

1.2.4.Задания 11 класса

Задача №11-1

Бинарное соединение **X** желтовато-красного цвета часто входит в состав шампуней против перхоти. Для установления его состава порцию вещества **X** массой 7.15 г сожгли в избытке кислорода (*реакция 1*). Среди продуктов сжигания были обнаружены белый порошок **A**, хорошо растворимый в воде с образованием раствора кислоты **B** (*реакция 2*), и 2.24 л (н.у.) бесцветного газа **B** с резким запахом. При пропускании газа **B** в раствор кислоты **B** (*реакция 3*) выпадает 3.95 г осадка простого вещества **Y** красного цвета. Пропускание газа **B** в раствор слабой бескислородной кислоты **Г** (*реакция 4*) приводит к выпадению осадка простого вещества **Z** желтого цвета, а при смешении растворов кислот **B** и **Г** выпадает осадок вещества **X** (*реакция 5*).

Продукты сгорания **A** и **B** хорошо растворяются в растворе гидроксида натрия (*реакции 6* и *7*) с образованием солей **Д** и **Е**, соответственно. При длительном нагревании простого вещества **Z** с раствором соли **Д** (*реакция 8*) и простого вещества **Y** с раствором соли **Е** (*реакция 9*) можно получить соль **Ж**, анион которой имеет две изомерные формы.

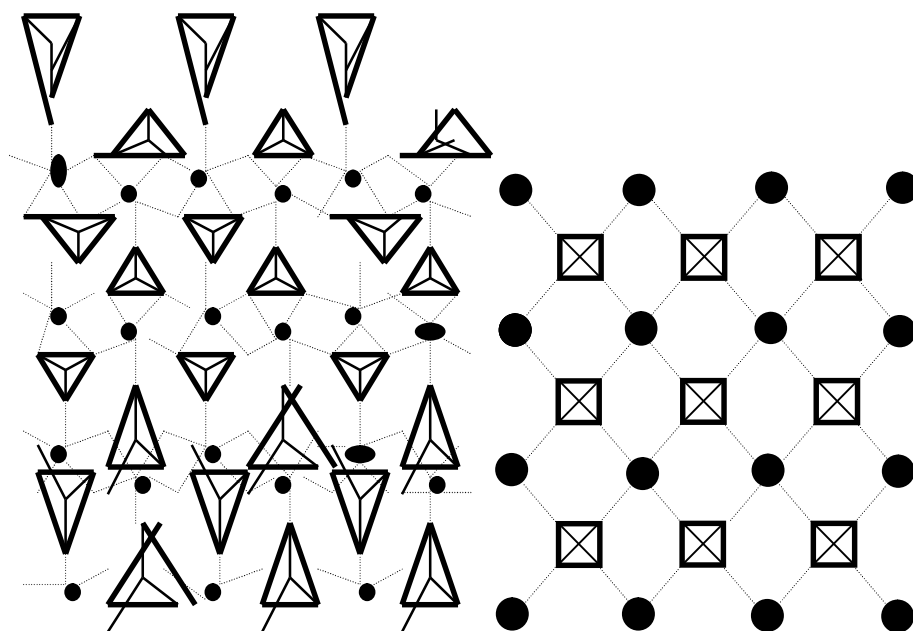
1. Установите формулы веществ **X**, **Y** и **Z**, подтвердите расчетом.

2. Определите формулы веществ **A–Ж**, запишите уравнения реакций 1–9. Изобразите структурные формулы изомеров аниона соли **Ж**.

Задача №11-2

Для урана ($U 5f^3d^1s^2$) наиболее характерна степень окисления +6, основной формой существования которой является практически линейный катион уранила UO_2^{2+} , проявляющий свойства сильного комплексообразователя.

Известно большое количество комплексов уранила с тетраэдрическими анионами. Силикатные и фосфатные комплексы часто имеют слоистое строение, строение слоев схематически показано на рисунке. Черные кружки – катионы уранила (атомы кислорода не показаны), “треугольники” и “квадраты” – анионы SiO_4^{4-} и PO_4^{4-} .



