

1.2.3. Задания 11 класса

Задача №11-1

Металлический уран можно получить из природного минерала $\text{CuUO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по следующей схеме. Минерал обрабатывают раствором соды (*реакция 1*) и отфильтровывают образовавшийся осадок. К раствору, содержащему комплекс уранила (уранил – катион UO_2^{2+} , добавляют соляную кислоту (*реакция 2*) или (альтернативный путь) гидроксид натрия (*реакция 3*). Осадок, образующийся в результате протекания реакции 3, обрабатывают соляной кислотой (*реакция 4*), при этом уран переходит в состав соединения, образующегося и при реакции 2. К растворам, полученным при реакциях 2 или 4, добавляют водный раствор аммиака, что приводит к образованию осадка (*реакция 5*), который, после фильтрования и высушивания, подвергают термическому разложению, которое протекает в две стадии (*реакции 6 и 7*). На последнем этапе проводят восстановление оксида металлическим кальцием в инертной атмосфере (*реакция 8*).

1. *Напишите уравнения упомянутых реакций, учитывая следующие данные:*

а) *комплекс, образующийся в результате реакции 1, содержит одноядерные островные уранилсодержащие группировки с координационным числом урана 8;*

б) *все реакции, кроме 7 и 8, протекают без изменения степени окисления урана;*

в) *осадки, образующиеся в реакциях 3 и 5, не содержат катион уранила, а соотношение “катион: U” в них равно 1:1;*

г) уранилсодержащий продукт реакций 2 и 4 имеет плотность $5,395 \text{ г/см}^3$ и содержит 4 формульные единицы в элементарной ячейке объемом $419,79 \text{ \AA}^3$;

д) в структуре оксида, являющегося продуктом реакции 7, 12 атомов урана находятся на ребрах элементарной ячейки, а 6 располагаются на ее гранях; 24 атома кислорода лежат на гранях, 4 – на ребрах, а 3 – внутри ячейки.

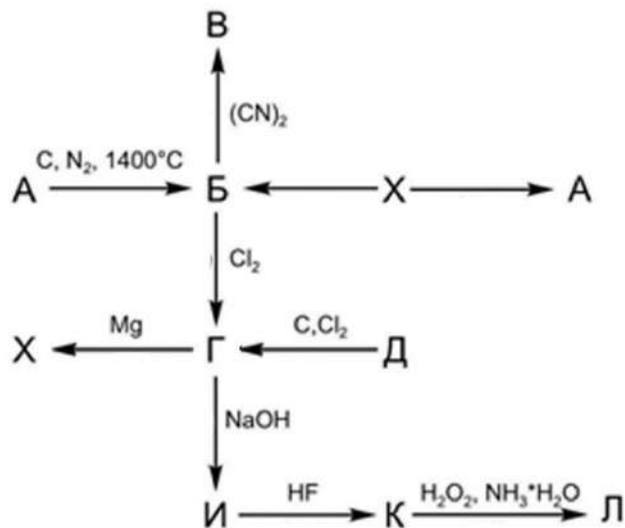
2. Состав продукта реакций 2 и 4 подтвердите расчетом.

3. Простейшую формулу оксида (продукта реакции 7) подтвердите расчетом.

Задача №11-2

Металл **X** является легким и устойчивым к коррозии. Он широко используется при создании современных сплавов, придавая им свои ценные качества. При нагревании **X** реагирует с основными компонентами воздуха с образованием двух соединений **A** и **B**, молярные массы которых различаются в 1,29 раза. Соединение **B** – одно из самых прочных химических соединений, его можно получить также восстановлением **A** углеродом в атмосфере азота. Нанесение вещества **B** на поверхность позволяет сделать ее твердой и износоустойчивой, а также придает красивый золотистый цвет. **B** реагирует с дицианом, при этом из 31,0 г **B** можно получить 30,8 г соединения **B** (содержит 5 атомов **X** в формульной единице), а также с хлором с получением вещества **Г**. Соединение **Г** в промышленности получают в процессе восстановительного хлорирования при обработке минерала **Д**, при этом из 38,0 г **Д** образуется 47,5 г **Г**. Взаимодействием **Г** с магнием получают **X**. Вещество **Г** используют как катализатор для полимеризации алкенов, что вызвало настоящий прорыв в производстве полимеров регулярного строения. При взаимодействии **Г** с SO_3 , N_2O_5 , Cl_2O_6 в безводных средах получают соответственно соединения **Е**, **Ж**, **З**.

При реакции **Г** со щелочью выпадает осадок **И** переменного состава. Вещество **И** называют кислотой, но с щелочами оно практически не реагирует, зато растворяется в плавиковой кислоте с образованием вещества **К**. Если к раствору **К** добавить перекись водорода и нейтрализовать избыток плавиковой кислоты с помощью раствора аммиака, то при $\text{pH} = 6$ почти количественно выпадает диамагнитное вещество **Л** ($\omega(\text{X}) = 20,96 \%$) ярко-желтого цвета. Некоторые описанные превращения отражены на схеме справа.



