

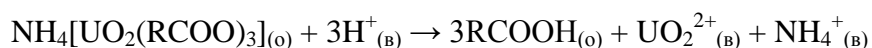
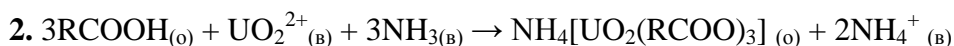
Одиннадцатый класс

Задача 11-1 (автор – Дроздов А. А.)

См. решение задачи 10-2

Задача 11-2 (автор – Можаров С. А.)

1. Природный уран в основном состоит из изотопа ^{238}U (99,3 %). В ядерной реакции на электростанциях участвует только изотоп ^{235}U , содержание которого в природном уране составляет примерно 0,7 %. В обогащённом уране содержание изотопа ^{235}U искусственно увеличено до 3–20 % или более. Именно обогащённый уран используется как топливо в ядерных реакторах.



3. 4,5 миллиарда тонн урана ($4,5 \cdot 10^{15}$ г) соответствует $4,5 \cdot 10^{15} / 238 = 1,89 \cdot 10^{13}$ моль.

Молярная концентрация уранил-иона в морской воде составляет $1,89 \cdot 10^{13} / 1,3 \cdot 10^{21} = 1,45 \cdot 10^{-8}$ М.

Предложенная методика концентрирования состоит из трёх этапов. На первом этапе происходит экстракция урана из морской воды в органическую фазу в виде комплекса. Известно, что равновесная концентрация урана в органической фазе (c) в 40 раз больше, чем в водной ($c/40$), и что объём органической фазы (V) в 10 раз меньше объёма водной ($10V$). Определим равновесную концентрацию урана в органической фазе (c). Обозначим исходную концентрацию урана в воде c_0 . Суммарное количество урана после экстракции должно соответствовать исходному количеству урана в водной фазе:

$$cV + \frac{c}{10} \times 10V = c_0 \times 10V. \text{ Решая это уравнение относительно } c, \text{ получим } c = 8c_0.$$

Следовательно, на первой стадии процесса концентрация урана увеличилась в 8 раз.

Согласно условию, на второй стадии уран количественно переходит в водную фазу, объём которой в 10 раз меньше объёма органической фазы. Это эквивалентно 10-кратному увеличению концентрации урана.

На третьей стадии в раствор добавляется аммиак, и указывается, что увеличением объёма следует пренебречь. Следовательно, один цикл концентрирования приводит к 80-кратному увеличению концентрации урана. Для получения полумолярного раствора, исходя из морской воды, концентрацию урана необходимо увеличить в

$0,5/1,45 \cdot 10^{-8} = 3,45 \cdot 10^7$ раз. Для нахождения необходимого количества повторений процедуры концентрирования, нужно найти минимальное значение x , при котором будет выполняться условие $80^x \geq 3,45 \cdot 10^7$.

x	80^x
1	80
2	6400
3	512000
4	$4,1 \cdot 10^7$

Таким образом, цикл концентрирования необходимо повторить 4 раза, что вполне реально осуществить.

4. Мировые запасы урана в виде руды составляют $4,5 \cdot 10^9 / 820 = 5,49 \cdot 10^6$ (т)

При текущей скорости добычи и потребления этого хватит на $5,49 \cdot 10^6 / 65000 = 84,46$ года. Объём воды, который нужно будет перерабатывать ежедневно, чтобы покрыть такую потребность:

$$V = \frac{m(\text{U})}{M(\text{U}) \times c(\text{UO}_2^{2+}) \times 365} = \frac{6,5 \cdot 10^{10}}{238 \times 1,45 \cdot 10^{-8} \times 365} = 5,16 \cdot 10^{13} \text{ (л)} = 51,6 \text{ (км}^3\text{)}.$$

*** (По материалам работы S. Beer *et al*, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 43–47)

Система оценивания:

