=74.71\%$ и $\omega(\text{Br})_{\text{H}}=52.9\%$, а значит:

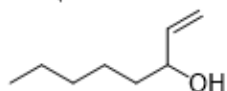
Молярная масса вещества Е зависит от количества брома и выражается формулой: $M(\text{E}) = M(\text{Br}) \cdot x(\text{Br}) / \omega(\text{Br})_{\text{E}} = 80x / 0.7471 = 107x$ г/моль.

Молярная масса вещества Н зависит от количества брома и выражается формулой: $M(\text{H}) = M(\text{Br}) \cdot x(\text{Br}) / \omega(\text{Br})_{\text{H}} = 80x / 0.529 = 151x$ г/моль





Вещество А – окт-3-ен-1-ол



Разбалловка

Написание реакций (1) – (7)	7x1=76.
Окт-1-ен-3-ол	26.
Структура вещества А	16.
ИТОГО	106.