

10-1

Металл **М** в степени окисления + 3 имеет электронную конфигурацию d^6 , которая способствует образованию очень прочных низкоспиновых комплексных соединений. **М** обычно присутствует как примесь в минералах никеля. В ряду напряжений находится до водорода, способен растворяться в соляной кислоте (*реакция 1*), растворяется в разбавленной азотной кислоте (*реакция 2*), при нагревании взаимодействует с кислородом (*реакция 3*). Металл **М** является хорошим комплексообразователем. Комплексообразование стабилизирует соединения в малоустойчивой для **М** степени окисления +3.

Для получения вещества **Х**, хлорид аммония растворяют в 25% растворе аммиака. К полученному раствору медленными порциями добавляют соль **А**, полученную перекристаллизацией из 200 г, насыщенного при 60 °С раствора при охлаждении до 20 °С. Растворимость соли **А** при 20 °С составляет 172,79 г /100 г H_2O , растворимость при 60 °С – 200,41 г / 100 г H_2O . Затем в реакционную смесь постепенно добавляют 30% раствор пероксида водорода и нагревают на водяной бане для разложения избытка пергидроля (*реакция 1*). При этом раствор окрашивается в винно-красный цвет. При добавлении концентрированной соляной кислоты с последующим нагреванием на плитке выпадает розово-фиолетовый осадок вещества **Х**. В случае проведения этой реакции в присутствии активированного угля, образуется вещество **У** оранжевого цвета, которое имеет такой же качественный состав, что и **Х** (*реакция 2*). При добавлении избытка раствора нитрата серебра к равным объемам изомольных растворов **Х** и **У**, в обоих случаях образуется белый творожистый осадок, мольное количество которого соотносится как 1:1,5 соответственно. (*реакция 3,4*).

Известно, что:

- Соли металла **М** широко применяются в приборах для измерения влажности за счет возможности обратимо присоединять и отщеплять молекулы воды, образуя при этом окрашенные соединения. Так, соль **А** используется для приготовления индикаторного силикагеля (ГОСТ 8984-75). В результате термической обработки вещества **А** в диапазоне температур 25 – 150 °С образуется вещество **В**, при этом, происходит последовательное изменение окраски промежуточных продуктов термической деструкции: розово-малиновая → розовая → сине-фиолетовая → голубая. На каждом этапе выделяется только один газообразный продукт. Общая потеря массы составляет 45,38%.
- В состав соли **А** входит металл, который получил свое название от шуточного названия «земель», содержащих этот металл, которое означало «подземный гном, насмешливый дух, бессовестный дух», в связи с тем, что примесь этой руды мешала выплавке металлов.
- При термическом разложении 2 г вещества **Х** образуется 1,038 г вещества **В**. (*реакция 5*)
- При добавлении сульфида натрия к раствору вещества **Х** выпадает осадок черного цвета. (*реакция 6*)
- Магнитный момент вещества **У** равен 0;

1. Установите формулы веществ **А**, **В**, **Х**, **У**. Ответ подтвердите необходимыми расчетами. Приведите названия.
2. Напишите уравнения описанных реакций.

3. Рассчитайте массу вещества **X**, которая может быть получена из вещества **A**, полученного при перекристаллизации 200 г, насыщенного при 60 °С раствора при охлаждении до 20 °С. При расчете не учитывать потери при перекристаллизации. Выход вещества **X** считать равным 90%.
4. Приведите тривиальные названия веществ **X** и **Y**.

Решение:

1. Металл **M** в степени окисления + 3 имеет электронную конфигурацию d^6 и последовательное изменение окраски промежуточных продуктов термической деструкции говорит о том, что это кобальт.

Соль **A** используется для приготовления индикаторного силикагеля (ГОСТ 8984-75). В результате термической обработки вещества **A** в диапазоне температур 25 – 150 °С образуется вещество **B**, при этом, происходит последовательное изменение окраски промежуточных продуктов термической деструкции: розово-малиновая → розовая → сине-фиолетовая → голубая. На каждом этапе выделяется только один газообразный продукт. Общая потеря массы составляет 45,38%

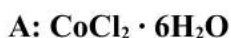
Потеря массы 45,38% соответствует потере n молекул воды при нагревании. Следовательно, формула кристаллогидрата: $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



$$130 + 18n - 100\%$$

$$18n - 45,38\%$$

$$n = 6$$

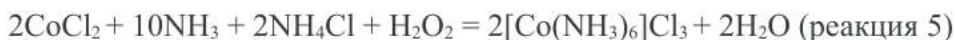


2.