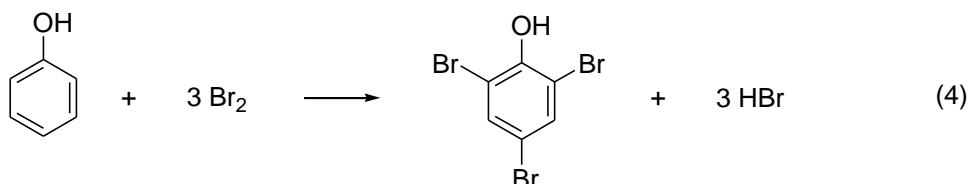
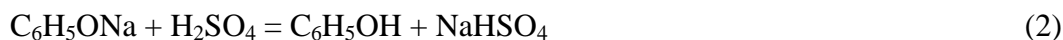
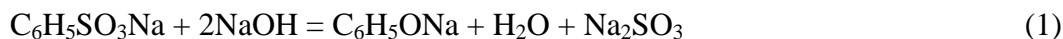
1. Природные изотопы	1 балл.
Изотоп электростанций	1 балл.
Обогащённый уран	1 балл
2. Образование комплекса	1 балл,
разрушение комплекса	2 балл
3. Расчёт молярной концентрации	3 балла,
расчёт количества циклов	5 баллов
4. Истощение месторождений	3 балла,
переработка воды	3 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 11-3 (автор – Лебедева О. К.)

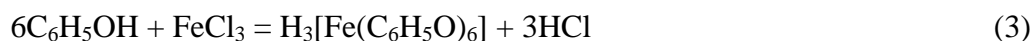
1. Твёрдое кристаллическое вещество с резким запахом, умеренно растворяющееся в воде и хорошо – в растворах щелочей, используемое в медицине как антисептическое средство, может относиться к классам органических кислот или фенолов. По способу получения и качественным реакциям с хлоридом железа и бромом вещество **X**

относится к классу фенолов. Для получения **X** использовалась незамещённая бензолсульфо́кислота, следовательно **X** является **фенолом** – **C₆H₅OH**.

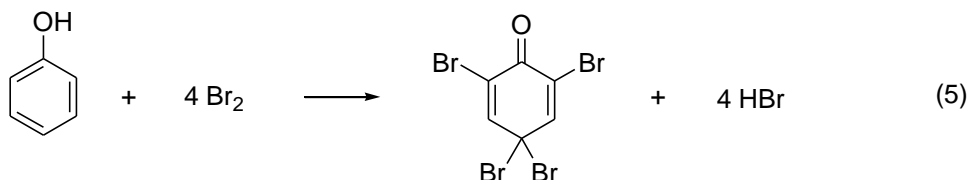
2. Реакции (1), (2) и (4) хорошо известны.



Реакция (3) представляет собой реакцию обмена атомов хлора в хлориде железа на остатки фенолят-иона. Хотя соляная кислота более сильная, чем фенол, образование комплексного соединения приводит к вытеснению сильной кислоты из её соли кислотой более слабой. Для комплексных соединений железа характерно координационное число 6. Поэтому формулу продукта можно написать как $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_6]$.

