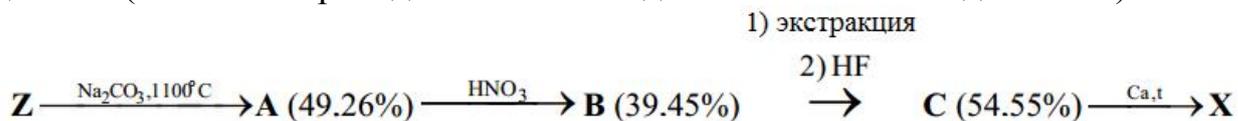




10 класс

Задача 1

Металл X является самым важным конструкционным материалом атомной энергетики. Ниже приведена краткая технологическая схема его добычи (в скобках приведены массовые доли элемента в соединениях):



Минерал Z является силикатом (массовые доли $\omega(X) = 49.76\%$, $\omega(O) = 34.91\%$).

Элемент Y не образует собственных минералов, но всегда сопровождает X. Y является нежелательной примесью в X. В металле X ядерной чистоты содержание Y должно быть на уровне 0.01% и ниже. Известно, что элемент Y был открыто Костером и Хевеши в 1923 г., его название происходит от римского названия Копенгагена, а X и Y - соседи по группе.

- 1) Определите зашифрованные вещества, приведите расчеты.
- 2) Приведите уравнения всех реакций.
- 3) Назовите основные сферы применения материалов, содержащих X и Y. Укажите наиболее ценные свойства этих материалов.
- 4) Объясните, зачем при получении C необходимая стадия экстракции?

Решение:

- 1) Очевидно, что C – фторид. Установим природу C. Общую формулу вещества C можно представить в следующем виде ЭF_n , где Э – некоторый элемент, n – число атомов фтора в молекуле или степень окисления Э.

$$(100-54.55)/19 : 54.55/M(\text{Э}) = n$$

$$45.45/19 : 54.55/M(\text{Э}) = n$$

$$M(\text{Э}) = n/0.04385$$

n	1	2	3	4	5	6
M(Э)	22.8	45.6	68.4	91.2	114	136.8

Искомый элемент – Zr, а вещество C – тетрафторид циркония ZrF_4 .

Формула минерала Z – ZrSiO_4 (циркон)

Y – гафний (титан не подходит, поскольку образует самостоятельные минералы).

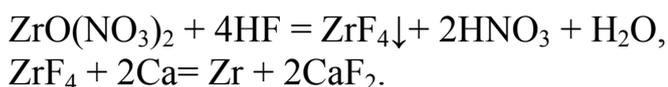
При условии, что в составе A-C один атом циркония:

$M(A) = 91.22 / 0.4926 = 185$ (г/моль) (содержит цирконий, кислород и, возможно, натрий)

$M(B) = 91.22 / 0.3945 = 231$ (г/моль) (содержит нитрат-ион).

Поэтому A - цирконат натрия Na_2ZrO_3 , B – оксинитрат циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.





- 3) Цирконий, очищенный от примеси гафния, имеет низкое сечение захвата тепловых нейтронов, характеризуется тугоплавкостью, коррозионной стойкостью и отличными механическими свойствами. Используется как конструкционный материал для изготовления защитных оболочек урановых тепловыделяющих элементов, труб, в которых циркулирует теплоноситель, и других конструктивных элементов ядерных реакторов. В электронике используют способность циркония поглощать газы для поддержки высокого вакуума в электронном приборе. В химическом машиностроении цирконий используется как кислотостойкий материал, в общем машиностроении - при изготовлении поршней и т.д., в турбиностроении - при изготовлении лопастей турбин и т.п. Минерал циркон ZrSiO_4 и ZrO_2 применяются в производстве огнеупоров, фарфора, эмалей и стекла. Кроме того, ZrO_2 - абразивный материал для оптического стекла, твердый электролит в высокотемпературных топливных элементах (1000 градусов и выше). Вследствие высокого сечения захвата тепловых нейтронов гафний и его соединения (HfO_2 , HfB_2) используют в регулирующих и защитных устройствах ядерных реакторов. Вторая перспективная область - производство тугоплавких и жаропрочных материалов.
- 4) На стадии экстракции происходит очищение циркония от примесей и его отделения от гафния.

Задача 2

Концерн DuPont выпускает соединение X под торговой маркой «OXONE[®]». Это соединение широко используется как окислитель в промышленности и как бытовое средство для дезинфекции. X является тройной калиевой солью, в которой в состав каждого из кислотных остатков входит лишь один атом серы. Одним из методов получения X является кристаллизация при охлаждении из раствора, содержащего калиевую соль кислоты A (получают при взаимодействии эквимольных количеств хлорсульфоновой кислоты и H_2O_2), сульфат калия и серную кислоту в определенных пропорциях. Водный раствор X имеет слабокислую реакцию.

