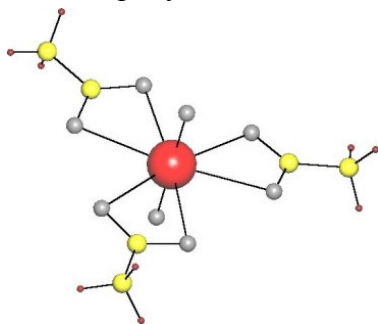


1.1.3. Задания 11 класса

Задача №11-1

Для урана ($U 5f^3d^1s^2$) наиболее характерна степень окисления +6, основной формой существования которой является практически линейный катион уранила UO_2^{2+} , проявляющий свойства сильного комплексообразователя. Донорные атомы лигандов в комплексах уранила располагаются в плоскости, перпендикулярной линейной уранильной группировке (экваториальная плоскость). Обычно в экваториальной плоскости находятся 5 или 6 донорных атомов лигандов. В качестве примера на рисунке показан триацетатный комплекс уранила. Строение комплексов уранила часто хорошо описывается с точки зрения правила 18 электронов, в соответствии с которым, наиболее устойчивы комплексы, содержащие 18 электронов в валентной оболочке центрального атома-

комплексообразователя. Указанное правило позволяет предсказать состав многих комплексов. Например, зная, что лиганд CO является донором 2 электронов, можно утверждать, что устойчивый карбонил никеля должен иметь состав $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (на орбиталях атома никеля имеется 10 электронов ($4s^2 3d^8$), тогда для формирования 18-электронной оболочки необходимо присоединить 4 лиганда CO, предоставляющих 8 электронов). Установлено, что в соединениях уранила средняя электронодонорная способность одного атома кислорода иона уранила составляет 3.9, кислорода молекул воды – 1.9, а одного нитрат- и карбонат-иона (при бидентатно-циклическом типе координации (как и у ацетат-иона на рисунке)) – 3.1 и 3.4 соответственно.



Растворение металлического урана в концентрированной азотной кислоте приводит к образованию желтого раствора (*реакция 1*), из которого при испарении выделяются желто-зеленые кристаллы вещества **A**, рентгенографическое исследование которого показало, что объем элементарной ячейки, в которой содержится 4 атома урана, равен 1215.94 \AA^3 , а плотность кристаллов составила 2.7429 г/см^3 . Добавление к водному раствору **A** карбоната аммония сопровождается образованием устойчивого комплекса **B** (*реакция 2*). При нагревании кристаллов **B** до 300°C происходит термическое разложение с потерей 45.21% массы (*реакция 3*). Твердый продукт разложения легко растворяется в соляной кислоте (*реакция 4*), взаимодействует с водой при кипячении (*реакция 5*), а его фторирование (*реакция 6*) приводит к получению крайне токсичного соединения, широко использующегося в процессе обогащения урана для производства топлива для ядерных реакторов.

1. Определите состав кристаллов **A**.
2. Воспользовавшись правилом 18 электронов, запишите координационную формулу вещества **A**, выделив координационную сферу и указав внешнесферные лиганды.
3. Воспользовавшись правилом 18 электронов, установите наиболее вероятный состав кристаллов **B**.
4. Запишите уравнения реакций 1–6.

Задача №11-2

Вещество **X** – сырье для получения промышленно значимого соединения **Y**, образованных переходным металлом **Э**. В литературе можно найти следующий способ его получения:

В фарфоровый тигель поместите 1 г хлората калия, прибавьте около 2 г гидроксида калия и нагрейте до получения расплава. В расплав осторожно внесите небольшими порциями 1 г диоксида Э перемешайте палочкой и нагревайте 5 мин (реакция 1). После охлаждения расплава обработайте его в тигле 10 % раствором гидроксида калия и выдерживают в эксикаторе над концентрированной серной кислотой до образования темно-зеленых, почти черных кристаллов X, которые отделите фильтрованием.

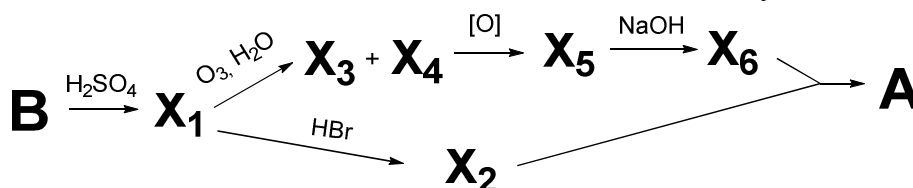
Полученный продукт следует хранить в плотно закрытой склянке заполненной азотом или аргоном. Нагревание кристаллов выше 600°C приводит к их разложению с выделением кислорода (*реакция 2*). В водных растворах **X** неустойчиво и разлагается при стоянии (*реакция 3*) или добавлении неорганических кислот, например, хлороводородной (*реакция 4*), с образованием темно-коричневого осадка и малиновой окраски раствора.

В промышленности **Y** получают электролизом концентрированного водного раствора **X** (реакция 5), однако можно разлагать **X** пропусканием через раствор углекислого газа (реакция 6) или хлора (реакция 7), что может быть использовано в лабораторной практике.

1. Определите вещества **X**, **Y** и элемент **Э**, зная, что массовая доля **Э** в **X** и **Y** равна 27,92 и 34,81 % соответственно.
2. Напишите все уравнения реакций 1-7. Напишите реакции, которые протекают на электродах при электролизе водного раствора **X**.
3. Какое применение находит **Y** в промышленности и быту?