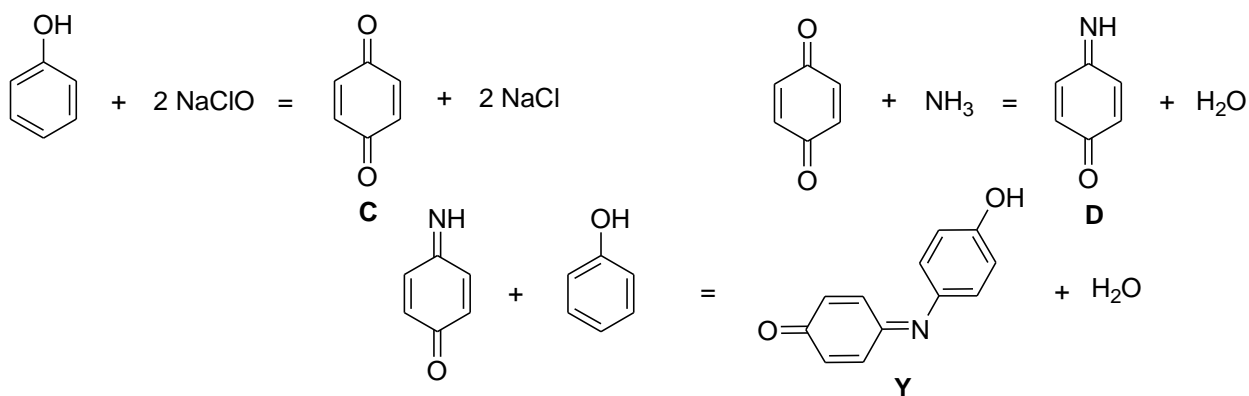


Вещество **B** содержит 78 % брома. Это больше, чем содержание брома в 2,4,6-трибромфеноле (72,5 %). Если **A** в условиях реакции не подвергается деструкции, значит **B** содержит дополнительные атомы брома. Пусть число атомов брома в молекуле **B** равно 4. Тогда $M_{\text{B}} = 320/0,78 = 410$. Это соответствует формуле $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}$. То есть произошло замещение ещё одного атома водорода на бром. Поскольку **B** является мягким бромлирующим агентом и не даёт характерной окраски с FeCl_3 , это соединение не является 2,3,4,6-тетрабромфенолом, который, как и любой другой фенол, взаимодействует с FeCl_3 , но не может выступать как бромлирующий агент. Однако в молекуле **A** есть ещё атом водорода, связанный с атомом кислорода. Поскольку связь $\text{O}-\text{Br}$ очень слабая, прямое замещение H на бром при атоме кислорода невозможно. Однако возможна атака брома по уже замещённому *para*-положению с отщеплением атома водорода фенольной группы и образованием соединения, имеющего так называемую хиноидную структуру.

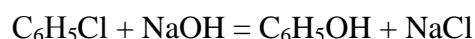


3. Рассчитаем соотношение фенола и гипохлорита натрия, взятых для анализа. В 2 мл аликвоты раствора фенола (PhOH) содержится $m(\text{PhOH}) = (0,5 \cdot 2)/100 = 0,01$ г PhOH, что соответствует $\nu(\text{Ph}) = 0,01/94 \approx 0,0001$ моль. Массовая доля хлора в NaClO составляет $\omega(\text{Cl}) = 35,5/74,5 = 0,48$. В 0,05 мл NaClO содержится с учётом массовой доли хлора

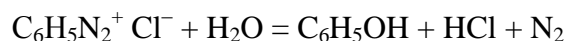
$m(\text{Cl}) = (0,05 \cdot 3) / 100 = 0,0015 \text{ г (Cl)}$. Это соответствует $m(\text{NaClO}) = 0,0015 / 0,48 = 0,003125 \text{ г}$, что соответствует $\nu(\text{NaClO}) = 0,003125 / 74,5 = 4,2 \cdot 10^{-5}$ моль. Значит, фенол по отношению к NaClO находится почти в двукратном избытке. Содержание кислорода в самом феноле равно 17,0 %. Увеличение содержания кислорода почти в два раза (с 0,170 до 0,302) при окислении фенола гипохлоритом, свидетельствует о том, что вещество **C** содержит два атома кислорода (на 6 атомов углерода). Напротив, **D** снова содержит один атом кислорода на 6 атомов углерода. Если считать, что вещество **D** по-прежнему содержит именно 6 атомов углерода, можно определить $M(\mathbf{D})$. $M(\mathbf{D}) = 16 / 0,149 = 107$. После вычета массы 6 атомов углерода и одного атома кислорода остаётся 19. Эта масса образована атомами водорода и ещё какого-то элемента. Поскольку реакцию окисления проводят в растворе аммиака, этим элементом должен быть азот. То есть молекулярная формула **D** – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$. Аналогичный расчёт не даёт подходящего ответа для соединения **Y** при условии, что **Y** содержит 6 атомов углерода. Но это соединение может содержать $6n$ атомов углерода (и n атомов кислорода). Проверим это предположение. При $n = 2$ $M(\mathbf{Y}) = 32 / 0,161 = 199$. Из этой величины 144 приходится на 12 атомов углерода, 32 на два атома кислорода. Тогда на остальные атомы – 23. Следовательно, в молекуле может быть только один атом азота (14) и 9 атомов водорода. Формула **Y** – $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$. Учитывая высокую симметрию **C** (два типа атомов углерода), можно сделать вывод, что окисление фенола в этих условиях протекает следующим образом:



