

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Для приготовления пирофорного нанопорошка металла юный химик использовал твёрдую двухосновную кислоту **A**, содержащую 32 % углерода и бесцветный порошок **B** (содержит 4,5 % углерода), разлагающийся кислотой с выделением газа, имеющего плотность при н. у. 1,97 г/л. В результате реакции был получен раствор, из которого со временем выделились кристаллы вещества **C**. Они бесцветны, растворимы в воде, а их раствор даёт чёрный осадок под действием сероводорода и коричневый – под действием раствора гипохлорита натрия. Чёрный осадок при действии пероксида водорода становится белым. При нагревании вещества **B** до 400 °С в вакууме был получен нанопорошок металла **Г** с размером частиц 50 нм. На воздухе порошок самораскаляется, постепенно превращаясь в красно-коричневый порошок **Д**, содержащий 7,17 % кислорода.

Вопросы.

1. Назовите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций.
2. Приведите два примера получения пирофорных порошков других металлов.

Задача 11-2

В водах мирового океана содержится 4,5 миллиарда тонн урана в виде уранил-иона UO_2^{2+} . Это примерно в 820 раз больше, чем можно извлечь из всех известных месторождений урановой руды, из которой этот металл сегодня добывается для использования в ядерных реакторах. Однако в виду низкой концентрации и специфической формы уранил-иона, его экономически выгодное извлечение из морской воды известными химическими методами до недавнего времени считалось практически невозможным.

В 2010 году американские учёные предложили использовать для этого 2,6-терфенилкарбоксилат ион, который селективно координирует уранил-ион, образуя устойчивый, малорастворимый в воде комплекс. Объёмные фенильные группы закрывают уранил-ион в виде капсулы, таким образом, вытесняя воду из внутренней сферы и усиливая прочность комплекса:

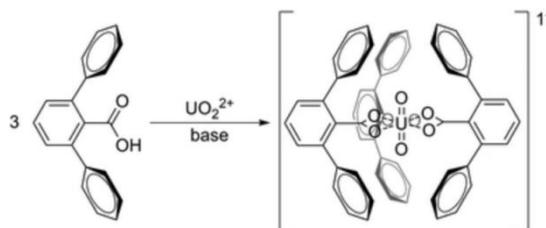


Схема реакции

Полученный комплекс можно экстрагировать из водного раствора хлороформом. Эксперименты показали, что при достижении фазового равновесия концентрация комплекса в органической фазе в 40 раз выше, чем в водной.

При обработке органического экстракта разбавленным раствором азотной кислоты комплекс разрушается, и уранил-ион переходит в водную фазу. После добавления основания к полученному раствору (для нейтрализации избытка азотной кислоты и создания слабо-щелочной среды) его можно снова экстрагировать. Повторяя эту серию процедур несколько раз, можно добиться значительного концентрирования урана в воде.

Вопросы.

1. Из каких двух основных изотопов состоит природный уран? Какой из них участвует в ядерной реакции на ядерных электростанциях? Что такое обогащённый уран?
2. Напишите сокращённые ионные уравнения реакций образования комплекса и его разрушения раствором азотной кислоты. Для каждого продукта и участника реакции укажите фазу, в которой он находится («о» для органической фазы, «в» – для водной). 2,6-терфенилкарбоновую кислоту и соответствующий ей лиганд можно обозначить RCOOH и RCOO^- соответственно. Считайте, что в качестве основания использовался аммиак.
3. Рассчитайте молярную концентрацию уранил-иона в морской воде, учитывая, что объём вод мирового океана составляет 1,3 млрд. кубических километров. Сколько раз необходимо повторить цикл концентрирования исходной морской воды, чтобы достичь концентрации уранил-иона не менее 0,5 моль/л? При решении используйте следующие данные: (1) при экстракции урана из водной фазы объём органической фазы в 10 раз меньше объёма морской воды; (2) при обратной экстракции урана в водную фазу объём раствора азотной кислоты в 10 раз меньше объёма органической фазы; (3) нейтрализация избытка разбавленной азотной кислоты и создание щелочной среды достигаются пропусканием газообразного аммиака через раствор, при этом увеличением объёма раствора можно пренебречь.
4. Потребление урана в мире составляет около 65 тыс. тонн в год. Через сколько лет следует ожидать истощения месторождений урановой руды? Предполагая, что после этого уран будет добываться из океана, и что скорость потребления останется неизменной, оцените количество воды, которое нужно будет перерабатывать в мире ежедневно, чтобы удовлетворить потребность в уране.

Задача 11-3

Вещество **X** представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы с резким запахом, постепенно розовеющие на воздухе. Оно умеренно растворимо в воде (6,5 г на 100 г воды), гораздо лучше в растворах щелочей. **X** растворим также в этаноле, хлороформе, бензоле. Водный раствор **X** используется как антисептическое средство, для дезинфекции предметов домашнего и больничного обихода.

