

### 2.2.3. Задания 11 класса

#### Задача №11-1

Единственный разумный состав комплекса, с учетом комментария а) –  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ .

$\rho = \frac{1.66 \cdot M \cdot z}{V}$ , где  $\rho$  – плотность кристаллического вещества, г/см<sup>3</sup>;  $M$  – молярная масса вещества, г/моль;  $Z$  – число формульных единиц, содержащихся в одной элементарной ячейке;  $V$  – объем элементарной ячейки, Å<sup>3</sup>. Отсюда,  $M \approx 341$ , что соответствует формуле  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ .

Уран:  $12 \cdot 1/4 + 6 \cdot 1/2 = 6$ . Кислород:  $24 \cdot 1/2 + 4 \cdot 1/4 + 3 = 16$ . Простейшая формула –  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

- $2\text{CuUO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3 + 2\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] + 6\text{NaOH}$
- $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] + 6\text{HCl} = \text{UO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Na}_2\text{CO}_3$
- $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 6\text{HCl} = 2\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 = 2\text{UO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $6\text{UO}_3 = 2\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2$
- $\text{U}_3\text{O}_8 + 8\text{Ca} = 3\text{U} + 8\text{CaO}$

### Разбалловка

Установление формул $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ и $\text{U}_3\text{O}_8$ с расчетами	$2 \times 1 = 2$ б.
Уравнения реакций 1–8	$8 \times 1 = 8$ б.
ИТОГО	10 б.

### Задача №11-2

1. Площадь правильного шестиугольника со стороной  $a$ :

$S = 3\sqrt{3}a^2/2$ , тогда объем элементарной ячейки:

$$V = 3\sqrt{3}a^2 \times c/2 = 3\sqrt{3}(2.951 \cdot 10^{-8})^2 \times (4.694 \cdot 10^{-8})/2 = 1.062 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

Молярная масса металла будет равна:

$M = \rho \times V \times N_A / Z$ , где  $Z$  – число атомов в элементарной ячейки (для гексагональной ячейки  $Z = 6$ )

$M(X) = 4.51 \times 1.062 \cdot 10^{-22} \times 6.02 \cdot 10^{23} / 6 \approx 48$  г/моль, что соответствует титану (Ti)

2. При нагревании титана на воздухе может образоваться оксид  $\text{TiO}_2$  и нитрид  $\text{TiN}$ , их молярные массы отличаются в  $80 / 62 = 1.29$  раз, что соответствует условию. Исходя из схемы превращений, А -  $\text{TiO}_2$ , Б –  $\text{TiN}$ .

Поскольку в формульной единице вещества В содержится 5 атомов титана, можно предположить, что  $n(\text{B}) = 0.2n(\text{A}) = 0.2 \times 31/62 = 0.1$  моль.

$M(\text{B}) = \frac{30,8}{0,1} = 308$  г/моль, что соответствует формуле  $\text{Ti}_5\text{N}_4\text{C}$ .

При хлорировании нитрида титана, как и при восстановительном хлорировании оксида и солей титана, должен образоваться тетрахлорид  $\text{TiCl}_4$ .

Если в формульной единице минерала Д содержится один атом титана, то

$$M(\text{D}) = M(\text{TiCl}_4) \times 38/47.5 = 190 \times 38/47.5 = 152 \text{ г/моль.}$$

Из распространенных минералов титана этой молярной массе соответствует  $\text{FeTiO}_3$ .

При полном гидролизе  $\text{TiCl}_4$  образуется гидроксид переменного состава  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (титановая кислота), который при растворении в  $\text{HF}$  образует  $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$

Вещество Л, вероятно, представляет собой перококомплекс титана. Если Л содержит один атом титана, то молярная масса вещества:

$$M(\text{L}) = \frac{48}{0,2096} = 229 \text{ г/моль} - \text{это соответствует } (\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_5(\text{O}_2)]$$

Вещества Ж, З, Е – соли, содержащие катион  $\text{Ti}^{4+}$  (устойчивы только в безводных средах).