Строение комплексов уранила часто хорошо описывается с точки зрения правила 18 электронов, в соответствии с которым, наиболее устойчивы комплексы, содержащие 18 электронов в валентной оболочке центрального атома-комплексобразователя. Указанное правило позволяет предсказать состав многих комплексов. Например, зная, что лиганд CO является донором 2 электронов, можно утверждать, что устойчивый карбонил никеля должен иметь состав $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (на орбиталях атома никеля имеется 10 электронов ($4s^2 3d^8$), тогда для формирования 18-электронной оболочки необходимо присоединить 4 лиганда CO, предоставляющих 8 электронов). Установлено, что в соединениях уранила средняя электронодонорная способность одного атома кислорода иона уранила составляет 3.9, кислорода молекул воды – 1.9, а одного силикат- и фосфат-иона – 10.5 и 10.4 соответственно. Донорная способность аниона SO_4^{2-} – 8.4.

Кристаллы $[\text{UO}_2\text{XO}_4]$ содержат 4 атома урана в элементарной ячейке объемом 482.57 \AA^3 , а плотность кристаллов составила 5.0389 г/см^3 .

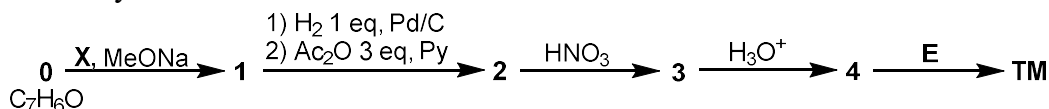
$[\text{UO}_2\text{XO}_4]$ можно получить взаимодействием разбавленной кислоты H_2XO_4 с U_3O_8 в присутствии KMnO_4 (**реакция 1**). Взаимодействие же концентрированной кислоты H_2XO_4 с U_3O_8 при нагревании приводит к образованию не только $[\text{UO}_2\text{XO}_4]$, но и $\text{U}(\text{XO}_4)_2$ (**реакция 2**). При нагревании $\text{U}(\text{XO}_4)_2$ разлагается с образованием двух газообразных продуктов (**реакция 3**). Взаимодействие $\text{U}(\text{XO}_4)_2$ с NaOH и HF приводит к образованию осадков (**реакции 4 и 5**). $\text{U}(\text{XO}_4)_2$ проявляет сильные восстановительные свойства, восстанавливая в водной среде I_2 до HI (**реакция 6**).

1. Укажите состав упомянутых комплексных анионов, содержащих силикат- и фосфат-ионы.
2. Определите состав $[\text{UO}_2\text{XO}_4]$.
3. Воспользовавшись правилом 18 электронов, предскажите способность силикат- и фосфат-содержащих комплексов, а также $[\text{UO}_2\text{XO}_4]$ к гидратации с вхождением воды в координационную сферу уранила и укажите координационные формулы предполагаемых аква-комплексов.
4. Запишите уравнения реакций 1–6.

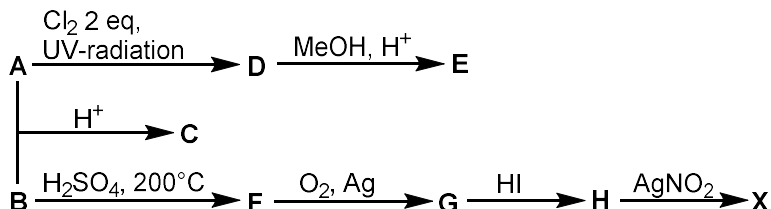
Задача № 11-3

Антибиотик со структурой **ТМ** был выделен в 1947 г. из культуральной жидкости бактерий вида *Streptomyces venezuelae*. Позже, при установлении его структуры, было обнаружено, что в нее входят нехарактерные для природных соединений нитро- и галогеналкильные группы.