1. $\text{Co} + 2\text{HCl} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2$ (реакция 1)
2. $3\text{Co} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ (реакция 2)
3. $2\text{Co} + \text{O}_2 = 2\text{CoO}$ (реакция 3)



В присутствии катализатора – Сакт:



$$n(\text{AgCl})_X : n(\text{AgCl})_Y = 2:3 = 1:1,5$$

X: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ пентаамминхлорокобальта(III) хлорид

Y: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – гексаамминкобальта(III) хлорид



$$n([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2) = 2/250,5 = 0,008 \text{ моль} = n(\text{CoCl}_2)$$

$$m(\text{CoCl}_2) = 0,008 \cdot 130 = 1,038 \text{ г (соответствует условию задачи)}$$



3. Найдем массу $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ которая выпадет в осадок при перекристаллизации из 200 г, насыщенного при 60 °С раствора при охлаждении до 20 °С:

Растворимость при 60°С

200,41 г ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – в 100 г H_2O

200,41 г ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – в 300,41 г раствора

109,47 г (CoCl_2) – в 300,41 г раствора

72,88 г (CoCl_2) – в 200 г раствора

$$\omega(\text{CoCl}_2) = 72,88/200 = 0,364$$

Растворимость при 20°С

172,79 г ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – в 100 г H_2O

172,79 г ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – в 272,79 г раствора

94,38 г (CoCl_2) – в 272,79 г раствора

$$\omega(\text{CoCl}_2) = 94,38/272,79 = 0,346$$

$$\omega(\text{CoCl}_2) = (m(\text{CoCl}_2)^{60} - m(\text{CoCl}_2)\downarrow) / (m(\text{раствора})^{60} - m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})\downarrow)$$

Пусть $m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})\downarrow$ - x г

Тогда $m(\text{CoCl}_2) = 0,546x$

$$\mathbf{X = 18,4 \text{ г } CoCl_2 \cdot 6H_2O}$$

$$\mathbf{m(\text{CoCl}_2) = 10,05 \text{ г}}$$



$$n([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2) = n(\text{CoCl}_2) = 10,05/130 = 0,077 \text{ моль}$$

$$m \text{ теор}([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2) = 250,5 \cdot 0,077 = \mathbf{19,4 \text{ г}}$$

$$m \text{ практ}([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2) = 19,4 \cdot 90/100 = \mathbf{17,5 \text{ г.}}$$

4.

X: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ пурпуреосоль

Y: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – лутеосоль

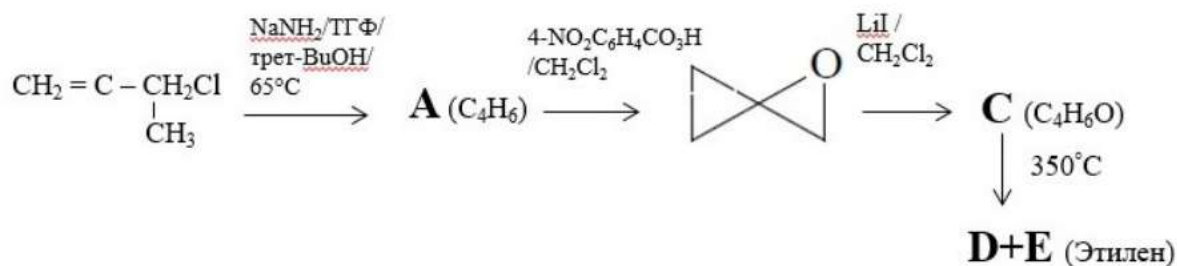
Критерии оценивания:

№	Критерий оценивания	Балл
1	Установление формулы веществ A, B: по 2 балла	4 балла
	Установление формулы веществ X, Y: по 3 балла	6 баллов
	(без расчетов или логического объяснения 0 баллов)	
	Названия: по 0,5 балла	1 балл
2	Уравнения реакций (1-9): по 2 балла	18 баллов
3	Расчет массы A: 4 балла	4 балла
	Расчет массы X: 2 балла (без учета выхода 1 балл)	2 балла