Для анализа образца «OXONE[®]» его навеску массой 0.614 г растворили в смеси 75.00 мл дистиллированной воды и 10.00 г 20%-го раствора H_2SO_4 . Полученный раствор разделили на две равные части. К одной части добавили 5.000 г 25%-го раствора KI и оттитровали выделившийся йод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией 0.10 моль/л, используя в качестве индикатора крахмал. На титрование было потрачено 20.00 мл титранта. Ко второй части добавили избыток раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и получили 2.846 г белого осадка сульфата бария.

- 1) Запишите ионные уравнения взаимодействия тиосульфат-ионов с йодом и рассчитайте количество вещества йода, выделившегося при взаимодействии раствора X с KI.

- 2) Рассчитайте массу „пероксидного” кислорода в навеске X.
- 3) Рассчитайте количество вещества серы, которое содержится в 0.614 г соединения X.
- 4) При прокаливании такой же навески X при 1000°C на воздухе образуется 0.435 г соединения C. Определите соединения X, A и C.
- 5) Приведите уравнения всех реакций, о которых идет речь в условии.
- 6) Сколько «перегибов» будет наблюдаться на термогравиметрической кривой при нагревании образца соединения X в пределах 20 - 1000 градусов C?
- 7) Какое тривиальное название имеет кислота A?

Решение:

- 1) $2S_2O_3^{2-} + I_2 = 2I^- + S_4O_6^{2-}$
 $n(I_2) = 0.020 \cdot 0.1 / 2 = 0.001$ моль.
- 2) $O_2^{2-} + 2I^- + 4H^+ = I_2 + 2H_2O$
 $m(O_2^{2-}) = 2 \cdot n(I_2) \cdot M(O_2^{2-}) = 2 \cdot 0.001 \cdot 32 = 0.064$ г.
- 3) $BaSO_4$ образуется из «серы», входившей в состав X и H_2SO_4 :
 $m(S^{+6} \text{ в } 0.614 \text{ г X}) = 32.07 \cdot (2.846/233.37 - 10 \cdot 0.2 / (2 \cdot 98.09)) \cdot 2 = 0.128$ г
- 4) C – K_2SO_4 , X – $K_5H_3S_4O_{18}$ или $KHSO_4 \times K_2SO_4 \times 2KHSO_5$, A – H_2SO_5 .
- 5) $H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2SO_5 + H_2O$
 $2KHSO_5 + 4KI + H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 2I_2 + 2H_2O$
 $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$
 $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$
 $2KHSO_5 = 2KHSO_4 + O_2$
 $2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$
 $K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$
- 6) Три перегиба
- 7) Кислота Каро

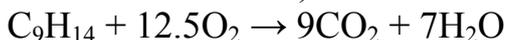
Задача 3

Сжигание 11 г вещества X приводит к выделению 35.705 г углекислого газа и 11.361 г воды. Взаимодействие его с раствором натрия в аммиаке дает продукт Y, содержащий 12.903% водорода, а с водородом на катализаторе Pd/PbO/CaCO₃ дает продукт Z с содержанием углерода 87.097%. При гидрировании X на никелевом катализаторе образуется вещество A, в котором массовая доля углерода в 5.4 раза выше, чем массовая доля водорода. Оптические изомеры имеются у соединений X и Z, и не имеются у веществ Y и A. Составьте уравнения реакций. Определите строение неизвестных веществ и назовите их.

Решение:

Найдем количество выделяющегося CO₂ при сгорании X: 35.705/44=0.81147 моль. Отсюда масса углерода равна: 0.81147·12=9.73764 г. Найдем количество выделяющейся воды при сгорании X: 11.361/18=0.63117 моль. Отсюда масса водорода равна: 0.63117·2=1.26234 г. Суммарная масса C и H составляет 11 г, значит вещество X не содержит других элементов, это — углеводород. Формулу X обозначим C_nH_m.

Соотношение количеств С и Н в веществе X равно: $0.81147 : 1.26234 = 1 : 1.55562 = 9 : 14$. Простейшая формула C_9H_{14} . Относится к классу C_nH_{2n-4} . Может содержать циклы, но обязательно кратные связи, поскольку по условиям задачи гидрируется. Катализатор $Pd/PbO/CaCO_3$ известен для селективного гидрирования алкинов до цис-алкенов. Натрий в аммиаке гидрирует алкины до транс-алкенов. Наличие оптических изомеров предполагает наличие асимметрического углеродного атома (с четырьмя разными заместителями) для X и Z.



X = C_9H_{14} . Транс-4-этилгептен-2-ин-5.