1. Металл **X** имеет гексагональную упаковку кристаллической решетки, параметры его элементарной ячейки: $a = 0,2951 \text{ нм}$, $c = 0,4694 \text{ нм}$. Плотность **X** равна $4,51 \text{ г/см}^3$. Определите металл **X**, используя приведенные кристаллографические данные. Учтите, что гексагональная элементарная ячейка представляет собой призму с высотой c , в основании которой лежит правильный шестиугольник со стороной a .

2. Определите формулы веществ **A** – **Л**. Приведите расчетом соединения **B**, **Д**, **Л**.

3. В лаборатории анализировали навеску сплава, содержащего **X**, методом спектрофотометрии. После растворения в кислоте $0,25 \text{ г}$ сплава, раствор разбавили до 100

мл. В три колбы вместимостью 50 мл поместили по 25 мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,5 мг X, растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую – растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности: $A_{x+cm} = 0,650$, $A_x = 0,250$. Рассчитайте массовую долю (%) X в исследуемом сплаве.

Основной закон светопоглощения: $A = \varepsilon \cdot C \cdot l$, где ε – молярный показатель светопоглощения (коэффициент экстинкции), l – толщина светопоглощающего слоя (в см), C – концентрация раствора (в моль/л).

Задача №11-3

Простые вещества X_1 , Y_1 и Z_1 растворяются в концентрированной азотной кислоте. При реакции простого вещества X_1 с концентрированной азотной кислотой образуется трехосновная кислота X_2 (реакция 1). При добавлении в полученный раствор гептамолибдата аммония (реакция 2) образуется желтое вещество X_3 ($\omega(Mo) = 59,97\%$) с соотношением атомов молибдена и гетероатома в гетерополианионе 12:1.

При реакции простого вещества Y_1 с концентрированной азотной кислотой образуется трехосновная кислота Y_2 (реакция 3), ступенчатые константы диссоциации для которой равны $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$. При добавлении к 196 г 10 % раствора Y_2 16 г гидроксида натрия (реакция 4) и последующем выпаривании раствора образуется осадок вещества Y_3 ($\omega(Na) = 12,85\%$). При нагревании вещества Y_3 при $100^\circ C$ оно теряет 60,34 % массы, а при дальнейшем нагревании до $250^\circ C$ – еще 2,51 % от массы исходного вещества, при этом образуется соединение Y_4 .

При реакции простого вещества Z_1 с концентрированной азотной кислотой образуется в основном газ Z_2 , а параллельно – шестиосновная кислота Z_3 . При осторожном нагревании вещества Z_3 при $100^\circ C$ (реакция 5) оно теряет 15,79 % массы и превращается в бинарное соединение Z_4 , в котором массовые доли элементов равны. Если же прокалить Z_3 в присутствии гидроксида натрия (реакция 6), то образуется бинарное соединение Z_5 , в котором равны мольные доли элементов.

1. Определите формулы всех зашифрованных соединений, ответ подтвердите расчетом. Для веществ $Z_3 - Z_5$ изобразите структурные формулы

2. Напишите уравнения реакций 1–6.

3. Определите pH 10 % раствора Y_2 , а также раствора, полученного при добавлении к 196 г 10 % раствора Y_2 16 г гидроксида натрия. Плотности растворов принять за 1 г/мл.

Задача №11-4

Однажды в лабораторном шкафу Юный химик обнаружил 4 неподписанные баночки, содержимое которых было внешне очень похоже: все неизвестные вещества представляли собой белые кристаллические порошки. Юный химик решил провести эксперименты с найденными веществами. Он выяснил, что все вещества хорошо растворимы в воде, и определил реакцию среды некоторых растворов, а также добавил ко всем растворам гидроксид натрия. В следующем эксперименте Юный химик растворил по 3 г веществ №1, №2 и №4 в 20 мл воды и провел электролиз полученных растворов. Результаты всех опытов Юный химик занес в таблицу (количественные данные для веществ А и В приведены на момент, когда вся соль в растворе подверглась электролизу):

3. Определите порядок по веществу X при его кислотном гидролизе, а также константу скорости данной реакции и период полупревращения при 50°C .

4. Рассчитайте константу скорости кислотного гидролиза X в разбавленном водном растворе соляной кислоты при 80°C , его энергия активации (E) данной реакции равна 80 кДж/моль.

Кинетическое уравнение n -го порядка ($n \neq 1$): $\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)k\tau$

Кинетическое уравнение 1 -го порядка: $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k\tau}$

Зависимость константы скорости (k) от температуры: $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$