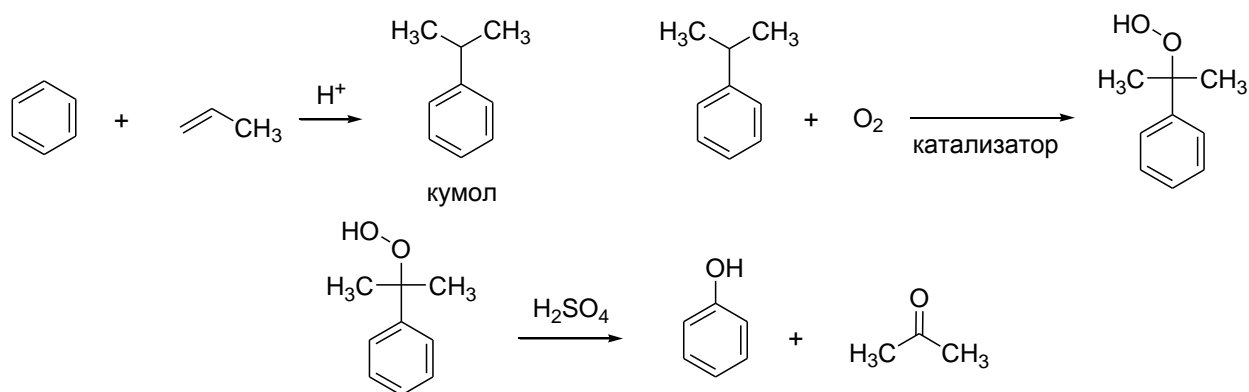
4. Фенол можно получить нагреванием хлорбензола с NaOH. Этот способ, как и получение фенолов из сульфокислот, имеет в основном историческую и теоретическую ценность и сейчас не применяется:



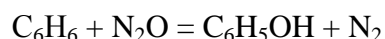
Фенол образуется из раствора соли фенилдиазония при его хранении при комнатной температуре. Это обычно нежелательный процесс, поэтому такие соли получают при охлаждении.



Фенол получают в промышленности кумольным методом



и прямым окислением бензола закисью азота:



Система оценивания:

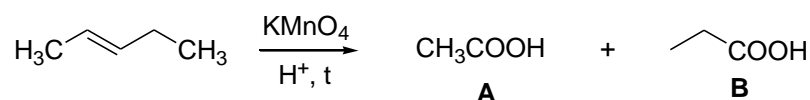
1. Формула и название вещества X – по 1 баллу. 2 балла.
 2. 5 уравнений реакций по 2 балла. 10 баллов
- В реакции (3) за правильный ответ следует принимать и другие формулы комплексов железа с координационным числом 6, например, $[\text{FeCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_3]$.*
3. 3 уравнения реакций по 2 балла. 6 баллов.
 4. Указание реагентов – 1 балл, уравнение реакции – 1 балл 2 балла.

Примечание: баллы ставятся за любой из методов получения фенола, в том числе и неперечисленный в решении, если он является правильным.

ИТОГО 20 баллов

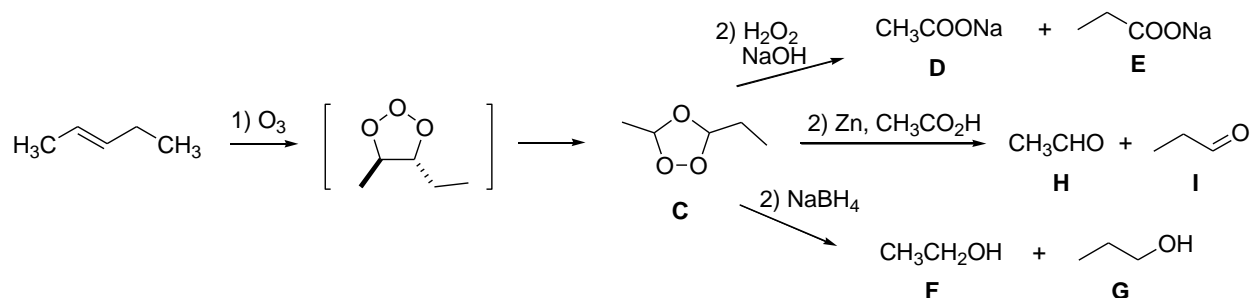
Задача 11-4 (автор – Трушков И. В.)