4	Тривиальные названия веществ X и Y : по 0,5 баллов	1 балл
	Итого	36 баллов

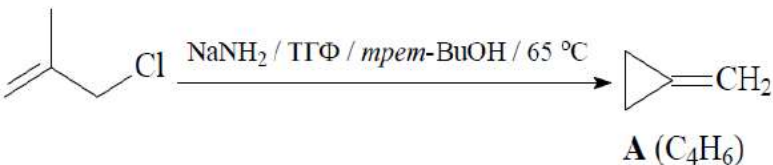
10-2

Вещество **D** является крупнотоннажным продуктом промышленного органического синтеза и используется в качестве ацилирующего агента. В промышленности вещество **D** получают пиролизом соответствующей карбоновой кислоты. Существуют и другие многочисленные способы получения вещества **D**, например, один из них приведён на схеме:



- Приведите структурные формулы соединений **A – E**.
- Соотнесите спектральные характеристики соединения **C** к его структуре: спектр ^1H ЯМР (δ , м. д.): 1,98 мультиплет (2H, $J = 8$ Гц); 3,03, триплет (4H, $J = 8$ Гц); ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1780.
- Приведите уравнения реакций и названия продуктов ацилирования веществом **D** соединений:
 - этанол;
 - уксусная кислота;
 - диметиламин;
 - тетрагидрофуран.

Критерии оценивания:

	Решение и критерии оценки	Всего баллов
1.	За каждую структурную формулу соединений A, C, D, E по 3 б.  A (C₄H₆)	12 б

	A (C_4H_6) B (C_4H_6O)	
	B (C_4H_6O) C (C_4H_6O) B (C_4H_6O) C (C_4H_6O)	
	D E	
2.	Интерпретация спектральных данных: по 2 б. за каждое значение Спектральные характеристики соединения С. Спектр 1H ЯМР (δ , м. д.) : 1,98 мультиплет (2H, $J = 8$ Гц) – группа CH_2 ; 3,03, триплет (4H, $J = 8$ Гц) – $CH_2C(O)CH_2$ ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1780 ($C=O$).	6 б
3.	За каждую реакцию по 2б, за каждое название по 1б.	12 б
	А) $H_2C=C=O + CH_3CH_2OH \rightarrow$ Этилацетат	
	Б) $H_2C=C=O + CH_3COOH \rightarrow$ Уксусный ангидрид	
	В) $H_2C=C=O + (CH_3)_2NH \rightarrow$ N,N-Диметилацетамид	
	Г) $H_2C=C=O +$ $\rightarrow$ ϵ-Капролактон	
	ИТОГО	30

10-3

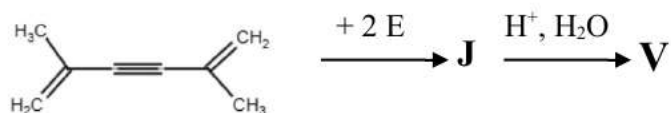
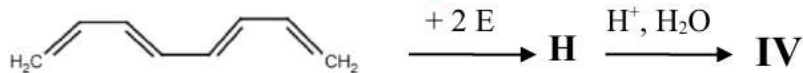
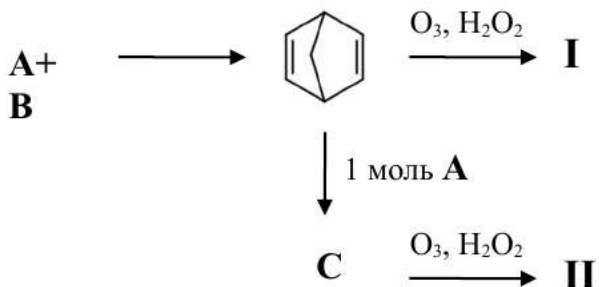
Впервые реакция диенового синтеза была описана Отто Дильсом и Куртом Альдером в 1928 году и с тех пор служит мощным и широко применяемым инструментом для

получения сложных органических соединений. За открытие этой реакции учёные были удостоены Нобелевской премии по химии в 1950 году.

Препаративное осуществление реакции Дильса - Альдера не вызывает каких-либо затруднений — простое смешение компонентов, чаще в инертном растворителе, и нагрев до умеренных температур приводит к аддуктам, как правило, с высокими выходами.