Таким образом,

**Х – Ti, А –  $\text{TiO}_2$ , Б –  $\text{TiN}$ , В –  $\text{Ti}_5\text{N}_4\text{C}$ , Г –  $\text{TiCl}_4$ , Д –  $\text{FeTiO}_3$**

**Е –  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , Ж –  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ , З –  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$ , И –  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

**К –  $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$ , Л –  $(\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_5(\text{O}_2)]$**

3. При фотометрическом определении титана используется метод добавок, в этом случае

$$\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}} \quad C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$

Концентрация стандарта (добавки):

$$C_{ст} = 0.5 / 50 = 0.01 \text{ мг/мл}$$

Концентрация титана в исследуемом образце:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{x+ст} - A_x} = \frac{0.01 \cdot 0.25}{0.65 - 0.25} = 6.25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}$$

Масса титана во взятой навеске:

$$m(\text{Ti}) = 6.25 \cdot 10^{-3} \times 50 \times 100 / 25 = 1.25 \text{ мг} = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

Массовая доля титана в сплаве:

$$\omega(\text{Ti}) = 1.25 \cdot 10^{-3} / 0.25 = 0.005 = \mathbf{0.5\%}$$

### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Определение титана с расчетом по кристаллографическим данным	1.5 б.
формулы веществ <b>А – Л</b>	11×0.5 = 5.5 б.
Расчет массовой доли титана в сплаве	3 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача №11-3

1. Образование желтых осадков при действии молибдата аммония – качественная реакция на фосфаты и арсенаты. При этом образуются гетерополисоединения состава  $(\text{NH}_4)_3[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , где X – фосфор или мышьяк. Молярная масса вещества  $\text{X}_3$  равна:

$$M(\text{X}_3) = 12 \times 96 / 0.5997 = 1921 \text{ г/моль, откуда } M(\text{X}) = 75 \text{ г/моль – это мышьяк.}$$

Следовательно, вещество  $\text{X}_2$  – мышьяковая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

По описанию для вещества  $\text{Y}_2$  подходит ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , тогда в 196 г ее 10% раствора содержится:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 19.6 / 98 = 0.2 \text{ моль.}$$

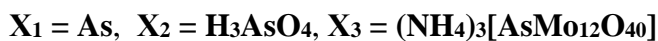
При добавлении 16 г NaOH (0.4 моль) к 0.2 моль  $\text{H}_3\text{PO}_4$  образуется гидроортофосфат, который выпадает в осадок в виде кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Потеря 60.34% массы при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  должна соответствовать отщеплению кристаллизационной воды, поэтому составим уравнение:

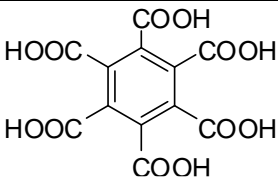
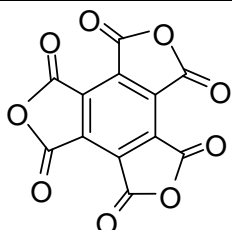

$$18n / (142 + 18n) = 0.6034, \text{ откуда } n = 12.$$

При дальнейшем нагревании  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  до  $250^\circ\text{C}$  образуется пиррофосфат  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

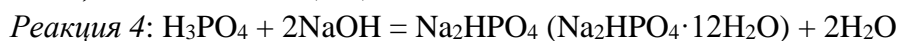
Шестиосновная кислота параллельно с газом может быть получена при растворении в концентрированной азотной кислоте углерода – при этом образуется меллитовая кислота  $\text{C}_6(\text{COOH})_6$  ( $\text{Z}_3$ ) и углекислый газ ( $\text{Z}_2$ ). Дегидратация меллитовой кислоты при  $100^\circ\text{C}$  приводит к образованию меллитового ангидрида с брутто-формулой  $\text{C}_{12}\text{O}_9$  ( $\text{Z}_4$ ,  $\omega(\text{C}) = \omega(\text{O})$ ). При прокаливании меллитовой кислоты в присутствии избытка гидроксида натрия образуется бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{Z}_5$ ).

