

11-1

Металл **М** получил свое название от шуточного названия «земель», содержащих этот металл, которое означало «подземный гном, насмешливый дух, бесовский дух», в связи с тем, что примесь этой руды мешала выплавке металлов. **М** обычно присутствует как примесь в минералах никеля. Относится к семейству d-металлов. 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**, содержащую металл **М**, 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 H₂O, растворимость при 60 °С – 200,41 г / 100 г H₂O. Затем в реакционную смесь постепенно добавляют 30% раствор пероксида водорода и нагревают на водяной бане для разложения избытка пергидроля (*реакция 4*). 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 5*). При добавлении избытка раствора нитрата серебра к равным объемам изомолярных растворов **Х** и **У**, в обоих случаях образуется белый творожистый осадок, мольное количество которого соотносится как 1:1,5 соответственно. (*реакция 6,7*).

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%.
- При термическом разложении 2 г вещества **Х** образуется 1,038 г вещества **В**. (*реакция 8*)
- При добавлении сульфида натрия к раствору вещества **Х** выпадает осадок черного цвета. (*реакция 9*)
- 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**.
5. Какие валентные орбитали металла принимают участие в образовании σ связи в комплексных ионах? Укажите тип гибридизации валентных атомных орбиталей, приведите диаграмму расщепления энергетических уровней кристаллическим полем лигандов в октаэдрическом комплексе и укажите, как размещаются электроны по орбиталям, исходя из предположения, что комплексы образуются с участием лиганда сильного поля. Какие это комплексы - низкоспиновые или высокоспиновые?

Решение:

1. d -металл **M**, который присутствует как примесь в минералах никеля и образует окрашенные соли, последовательно меняющие окраску промежуточных продуктов термической деструкции это кобальт.

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)

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%

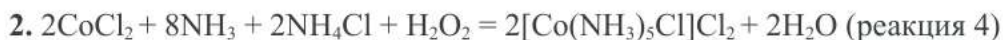
Потеря массы 45,38% соответствует потере n молекул воды при нагревании. Следовательно, формула кристаллогидрата: $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



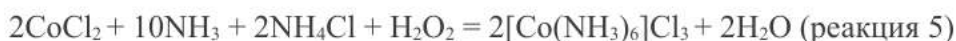
$$130 + 18n = 100\%$$

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

$$n = 6$$



В присутствии катализатора – Сакт:



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



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 $m(\text{CoCl}_2) = 0,546x$

$$\mathbf{X = 18,4 \text{ г } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

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



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

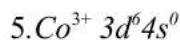
$$m \text{ теор}([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2) = 250,5 \cdot 0,077 = \mathbf{19,4 \text{ г}}$$

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

4.

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

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



d^2sp^3 – гибридизация

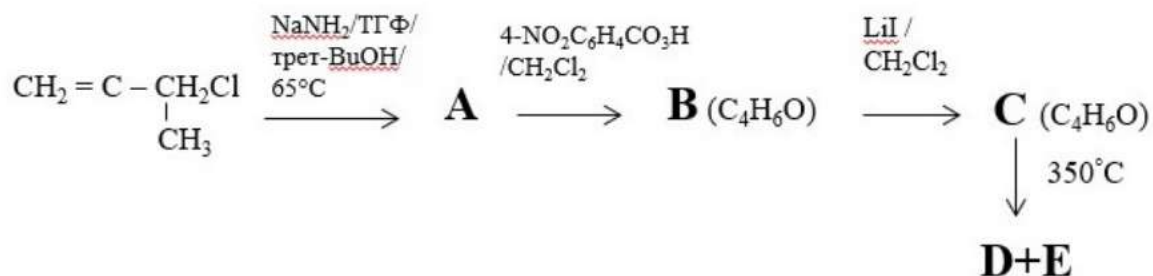
низкоспиновый комплекс

Критерии оценивания:

№	Критерий оценивания	Балл
1	Установление формулы веществ A , B : по 2 балла Установление формулы веществ X , Y : по 3 балла (без расчетов или логического объяснения 0 баллов) Названия: по 0,5 балла	4 балла 6 баллов 1 балл
2	Уравнения реакций (1-9): по 2 балла	18 баллов
3	Расчет массы A : 4 балла Расчет массы X : 2 балла (без учета выхода 1 балл)	4 балла 2 балла
4	Тривиальные названия веществ X и Y : по 0,5 баллов	1 балл
	Валентные орбитали	0,5 баллов
	Расщепление d-орбиталей и расположение электронов	0,5 баллов
	Тип гибридизации	0,5 баллов
	Низкоспиновый комплекс	0,5 баллов
	Итого	38 баллов

11-2

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:

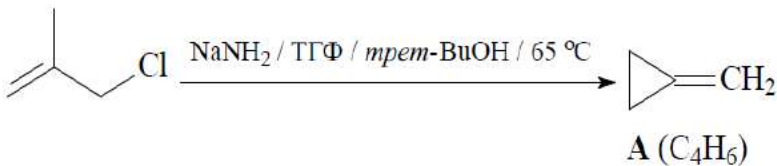
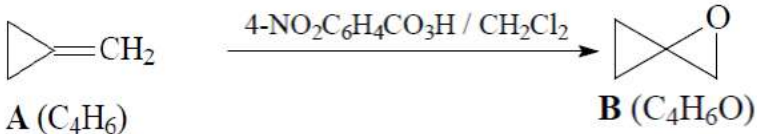
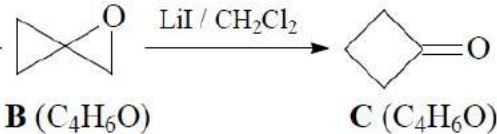
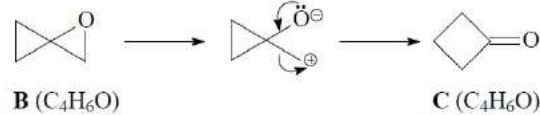
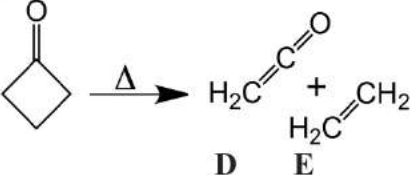


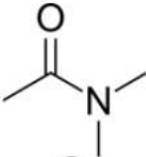
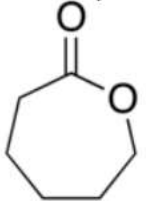
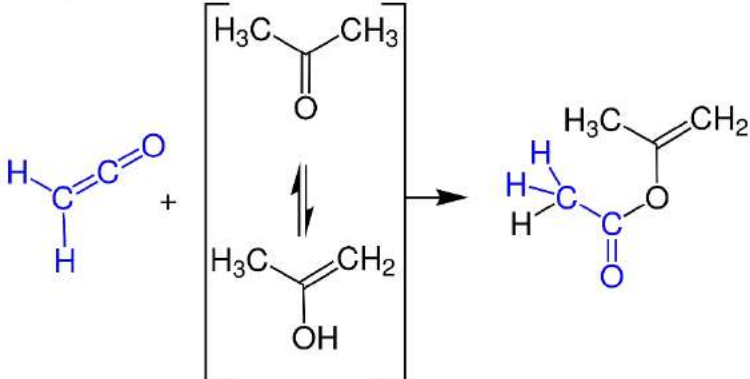
- Приведите структурные формулы соединений **A** – **E**.
- Соотнесите спектральные характеристики соединения **C** к его структуре: спектр ^1H ЯМР (δ , м. д.): 1,98 мультиплет (2H, $J = 8$ Гц); 3,03, триплет (4H, $J = 8$ Гц); ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1780.
- Приведите уравнения реакций и названия продуктов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

Г) тетрагидрофуран.

4. Предложите механизм взаимодействия ацетона с веществом **D**, укажите название продукта.

Решение:

	Решение и критерии оценки	Всего баллов
1.	За каждую структурную формулу соединений А – Е по 2 б.  <chem>CC(C)=CCl >> C1CC1=C</chem> A (C₄H₆)  <chem>C1CC1=C + O=C(O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1 >> C12CC1OC2C=C</chem> B (C₄H₆O)  <chem>C12CC1OC2C=C + LiH >> C1CCC1=O</chem> C (C₄H₆O)  <chem>C12CC1OC2C=C >> C1CCC1=O</chem> B (C₄H₆O) → C (C₄H₆O)  <chem>C1CCC1=O >> C=CC=O + C=CC#N</chem> D E	10 б
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 CH₂; 3,03, триплет (4H, J = 8 Гц) – CH₂C(O)CH₂ ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1780 (C=O).	6 б
3.	За каждую реакцию по 2б, за каждое название по 1б А) <chem>H2C=C=O + CCO >> CC(=O)OCC</chem> Этилацетат Б) <chem>H2C=C=O + CC(=O)O >> CC(=O)OC(=O)C</chem> Уксусный ангидрид	12 б

	В) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C} + (\text{CH}_3)_2\text{NH} \rightarrow$  Г) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C} +$  $\rightarrow$ 	N,N-Диметилацетамид ε-Капролактон
4.	Механизм реакции, содержащий keto-енольные таутомеры. По 2б. за структуру енола и продукта. Название продукта - 1 б. Кетены взаимодействуют с енолизируемыми карбонильными соединениями. В реакции этенона с ацетоном образуется пропен-2-илацетат: 	5 б
	Всего	33 б

