10 класс

1. В кварцевый сосуд объемом 1 л поместили 0.1 г кристаллического хлорида аммония. Сосуд вакуумировали и запаяли. Какое давление установится в сосуде, если его нагреть до: а) 160 °С; б) 320 °С? Изменится ли давление, если изначально в сосуд поместили 5 г хлорида аммония?

Примечание. Для расчета константы равновесия Кр можно использовать уравнение $K_p = \exp(-\Delta_pH°_{298}/RT + \Delta_pS°_{298}/R)$, где $\Delta_pH°_{298}$ – стандартное изменение энтальпии реакции, $\Delta_pS°_{298}$ – стандартное изменение энтропии реакции.

Соединение	$\Delta_fH°_{298}$, кДж/моль	$S°_{298}$, Дж/моль·К
NH_4Cl (кр)	-314.2	95.8
NH_3 (г)	-46.2	192.6
HCl (г)	-92.3	186.8

Диссоциацией аммиака пренебречь.

(20 баллов)

Решение

При нагревании хлорид аммония диссоциирует по уравнению:

$$NH_4Cl\ (кр) = NH_3\ (г) + HCl\ (г)$$ **(1 балл)**

Константа равновесия записывается как $K_p = P(NH_3)\times P(HCl)$ **(1 балл)**

Рассчитаем стандартное изменение энтальпии и энтропии в реакции:

$$\Delta_pH°_{298} = -46.2 + (-92.3) – (-314.2) = 175.7\ кДж/моль$$ **(1 балл)**

$$\Delta_pS°_{298} = 192.6+186.8-95.8 = 283.6\ Дж/моль·К$$ **(1 балл)**

Определим значения констант равновесия при 433.15 (160+273.15) и 593.15 (320+273.15) К:

$$K_{433}=EXP(-175.7\times1000/(8.314\times433.15)+283.6/8.314) = 4.2\cdot10^{-7}$$ **(2 балла)**

$$K_{593}=EXP(-175.7\times1000/(8.314\times593.15)+283.6/8.314) = 0.22$$ **(2 балла)**

Поскольку $P(NH_3) = P(HCl)$, рассчитаем равновесные парциальные давления и общее давление Р в системе:

При 433.15 К:

$P(NH_3) = P(HCl) = \sqrt{4.2\cdot10^{-7}} = 6.5\cdot10^{-4}$ атм; $P = P(NH_3) + P(HCl) = 1.3\ 10^{-3}$ атм **(2 балла)**

При 593.15 К:

$P(NH_3) = P(HCl) = \sqrt{0.22} = 0.47$ атм; $P = P(NH_3) + P(HCl) = 0.94$ атм. **(2 балла)**

Если считать, что пар ведет себя как идеальный газ, то при 433.15 К в объеме 1 литр и давлении $1.3\ 10^{-3}$ атм в паре содержится $n=PV/(RT) = 1.3\ 10^{-3}\times1/(0.082\times433.15) = 3.66\times10^{-5}$ моль газа, что в пересчете на хлорид аммония составляет 1.83×10^{-5} моль × (14+4+35.5) г/моль = 0.00098 г. **(1 балл)** Таким образом, при этой температуре из 0.1 г хлорида аммония в пар перешло только 0.00098 г и общее давление в системе определяется равновесной диссоциацией, то есть равно $1.3\ 10^{-3}$ атм. Если взять 5 г хлорида аммония, давление останется прежним. **(2 балла)**

При температуре 593.15 К в объеме 1 литр и давлении 0.94 атм в паре содержится $n=PV/(RT) = 0.94\times1/(0.082\times593.15) = 0.019$ моль газа, что в пересчете на хлорид аммония составляет (0.019)/2 моль × (14+4+35.5) г/моль = 0.51 г. **(1 балл)** Таким образом, при этой

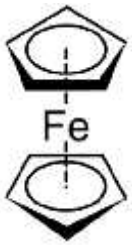
температуре 0.1 г хлорида аммония полностью перейдут в пар и общее давление в системе определяется количеством разложившегося хлорида аммония, n = 0.1 /(14+4+35.5) = 0.00187 моль, то есть количество пара 2×0.00187 моль = 0.00374 моль, **(1 балл)** а давление составит P=nRT/V = 0.00374 ×0.082×593.15/1 = 0.18 атм. **(1 балл)** Если взять 5 г хлорида аммония, то конденсированная фаза в системе останется и давление в системе будет определяться равновесной диссоциацией, то есть равно 0.94 атм. **(2 балла)**

ОТВЕТ:

Давления, атм в ампуле в зависимости от условий:

T	m=0.1 г	m=5г
160 °C	$1.3\ 10^{-3}$	0.18
320 °C	$1.3\ 10^{-3}$	0.94

2. В 1951 г. Т. Кили и П. Посон провели реакцию C_5H_5MgBr с $FeCl_2$ с целью получить новый углеводород, однако вместо этого синтезировали новое металлорганическое соединение - ферроцен (см. рис.). Позже оказалось, что это весьма типичное соединение циклопентадиенила с различными переходными металлами, имеющее «сэндвичевое» строение, в котором плоские пятичленные кольца – как куски хлеба, а металл – как начинка сэндвича.