Таким образом,

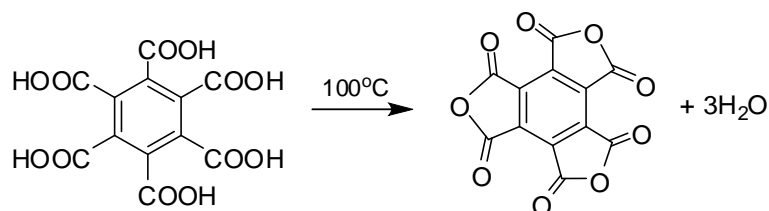


$Z_1=C,$	$Z_2=CO_2,$	$Z_3=$ 	$Z_4=$ 	$Z_5=$ 
----------	-------------	--	---	--

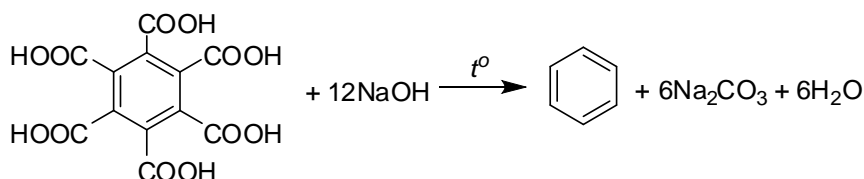
2. Уравнения реакций:



Реакция 5:



Реакция 6:



3. Рассчитаем молярную концентрацию фосфорной кислоты в 196 г 10% раствора:

$$n(H_3PO_4) = 19.6 / 98 = 0.2 \text{ моль}, V(p-pa) = 0.196 \text{ л}$$

$$C(H_3PO_4) = 0.2 / 0.196 \approx 1 \text{ моль/л}$$

Поскольку значения  $K_2$  и  $K_3$  малы, диссоциацией по второй и третьей ступеням можно пренебречь. Тогда

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \times C} = (7.1 \cdot 10^{-3} \times 1)^{1/2} = 0.0843 \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg(0.0843) = \mathbf{1.074}$$



в растворе содержится только  $Na_2HPO_4$  (0.2 моль).

Данная соль является амфолитом, концентрацию ионов  $H^+$  в ее растворе можно рассчитать по формуле:

$$[H^+] = \sqrt{K_2 \times K_3} = (6.2 \cdot 10^{-8} \times 5 \cdot 10^{-13})^{1/2} = 1.76 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg(1.76 \cdot 10^{-10}) = \mathbf{9.75}$$

#### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Формулы веществ (для $Z_3 - Z_5$ оцениваются только структурные формулы)	$12 \times 0.5 = 6$ б
Уравнения реакций 1–6	$6 \times 0.5 = 3$ б
pH раствора фосфорной кислоты	0.5 б
pH раствора после добавления NaOH	0.5 б
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача №11-4

1. Желто-зеленый газ **Б**, выделившийся на аноде в *реакции 4* – это **хлор**, значит, порошок **№2** – это хлорид.

Поскольку этот порошок дает белый осадок с веществом **№1**, то, вероятно, вещество **№1** является солью серебра и темно-серый осадок **Х** – оксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $M = 232$  г/моль).

Металл **А**, выделившийся на катоде – это **серебро**.

$$n(\text{соли } 1) = n(\text{Ag}) = 1.906 / 108 = 0.01765 \text{ моль}$$

$$M(\text{соли } 1) = 3 / 0.01765 = 170 \text{ г/моль}$$

$M(\text{аниона } 1) = 170 - 108 = 62$  г/моль – это нитрат, следовательно, порошок **№1** – это **нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$**

Молярная масса оксида **У** отличается от **Х** в 1.069, значит, она равна 217 или 248 г/моль. Значению 217 г/моль соответствует оксид ртути  **$\text{HgO}$** , что согласуется с желтым цветом осадка