Y = C_9H_{16} . Транс, транс-4-этилгептадиен-2,5.

Z = C_9H_{16} . Транс, цис-4-этилгептадиен-2,5.

A = C_9H_{20} . 4-этилгептан.

Варианты $C_{18}H_{28}$ и сложнее можно не рассматривать.

Схемы реакций гидрирования:



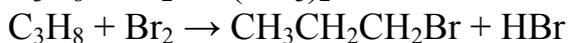
Задача 4

Реакция пропана с бромом на свету приводит к смеси монобромидов C_3H_7Br .

1. Напишите механизм этой реакции.
2. Известны энтальпии сгорания $\Delta H^\circ_{298\text{сгор}}$ для 1-бромпропана и 2-бромпропана -2056, -2051 кДж/моль соответственно. Энтальпии образования $\Delta H^\circ_{298\text{обр}}$ для CO_2 и H_2O равны -393, -286 кДж/моль соответственно. Определите энтальпии образования этих изомеров. Запишите термохимические уравнения. Поясните, какой изомер должен получаться преимущественно при фотобромировании пропана.
3. Известно, что относительная скорость замещения у первичного и вторичного атомов углерода при фотохимическом бромировании равна 1:30. Вычислите соотношение образующихся изомеров бромпропана.
4. Определите соотношение изомеров в равновесной смеси при 298К, если энтропия S°_{298} пропилбромиды и изопропилбромиды соответственно равны 331 и 316 Дж моль⁻¹ К⁻¹.

Решение

Уравнение реакции бромирования пропана до 2-бромпропана и 1-бромпропана:

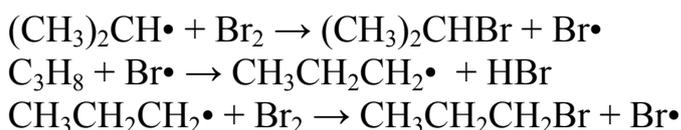


1. Механизм реакции свободнорадикальный.

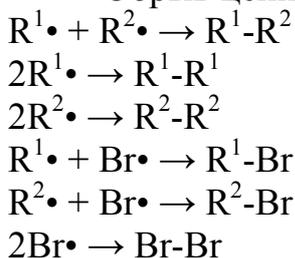


Рост цепи:



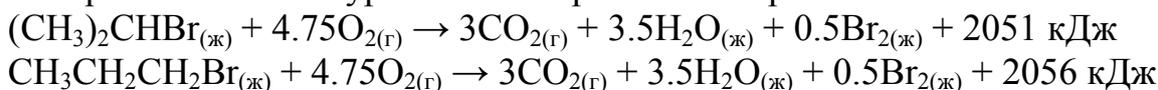


Обрыв цепи:



где $\text{R}^1\text{Br} = (\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$, $\text{R}^2\text{Br} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

2. Термохимические уравнения сгорания изомеров:

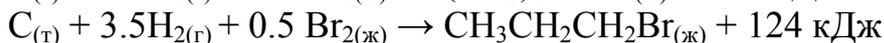
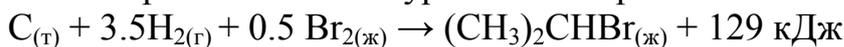


Вычислим энтальпии образования изомеров:

$$\Delta H^\circ_{298\text{обр.}} (\text{CH}_3)_2\text{CHBr}_{(\text{ж})} = 2051 - 393 \cdot 3 - 286 \cdot 3.5 = -129 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H^\circ_{298\text{обр.}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}_{(\text{ж})} = 2056 - 393 \cdot 3 - 286 \cdot 3.5 = -124 \text{ кДж/моль.}$$

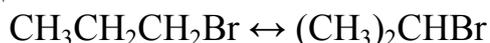
Термохимические уравнения образования изомеров:



Изопропилбромид дает меньше теплоты, значит он термодинамически более выгоден, и он будет преимущественно получаться при бромировании пропана.

3. Количество СН-связей у первичного атома углерода молекулы пропана равно 6, оно в 3 раза превышает количество СН-связей у вторичного атома углерода. Относительная скорость замещения у вторичного атомов углерода в 30 раз выше, чем у первичного. Следовательно, выход изопропилбромида будет в 10 раз выше, чем пропилабромида.

4. Определить соотношение изомеров можно через константу равновесия реакции:



$$K_p = p[(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}]/p[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}] \quad \ln K_p = -\Delta G^\circ_{298}/RT$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -129 + 124 - 298 \cdot (0.316 - 0.331) = -0.53 \text{ кДж/моль.}$$

$$\ln K_p = 2.3 \cdot \lg K_p = 530 / (298 \cdot 8.31) = 0.214. \quad K_p = 1.24.$$