Однако не все металлы образуют подобные структуры с пентадиенилом. Так, при взаимодействии галогенида металла А, содержащего 36.68% металла с NaC_5H_5, образуется комплекс I, содержащий 73,16% металла. Если же взять галогенид металла В (62,63% металла), то в результате аналогичной реакции образуется комплекс II, содержащий 77,78% металла.

Для того, чтобы получить сэндвичевую структуру металла В, необходимо его галогенид обработать веществом С, содержащей 30,67% металла, имеющим качественный состав аналогичный циклопентадиенилу натрия. В результате образуется металлоцен III, содержащей 53,36% металла В.

1. Какой углеводород хотели получить Кили и Посон? Нарисуйте его структурную формулу и назовите его по систематической номенклатуре. Предложите метод синтеза этого углеводорода из C_5H_5MgBr.
2. Определите формулы комлексов I-III. Напишите уравнения реакций их образования, описанных в задаче**.**
3. Почему циклопентадиенильное кольцо и цикл, входящий в состав соли С, плоские?
4. Попробуйте назвать комплекс III. Известно, что III очень легко окисляется кислородом воздуха. Однако если в кольца ввести суммарно 8 одинаковых заместителей (в результате чего массовая доля металла В уменьшается примерно в 2 раза), то такой металлоцен будет устойчив к окислению. Какие заместители для этого необходимо ввести в кольца? Почему из-за таких заместителей комплекс становится устойчивым к окислению кислородом?

(20 баллов)

Решение

1. Циклопентадиенилциклопентадиен. **(1 балл)**

$$C_5H_5MgBr + C_5H_5Br \rightarrow C_5H_5\text{-}C_5H_5 + MgBr_2$$ **(2 балла)**

2. В общем виде формула галогенида металла I может быть записана как MX_n. Зная массовую долю металла в галогениде. Можно составить уравнение:

$$0{,}3668 = \frac{M}{M + n}$$

Где M – молярная масса металла, n – степень окисления металла, X – молярная масса галогена. Уравнение можно решить перебором, поставляя n=1, 2, 3 и X = 19, 35.5 и т.д., пока не получится установить металл. Уравнению удовлетворяет $LaBr_3$. **(3 балла)**

Аналогично можно установить формулу галогенида металла II – UCl_4. **(3 балла)**

Уравнения образования комплексов I и II:

$$LaBr_3 + 3NaC_5H_5 = La(C_5H_5)_3 + 3NaBr$$ **(1 балл)**

$$UCl_4 + 4NaC_5H_5 = U(C_5H_5)_4 + 4NaCl$$ **(1 балл)**

Вещество С имеет качественный состав аналогичный циклопентадиенилу натрия, то есть в общем виде его формула может быть записана как $Na_xC_yH_z$. Зная массовую долю натрия в этой соли, можно составить уравнение:

$$0{,}3067 = \frac{23x}{23x + 12y + z}$$

Или

$$52x = 12y + z$$

Уравнение можно решить перебором индекса x

При x = 1 решений нет

При x = 2

$$12y + z = 104$$

$$y = 8,\ x = 8$$

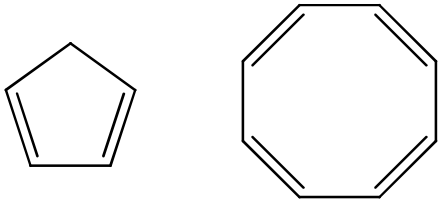
Таим образом формула C – $Na_2C_8H_8$ **(2 балла)**

Реакция образования комплекса III:

$$UCl_4 + 2Na_2C_8H_8 = U(C_8H_8)_2 + 4NaCl$$ **(1 балл)**

Формулы комплексов I-III можно так же установить или проверить по массовым долям металлов в них.

3. Ниже приведены структуры циклов, в ходящих в состав комплексов:



Оба этих цикла имеют отрицательный заряд, что следует из форм натриевых солей: $C_5H_5^-$ и $C_8H_8^{2-}$. Циклы являются ароматическими (а, следовательно, и плоскими), поскольку для них выполняется правило Хюккеля – это циклические структуры, со сопряженными двойными связями, причем суммарное число π-электронов в ароматической системе должно быть равно 4n+2, где n – натуральное число.