**У**. Металл **В** – это **ртуть  $\text{Hg}$** .

$$n(\text{соли } 4) = n(\text{Hg}) = 1.89 / 201 = 0.0094 \text{ моль}$$

$$M(\text{соли } 4) = 3 / 0.0094 = 319 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{аниона } 4) = 319 - 201 = 118 \text{ г/моль}$$

Двухвалентного аниона с такой молярной массой нет, для одновалентного аниона  $M(\text{аниона } 2) = 118 / 2 = 59$  г/моль – это ацетат, следовательно, порошок **№4** – это **ацетат ртути  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$**

Порошок **№3** – это сульфид, поскольку при его обработке соляной кислотой выделяется **сероводород** – газ **Г**, а при электролизе на аноде выделяется твердое вещество – сера.

Поскольку порошки **№2** и **№3** окрашивают пламя в желтый цвет, то это соли натрия. Следовательно, **№2** – хлорид натрия  $\text{NaCl}$ , **№3** – сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Таким образом,

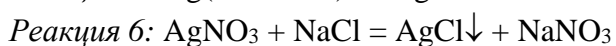
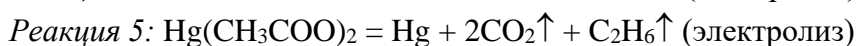
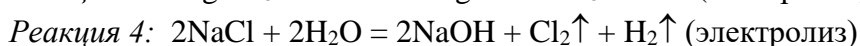
**А** –  $\text{Ag}$     **Б** –  $\text{Cl}_2$     **В** –  $\text{Hg}$     **Г** –  $\text{H}_2\text{S}$

**№1** –  $\text{AgNO}_3$     **№2** –  $\text{NaCl}$

**№3** –  $\text{Na}_2\text{S}$     **№4** –  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

**Х** –  $\text{Ag}_2\text{O}$     **У** –  $\text{HgO}$

2. Уравнения реакций:



3. Рассмотрим *реакцию 4*:

$$n(\text{NaCl}) = 3 / 58.5 = 0.0513 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cl}_2) = 0.5n(\text{NaCl}) = 0.02565 \text{ моль}$$

$$V(\text{Cl}_2) = 0.02565 \times 22.4 = \mathbf{0.575 \text{ л}}$$

ассмотрим *реакцию 5*:

$$n(\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 3 / 319 = 0.0094 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = n(\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0.0094 \text{ моль}$$

$$n(\text{CO}_2) = 2n(\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0.0188 \text{ моль}$$

$$V(C_2H_6) = 0.0094 \times 22.4 = 0.21 \text{ л}$$

$$V(CO_2) = 0.0188 \times 22.4 = 0.42 \text{ л}$$

### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Химические формулы веществ №1–№4, А–Г, X, Y	10×0.5 = 5 б
Уравнения реакций 1–7	7×0.5 = 3.5 б
объем Cl <sub>2</sub>	0.5 б
объем C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.5 б
объем CO <sub>2</sub>	0.5 б
ИТОГО	10 б.

### Задача №11-5

1. Исходя из схемы превращений, вещество Б – это карбид металла  $MC_n$ , его молярная масса:

$$M(B) = 12n / 0.375 = 32n \text{ г/моль, откуда } M(M) = 20n \text{ г/моль}$$

При  $n = 2$  получим  $M(M) = 40 \text{ г/моль}$  – это кальций.

Следовательно, исходное вещество – карбид кальция  $CaC_2$ . Гидролиз карбида кальция – лабораторный способ получения ацетилена, который при нагревании с активированным углем тримеризуется, образуя бензол. Последующее хлорирование бензола приводит к хлорбензолу, в котором атом хлора замещается на гидроксильную группу при нагревании, приводя к фенолу. OH-группа в феноле ориентирует последующее замещение в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца, при этом образуется смесь орто- и пара-изомеров. Однако, только в пара-изомере присутствует два типа ароматических протонов (и, соответственно, два сигнала в спектре ЯМР <sup>1</sup>H). На следующей стадии происходит восстановление нитрогруппы до аминогруппы, образуется *p*-аминофенол. На завершающей стадии ацилирование *p*-аминофенола приведет к целевому продукту – парацетамолу X (его молярная масса равна 151 г/моль, что согласуется с данными масс-спектра).