Один из методов синтеза целевого соединения включает пять стадий. Исходным веществом служит альдегид **0**:



Для получения веществ **E** и **X** необходимы еще несколько подготовительных операций. Исходными выступают кислота **A**, получаемая при каталитическом окислении *n*-бутана, и этанол **B**, генетически связанный с кислотой **A**. При их взаимодействии получается вещество **C**, применяемое как растворитель.



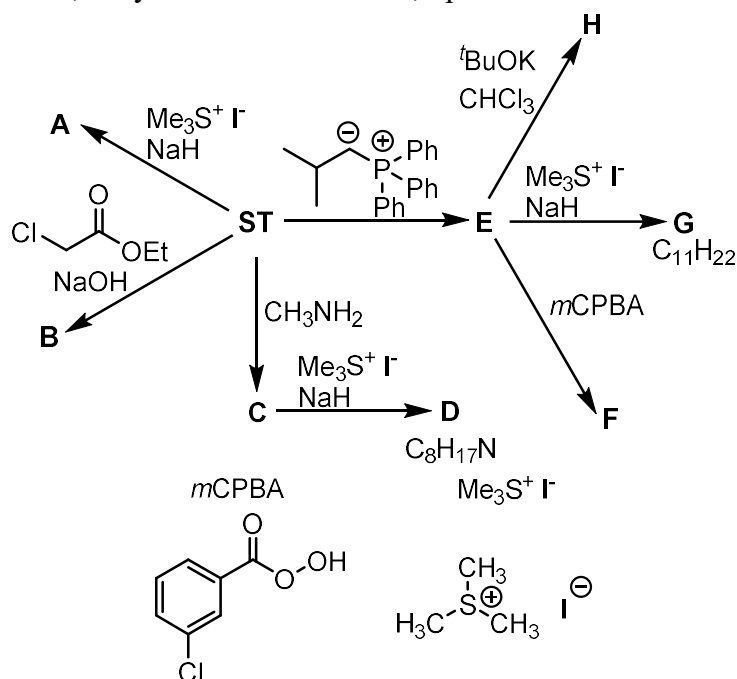
В процессе основного синтеза произведен элементный анализ промежуточного вещества **3**, состав которого определен как $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7$.

1. Изобразите структуры веществ **A** – **H**, **0** – **4**, **X** и **TM** без учета стереоизомерии.

Задача №11-4

В современной органической химии важное место занимают реакции с участием илидов (серы в реакции Кори-Чайковского и фосфора в реакции Виттига) и реакции малых карбо- и гетероциклов.

Разнообразие реакций, ведущих к этим циклам, представлено на схеме:



Стартовое вещество **ST**с брутто-формулой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ получается при последовательной обработке ацетона магнием и водным раствором кислоты.

1. Изобразите структуры веществ **A** – **H** и **ST** без учета стереоизомерии.
2. Напишите механизм реакции образования вещества **ST** и перехода **ST** – **B**.
3. Какая частица участвует в реакции **E** – **H**? Укажите название и формулу. Какой она несет заряд?

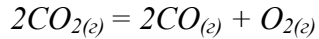
Задача №11-5

При температуре 400°C и суммарном давлении $101,3$ кПа протекает реакция восстановления оксида никеля (II) в токе угарного газа (*реакция 1*). В момент равновесия парциальное давление угарного газа составило $38,1$ кПа. При аналогичной температуре для реакции разложения оксида никеля (II) (*реакция 2*) парциальное давление кислорода составило $5 \cdot 10^{-10}$ кПа.

Примечание. При расчете констант равновесия давление подставлять в кПа.

1) Составьте уравнения реакции 1 и 2, рассчитайте их константы равновесия.

2) Рассчитайте константу равновесия для реакции 3:



3) Определите равновесный состав смеси (в кПа) для реакции 3, если общее давление в системе будет составлять 90 кПа.