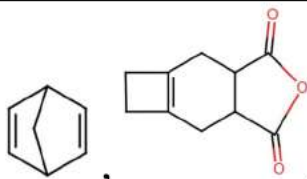
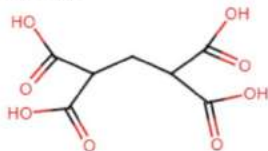
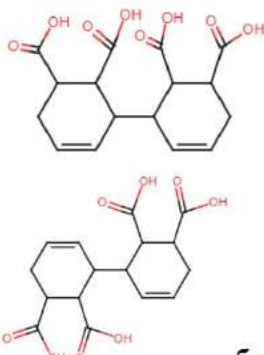
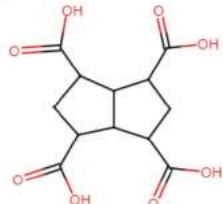
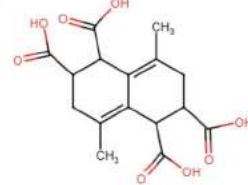
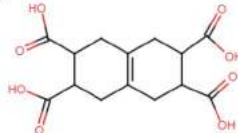
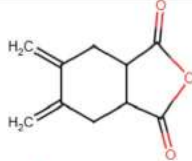
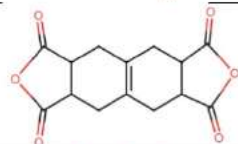
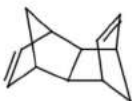
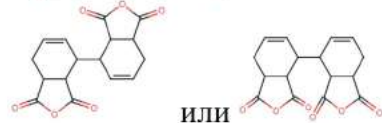
Синтез соединений I-V основан на реакции Дильса - Альдера. Перечислите промежуточные соединения в указанных схемах синтеза, полученные этим способом. Приведите структурные формулы соединений I-V и укажите их названия.

Установите строение соединений A-H, J.



Критерии оценивания:

	Решение и критерии оценки	Всего баллов
1.	Соединения, полученные реакцией Дильса-Альдера. За каждое соединение по 1 б.	5 б

	 , G, H, J		
2.	Структурные формулы соединений I-V и их названия: по 2 б. за структуру и по 1 б. за название (могут засчитываться и иные возможные названия).		15 б
I	 пропан-1,1,3,3-тетракарбоновая кислота (2,4-дикарбоксипентандиовая кислота)	IV	 или бициклогексил-5,5'-диен-2,2',3,3'-тетракарбоновая кислота
II	 бицикло[3,3,0]октан-2,4,6,8-тетракарбоновая кислота	V	 5,10-диметилбицикло[4,4,0]окта-5,10-диен-2,3,7,8-тетракарбоновая кислота
III	 бицикло[4,4,0]окт(1,6)ен-3,4,8,9-тетракарбоновая кислота		
3.	Структурные формулы соединений A-H, J – по 2 б. за каждую структуру		18 б
A		F	
B	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	G	
C		H	 или

D		J		
E				
	Всего			38 6

10-4

Соединения со структурой перовскита используются в качестве различных функциональных материалов, это магнитные материалы, катализаторы, люминофоры, топливные элементы, материалы для солнечных батарей и высокотемпературных сверхпроводников.

Общая формула оксидов со структурой перовскитов – ABO_3 , где А и В катионы металлов причем А имеет больший ионный радиус, чем В. Идеальная кубическая структура перовскита удовлетворяет условию: $R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O)$, где R_A , R_B , R_O – соответствующие катионные и анионные радиусы. В большинстве случаев структура перовскита неидеальна. Степень искажения оценивают с помощью фактора толерантности, предложенного Гольдшмидтом, который вычисляется по формуле:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O) \cdot \sqrt{2}}$$

чем ближе значение t к 1, тем совершеннее структура перовскита.