Задача №11-3

Реакция омыления вещества **A** раствором гидроксида натрия является реакцией второго порядка. Вещество **A** можно получить из соединения **B**, которое применяется в качестве заменителя этанола в медицине (благодаря своим высоким антисептическим свойствам), а также в качестве компонента стеклоомывающих жидкостей, по следующей схеме:



1. Определите вещество **A**, если известно, что при озонолизе вещества **X**₁ образуется два продукта, а при дальнейшем окислении смеси выделяется газ тяжелее воздуха. При 20 °С константа скорости гидролиза вещества **A** равна 0,001 мин⁻¹, а при 40 °С – 0,005 мин⁻¹.
2. Определите энергию активации реакции. При какой температуре константа скорости реакции будет равна 0,003 мин⁻¹?
3. Определите период полураспада вещества **A**, если его начальная концентрация равна 0,05 моль/л, а гидроксида натрия 0,2 моль/л, $T = 40$ °С. Какое значение водородного показателя будет в растворе в этот момент?
4. Как можно замедлить скорость реакции и сместить равновесие в сторону реагентов?

Справочные данные:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

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

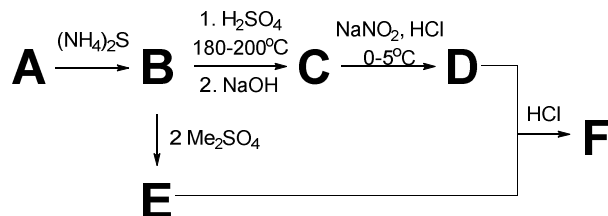
где k – константа скорости химической реакции, мин⁻¹; E_a – энергия активации, Дж; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); T – температура процесса, К; $[X]$, $[X]_0$ – равновесная концентрация вещества **X** и ее начальное значение соответственно, моль/л.

Задача №11-4

Смесь газов, полученных после полного сгорания 4,92 г органического вещества **A**, охладили, после этого масса газовой фазы уменьшилась на 1,8 г, оставшиеся газы пропустили через избыток раствора едкого натра, масса раствора увеличилась на 10,56 г. Объем непоглощенного газа составил 0,448 л (при н.у.). Также известно, что вещество **A** не реагирует с щелочью.

1. Установите брутто-формулу вещества **A**, изобразите его структурную формулу.

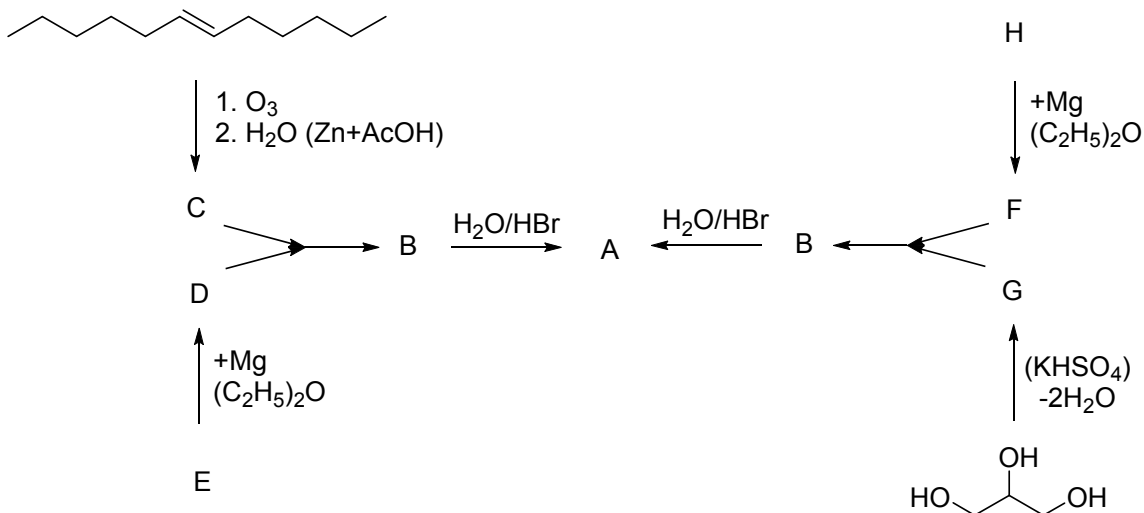
Из вещества **A** с помощью нескольких реакций можно получить соединение **F**, которое проявляет кислотно-основные индикаторные свойства в водных растворах. Схема получения соединения **F** представлена ниже. В кислой среде оно окрашивает растворы в красный цвет, в нейтральной в оранжевый, в основной в желтый соответственно. Реакция получения вещества **B** была открыта в 1842 году Н. Н. Зининым, который впервые восстановил вещество **A** действием сульфида аммония.



- Предложите ещё хотя бы одни условия для проведения реакции восстановления вещества **A** в вещество **B**. Напишите уравнение реакции восстановления в предложенных вами условиях.
- Напишите схемы реакций, представленных в плане получения вещества **F**. Изобразите структуры веществ **A–F**. Напишите тривиальное название вещества **F**. *Me* – обозначение метильной группы.

Задача №11-5

Большинство из нас хотя бы раз использовали средства, способные отпугивать насекомых, например, комаров. Однако существуют вещества, способные наоборот привлекать их. Такие вещества выделяются растениями, грибами и кожей человека. Насекомые могут почувствовать даже следовые количества этих веществ. Одним из таких веществ является соединение **A**, представляющее собой спирт ($\omega(\text{O})=12,5\%$). Ниже представлены два способа получения этого вещества. Известно, что вещества **E** и **H** представляют собой бромпроизводные: $\omega(\text{Br})_{\text{E}}=74,71\%$ и $\omega(\text{Br})_{\text{H}}=52,9\%$.



- Напишите схемы реакций получения вещества **A**.
- Назовите соединение **A** по IUPAC.