1. Реакция окисления 1,2-дизамещённых этиленов перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию двух кислот. Из 2-пентена образуются уксусная и пропионовая кислоты. **A** и **B** – CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

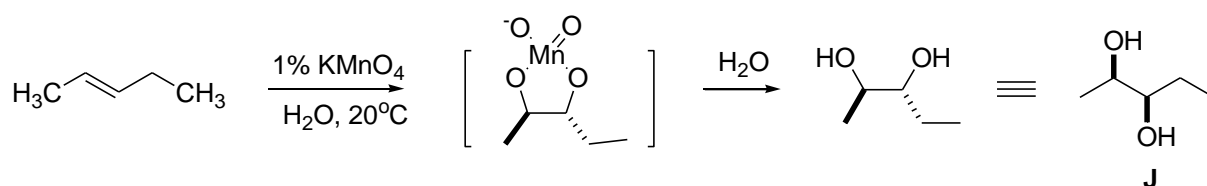


Реакция озонирования алкенов даёт озонид, который в условиях окислительного расщепления (щелочной раствор перекиси водорода) превращается в соли тех же двух кислот. При восстановительном расщеплении озонида цинком в уксусной кислоте

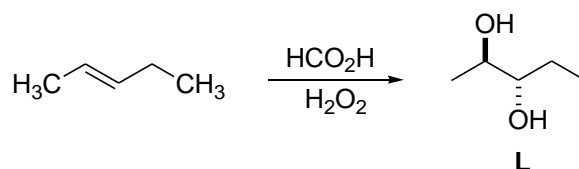
образуются соответствующие альдегиды, а если озонид восстанавливать борогидридом натрия – спирты.



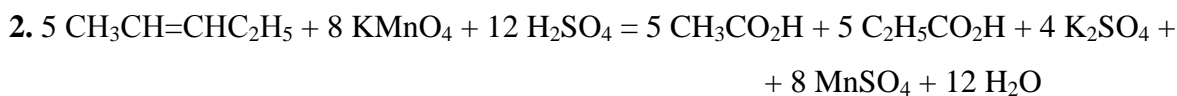
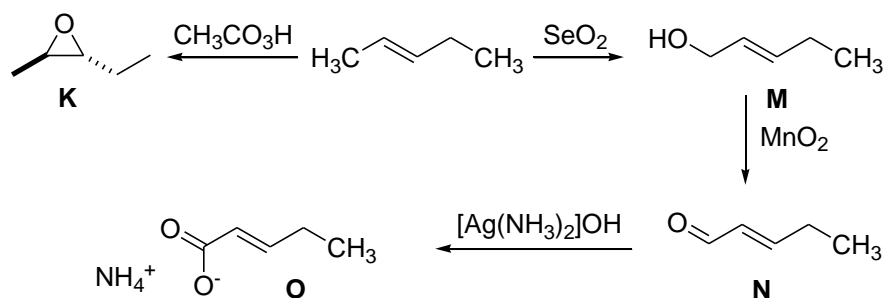
Окисление алкенов водным раствором перманганата калия при комнатной температуре приводит к образованию вицинальных диолов. Эта реакция протекает как *син*-присоединение двух гидроксильных групп к двойной связи C=C.



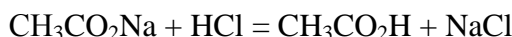
Согласно условию, соединение **L** является диастереомером **J**. Иначе говоря, **L** отличается от **J** только тем, что имеет иную относительную конфигурацию двух стереоцентров (если HO-группа при атоме C2 направлена к нам, то HO-группа при атоме C3 будет направлена не к нам, а от нас).