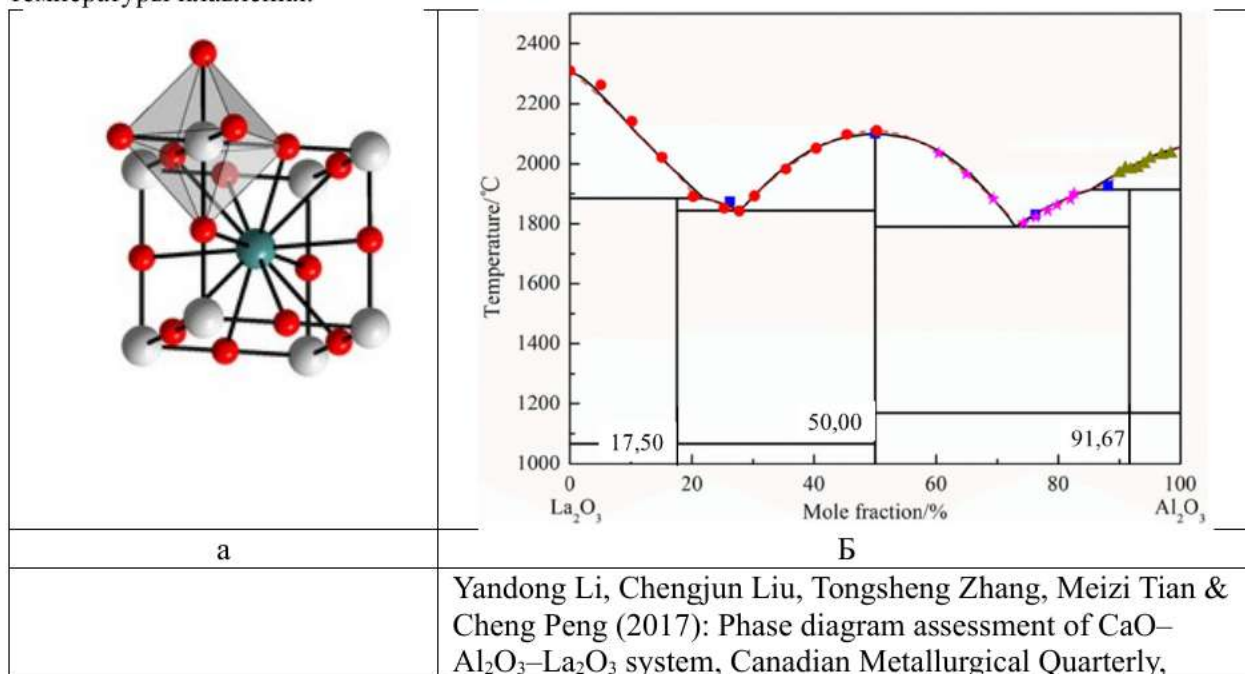
Алюминаты редкоземельных элементов состава $LnAlO_3$ могут образовывать структуру перовскита.

1. Используя значения ионных радиусов La^{3+} , Y^{3+} , Al^{3+} и O^{2-} , равных 1,50, 1,04, 0,68 и 1,26 Å соответственно покажите, какое из соединений $LaAlO_3$ или $YAlO_3$ кристаллизуется в кубической структуре перовскита.

2. Проанализируйте элементарную ячейку перовскита (рис., а). Укажите координационные числа катионов А и В. Назовите их координационные многогранники. Рассчитайте число структурных единиц каждого атома в элементарной ячейке.

3. Проанализируйте фазовую диаграмму двухкомпонентной системы $La_2O_3 - Al_2O_3$ (рис., б)

Рассчитайте составы химических соединений, приведенных на диаграмме. Укажите их температуры плавления.



Решение:

1. Радиус лантана и иттрия больше радиуса алюминия, поэтому катион А – La или Y, катион В –

Al. Для LaAlO_3 $t = \frac{(1,50+1,26)}{(0,68+1,26)\sqrt{2}} = 1,007$. Для YAlO_3 $t = \frac{(1,04+1,26)}{(0,68+1,26)\sqrt{2}} = 0,839$. В кубической

структуре перовскита кристаллизуется алюминат лантана.

2. КЧ(La) = 12, КМ – кубооктаэдр. КЧ(Al) = 6, КМ – октаэдр. Z(La) = 1 (внутри ячейки), Z(Al) = $1/8 \cdot 8 = 1$ (в вершинах ячейки), Z(O) = $1/4 \cdot 12 = 3$ (на ребре ячейки).

3. В системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ три химических соединения с мольным соотношением $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ равным 17,5:82,5 (плавится с разложением); 50:50 (плавится без разложения) и 91,67:8,33 (плавится с разложением).

Состав: 17,5:82,5 или 1:4,71 или 7:33 (целые числа), формула $\text{La}_{33}\text{Al}_7\text{O}_{60}$, $T_{\text{пл}} = 1890^\circ\text{C}$

50:50 или 1:1 (целые числа), формула LaAlO_3 , $T_{\text{пл}} = 2100^\circ\text{C}$

8,33:91,67: или 1:11 (целые числа), формула $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, $T_{\text{пл}} = 1910^\circ\text{C}$.

Критерии оценивания

№	Критерий оценивания	Балл
1	Расчет фактора толерантности и обоснование структуры перовскита (<i>без расчета 1 балл</i>)	5 баллов
2	Координационные числа катионов А и В: по 2 балла	4 балла
	Координационные многогранники: по 2 балла	4 балла
	Число структурных единиц атома в элементарной ячейке: по 2 балла	4 балла
3	Составы химических соединений: по 2 балла	6 баллов
	Температуры плавления: по 1 баллу	3 балла
	ИТОГО	26 баллов

ИТОГО**130 баллов**