Вещество **X** может быть получено из бензолсульфоновой кислоты (бензолсульфокислоты) сплавлением её натриевой соли с твёрдой щёлочью с последующей обработкой продукта реакции кислотой (реакции 1 и 2). Вещество **X** даёт характерную сине-фиолетовую окраску с солями железа (III), например с FeCl_3 (реакция 3).

В фармацевтическом анализе для установления подлинности препарата используют реакцию 1 % водного раствора **X** с бромной водой, приводящую к образованию белого осадка вещества **A** (реакция 4). При избытке брома реакция протекает с образованием жёлтого осадка вещества **B**, содержащего 78 % брома (реакция 5). Вещество **B** не даёт характерной окраски с хлоридом железа (III) и является мягким бромлирующим агентом.

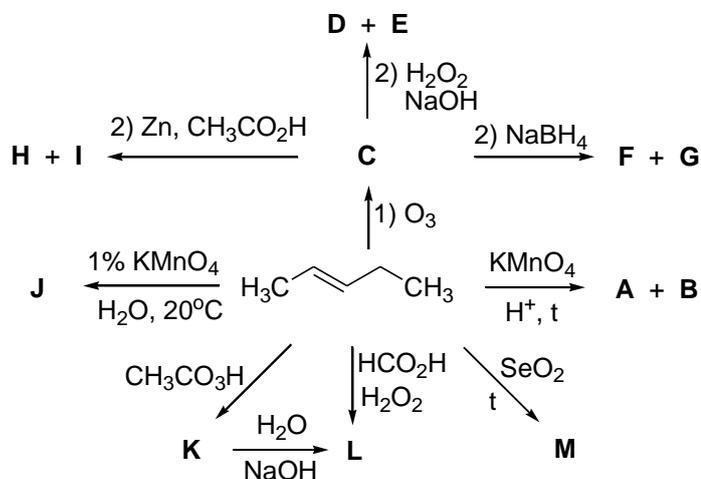
В фармацевтическом анализе получила распространение другая методика: 0,5 г **X** растворяют в 2 мл NH_3 ($C = 13,5 \text{ M}$), доводят до метки до 100 мл. К аликвоте 2 мл добавляют 0,05 мл NaClO ($\omega(\text{Cl}) = 0,03$) и оставляют раствор при комнатной температуре. Постепенно появляется тёмно-синее окрашивание (вещество **Y**).

1. Установите и назовите вещество **X**.
2. Напишите уравнения реакций 1 – 5.
3. Напишите уравнения реакций получения **Y** из **X**, если в качестве промежуточных веществ последовательно образуются **C** и **D**. Содержание кислорода в **C**, **D**, **Y** составляет 30,2 %, 14,9 % и 16,1 % соответственно. Ответ подтвердите расчётами. Учтите, что в соединении **C** имеется лишь два типа атомов углерода.
4. Кроме указанного выше метода известно ещё по крайней мере 4 способа получения **X**. Укажите один из них. Напишите соответствующее уравнение (или уравнения) реакции.

Задача 11-4

Как известно, основным направлением потребления углеводов до сих пор является их сжигание. Однако известны и разнообразные примеры частичного окисления углеводов, приводящего к тем или иным ценным продуктам. При этом в зависимости от используемого окислителя и условий проведения реакции один и тот же углеводород можно превратить в разные соединения. На приведённой схеме показаны наиболее часто используемые методы окисления алкенов на примере (*E*)-пентена-2. Учтите, что соедине-

ние **М** содержит 69.8 % углерода, при действии MnO_2 оно превращается в продукт **Н**, дающий реакцию серебряного зеркала с образованием соли **О**; соединения **Ж** и **Л** являются диастереомерами (оптическими изомерами, не являющимися зеркальным отображением друг друга), а соединения **К** и **М** – изомеры, имеющие разные функциональные группы.



1. Напишите структурные формулы соединений **А–О**.
2. Напишите уравнение реакции (*E*)-пентена-2 с перманганатом калия в растворе серной кислоты.
3. Соединения **Д**, **Ф** и **Н** легко превращаются в **А**, а **Е**, **Г** и **И** в **В**. На примере одного из продуктов реакции (**А** или **В**, на ваш выбор) напишите, с помощью каких реагентов можно осуществить эти превращения (один пример для каждого превращения).

Задача 11-5

Нарушается ли принцип Ле Шателье?

Аммиак – самый многотоннажный продукт химической промышленности, ежегодно его получают более 100 млн. тонн. Реакция синтеза обратима: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. При 200°C и давлении 1 атм константа равновесия, выраженная через мольные доли, $K_x = 1$, а при 400°C и том же давлении $K_x = 0,01$.

1. Напишите выражение для константы равновесия K_x .
2. С выделением или поглощением теплоты происходит реакция синтеза аммиака? Объясните.
3. Сколько молей аммиака может образоваться при 200°C из 1 моль N_2 и 3 моль H_2 ?
4. В равновесной смеси при некоторых условиях находится 0,65 моль N_2 , 0,25 моль H_2 и 0,1 моль NH_3 . В какую сторону сместится равновесие при добавлении к этой смеси 0,25 моль азота? Объясните ваш ответ.