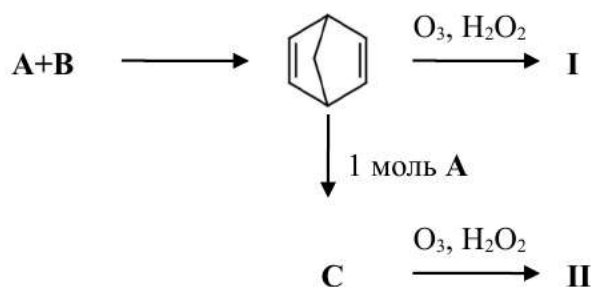
11-3

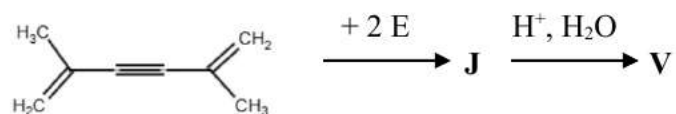
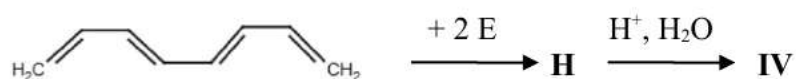
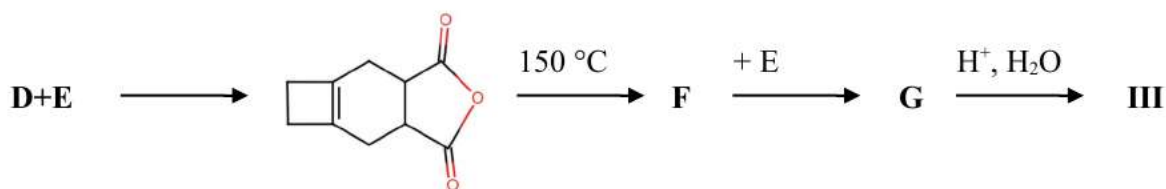
Впервые реакция диенового синтеза была описана Отто Дильсом и Куртом Альдером в 1928 году и с тех пор служит мощным и широко применяемым инструментом для получения сложных органических соединений. За открытие этой реакции учёные были удостоены Нобелевской премии по химии в 1950 году.

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.

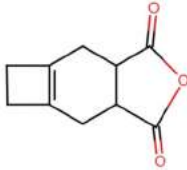
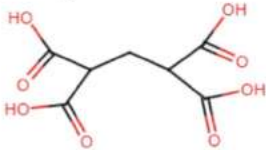
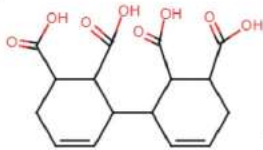
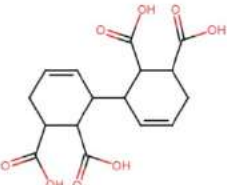
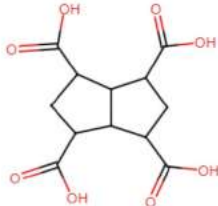
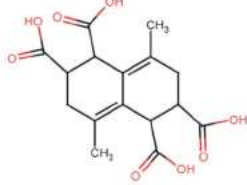
Синтез соединений I-V основан на реакции Дильса - Альдера. Перечислите промежуточные соединения в указанных схемах синтеза, полученные этим способом. Приведите структурные формулы соединений I-V и укажите их названия.

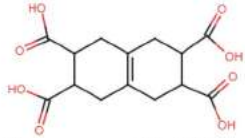
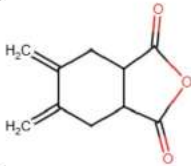
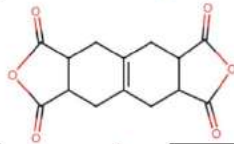
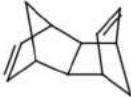
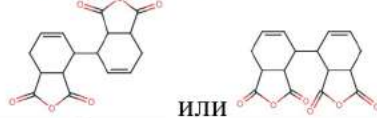
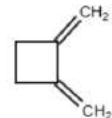
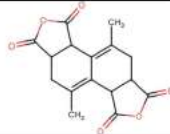
Установите строение соединений А-Н, J.