Соединения **K** и **M** содержат по 69,8 % углерода. Считая, что при образовании **K** и **M** количество атомов углерода в молекуле не уменьшается, получаем, что их молекулярная масса равна $(5 \cdot 12 / 0,698) = 86$. Это соответствует формуле $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, причём соединение **M** при действии оксида марганца окисляется в альдегид, вступающий в реакцию серебряного зеркала с образованием соли кислоты. Значит, **M** – первичный аллиловый спирт, **N** – соответствующий альдегид, а **O** – аммониевая соль соответствующей кислоты. С другой стороны, **K** образуется из алкена при действии надуксусной кислоты. Это – хорошо известная реакция Прилежаева, приводящая к образованию эпоксида.



3. Рассмотрим эти реакции на примере уксусной кислоты. Соединение **D** является солью кислоты **A**, т. е. для его превращения в **A** требуется просто добавить сильную кислоту.



Этанол и уксусный альдегид превращаются в уксусную кислоту окислением, например, подкисленным раствором перманганата калия, KMnO_4 . Можно использовать хромовую кислоту H_2CrO_4 и другие окислители. Однако нужно помнить, что при использовании щелочного раствора окислителя образуется не кислота (что требуется по условию), а её соль. Примером является превращение **N** в **O**.

Система оценивания:

1. Структуры **A–O** по 1 баллу. (Для **C** принимается формула как первичного, так и вторичного озонида). Если структуры **J–L** приведены без указания стереохимии, то они оцениваются в 0,5 балла. максимум 15 баллов.
2. 2 балла (при правильных коэффициентах уравнение оценивается в 2 балла независимо от того, использованы структурные или молекулярные формулы)
3. 3 превращения по 1 баллу. 3 балла.

ИТОГО

20 баллов

Задача 11-5 (автор – Ерёмин В. В.)

$$1. K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3}$$

2. При нагревании константа равновесия уменьшается, то есть равновесие смещается в сторону реагентов. Согласно принципу Ле Шателье это означает, что реакция идёт с выделением теплоты.
3. Пусть в реакцию вступило a моль N_2 , тогда прореагировало $3a$ моль H_2 и образовалось $2a$ моль NH_3 . Общее количество вещества после реакции: $v(\text{N}_2) + v(\text{H}_2) + v(\text{NH}_3) = (1-a) + (3-3a) + 2a = 4 - 2a$.

$$K_x = \frac{\left(\frac{2a}{4-2a}\right)^2}{\left(\frac{1-a}{4-2a}\right)\left(\frac{3-3a}{4-2a}\right)^3} = 1.$$

$$\frac{(2a)^2(4-2a)^2}{(1-a)(3-3a)^3} = 1.$$

$$\frac{2a(4-2a)}{\sqrt{27}(1-a)^2} = 1.$$

$$a = 0,34.$$

$$v(\text{NH}_3) = 2 \cdot 0,34 = 0,68 \text{ моль.}$$

4. Рассчитаем мольные доли веществ после добавления азота и составим из них величину Q , по форме аналогичную константе равновесия:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{0,65 + 0,25}{1,25} = 0,72, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{0,25}{1,25} = 0,2, \quad x_{\text{NH}_3} = 1 - 0,72 - 0,2 = 0,08.$$

$$Q = \frac{0,08^2}{0,72 \cdot 0,2^3} = 1,11.$$

Это значение превышает значение константы равновесия:

$$K_x = \frac{0,1^2}{0,65 \cdot 0,25^3} = 0,99.$$

Это означает, что продукта реакции больше, чем необходимо в равновесной смеси, следовательно, для достижения равновесия должна пойти обратная реакция. Таким образом, **в данном случае добавление реагента приводит к смещению равновесия влево.**

Комментарий: Это противоречит традиционной формулировке принципа Ле Шателье (но не самому принципу!). Кажущееся противоречие объясняется тем, что количество азота в исходной смеси сильно превышает стехиометрическое, поэтому дальнейшее добавление азота термодинамически невыгодно.

Система оценивания

- | | |
|---|------------------|
| 1. За правильное выражение для константы равновесия | 2 балла |
| 2. 2 балла за правильный ответ (выделение теплоты), 2 балла за объяснение | 4 балла |
| 3. За правильный расчёт числа молей | 6 баллов |
| 4. 2 балла за правильный ответ (равновесие сместится влево),
6 баллов за объяснение с расчётом (4 балла за объяснение без расчёта) | 8 баллов |
| ИТОГО | 20 баллов |