Таким образом,

**А – CaO**

**Б – CaC<sub>2</sub>**

**В – ацетилен C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

**Г – бензол**

**Д – хлорбензол**



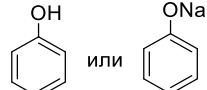
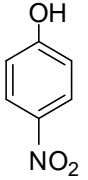
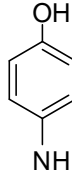
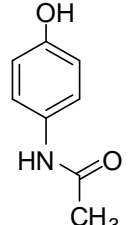
**Е – фенол**

**Ж – *p*-нитрофенол**

**З – *p*-аминофенол**

**Х – парацетамол**

Структурные формулы органических веществ:

<b>Г</b> 	<b>Д</b> 	<b>Е</b> 
<b>Ж</b> 	<b>З</b> 	<b>Х</b> 

2. Замещение хлора в хлорбензоле на гидрокси-группу происходит по механизму «отщепление-присоединение» (ариновый механизм, нуклеофильное замещение для неактивированных аренов). Реализация стандартных механизмов моно- и бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N1$  и  $S_N2$ ) сильно затруднена, поскольку атака «с тыла» невозможна по стерическим причинам (мешает бензольное кольцо), а фенильный катион очень неустойчив. Реализация аринового механизма предполагает образование в качестве промежуточного продукта неустойчивого дегидробензола, поэтому данные реакции идут очень плохо.

3. Поскольку гидролиз парацетамола протекает в разбавленном водном растворе, то, наиболее вероятно, что реакция будет иметь первый порядок по X и не будет зависеть от концентрации воды, которая находится в большом избытке («реакция псевдопервого порядка»). Для проверки предположения о первом порядке реакции рассчитаем значение константы скорости для различных пар C – τ, используя кинетическое уравнение первого порядка:

$$k = \frac{\ln\left(\frac{0.701}{0.617}\right)}{200} \approx \frac{\ln\left(\frac{0.701}{0.584}\right)}{280} \approx \frac{\ln\left(\frac{0.617}{0.529}\right)}{245} \approx \frac{\ln\left(\frac{0.584}{0.470}\right)}{340} \approx 6.4 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$$

Примерное равенство для констант при различных значениях пар C – τ подтверждает, что реакция имеет **первый порядок по X**.

Период полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 0.693 / (6.4 \cdot 10^{-4}) \approx 1083 \text{ мин}$$

4. В соответствии с уравнением Аррениуса, отношение констант скоростей при двух температурах можно рассчитать из соотношения:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \left( e^{\frac{E T_2 - E T_1}{R \cdot T_1 \cdot T_2}} \right) = \frac{E(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Учитывая, что  $T_1 = 273 + 50 = 323\text{K}$ , а  $T_2 = 273 + 80 = 353\text{K}$ , получим:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{80000}{8.314} \left( \frac{1}{323} - \frac{1}{353} \right) = 2.53$$

Тогда,  $k_2/k_1 = 12.576$ ,  $k_2(80^\circ\text{C}) = 12.576 \times 6.4 \cdot 10^{-4} = 8.05 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$

#### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Формулы веществ (для Г – З и X оцениваются только структурные формулы)	9×0.5 = 4.5 б
Тип механизма замещения	0,5 б
Объяснение трудности протекания реакции	1 б
<i>Принимаются иные адекватные способы объяснения протекания реакции</i>	
Порядок реакции гидролиза	1 б
Значение константы скорости при 50°C	1 б
Период полупревращения при 50°C	1 б
Значение константы скорости при 80°C	1 б
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>