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 А-Н, J – по 2 б. за каждую структуру				18 б
A		F			
B	HC ≡ CH	G			
C		H	 или		
D		J			
E					
	Всего				38 б

11-4

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:

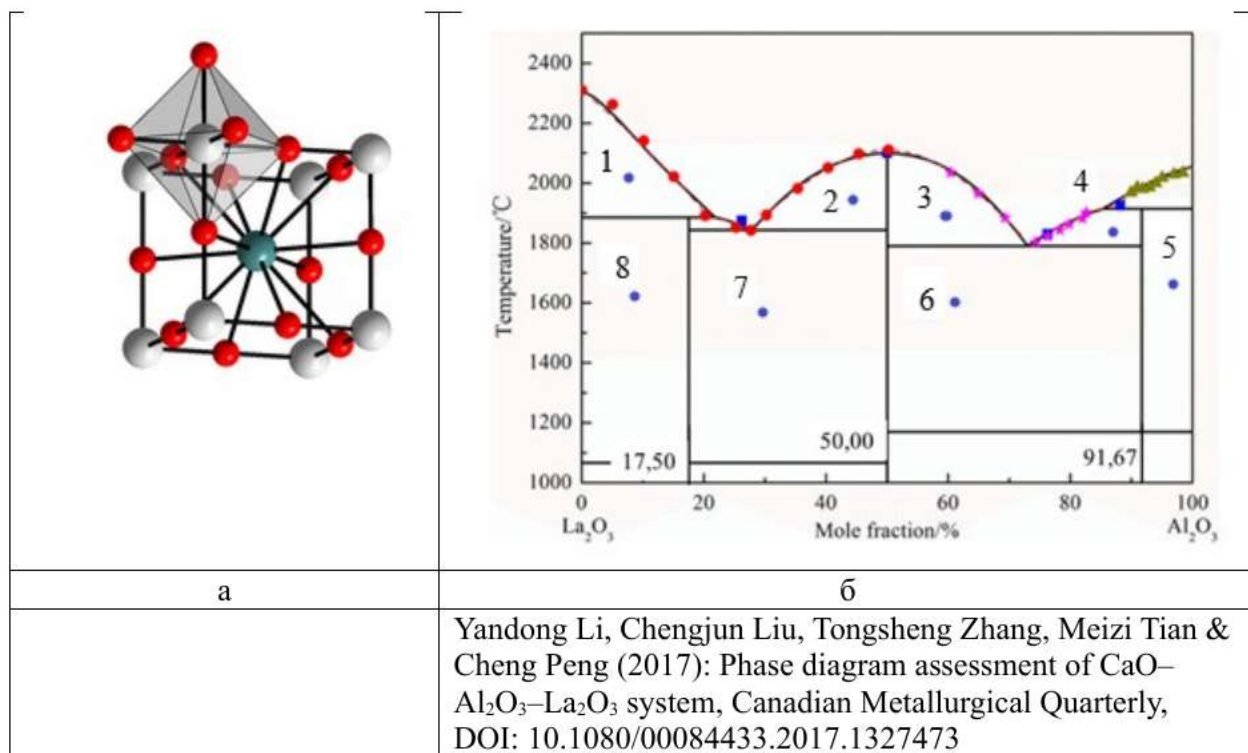
$$t = \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O) \cdot \sqrt{2}}$$

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.

- 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.
- Проанализируйте фазовую диаграмму двухкомпонентной системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис., б)
Рассчитайте составы химических соединений, приведенных на диаграмме. Укажите их температуры плавления.
- Укажите, какие фазы и какого состава находятся в равновесии в каждом поле на фазовой диаграмме (точки 1-8).



Решение:

- 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.
- $\text{KЧ}(\text{La}) = 12$, КМ – кубооктаэдр. $\text{KЧ}(\text{Al}) = 6$, КМ – октаэдр. $Z(\text{La}) = 1$ (внутри ячейки), $Z(\text{Al}) = 1/8 \cdot 8 = 1$ (в вершинах ячейки), $Z(\text{O}) = 1/4 \cdot 12 = 3$ (на ребре ячейки).
- 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 или (целые числа), формула $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, $T_{\text{пл}} = 1910^\circ\text{C}$.
-

1	2	3	4	5	6	7	8
Ж La_2O_3	Ж + LaAlO_3	Ж + LaAlO_3	Ж + $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ + Al_2O_3	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ + LaAlO_3	$\text{La}_{33}\text{Al}_7\text{O}_{60}$ + LaAlO_3	$\text{La}_{33}\text{Al}_7\text{O}_{60}$ + La_2O_3

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 Координационные многогранники: по 2 балла Число структурных единиц атома в элементарной ячейке: по 2 балла	4 балла 4 балла 4 балла
3	Составы химических соединений: по 2 балла Температуры плавления: по 1 баллу	6 баллов 3 балла
4	Состав фаз в каждой точке 1-8: по 0,5 баллов <i>Если школьник неправильно рассчитал состав химического соединения, но верно указывает состав фаз в точке или просто указал ХС1, ХС2 и т.д, то балл не снижается</i>	4 балла
	ИТОГО	30 баллов

Итого

139 баллов