Для $C_5H_5^-$: 4 +2 = 6 (4 электрона от двух π-связей и 2 электрона из-за неподеленной электронной пары, располагающейся на атоме углерода) **(1 балл)**

Для $C_8H_8^{2-}$: 8 +2 = 10 (8 электронов от четырех π-связей и 2 электрона из-за отрицательного заряда этого аниона) **(1 балл)**

4. Комплекс III по аналогии можно назвать ураноцен. **(1 балл)**

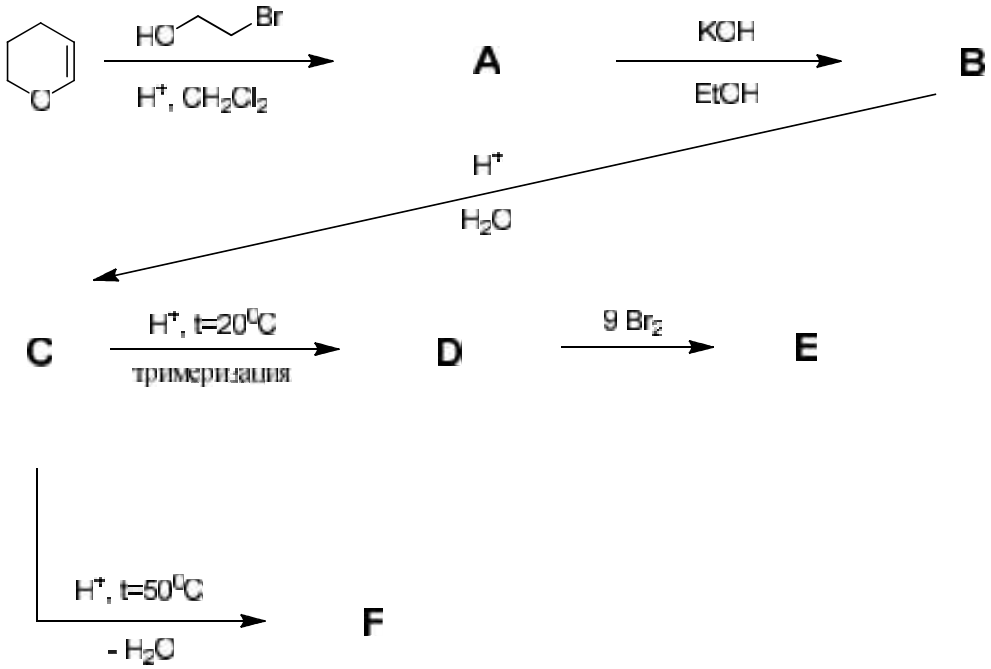
Формула замещенного цикла: $C_8H_4R_4$ (вместо 4 атомов водорода появляются 4 заместителя), тогда формула комплекса с ураном $U(C_8H_4R_4)_2$. Установить формулу заместителя можно опираясь на изменение массовой доли урана в комплексе:

$$0{,}232 = \frac{238}{238 + 12 \cdot 16 + 8 + 8R}$$

Откуда R ≈ 74 г/моль, что соответствует фенилу (77 г/моль). **(2 балла)**

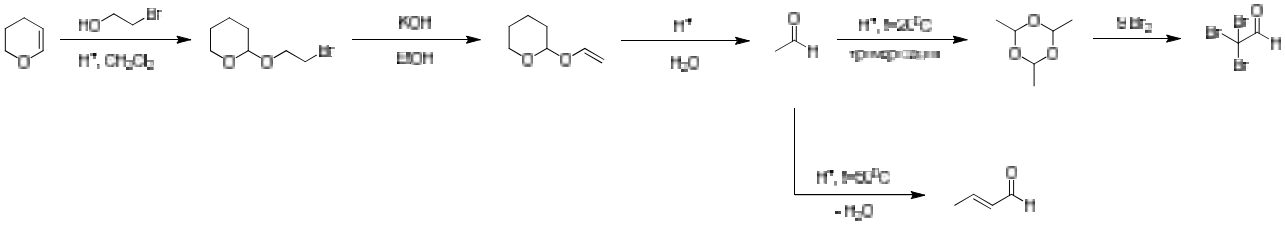
Из-за появления 8 объемных фенильных заместителей, возникают стерические (пространственные) помехи, препятствующие окислению урана кислородом. **(1 балл)**

3. Установите строение соединений **A-F**, ответ подтвердите соответствующими реакциями.



(20 баллов)

Решение

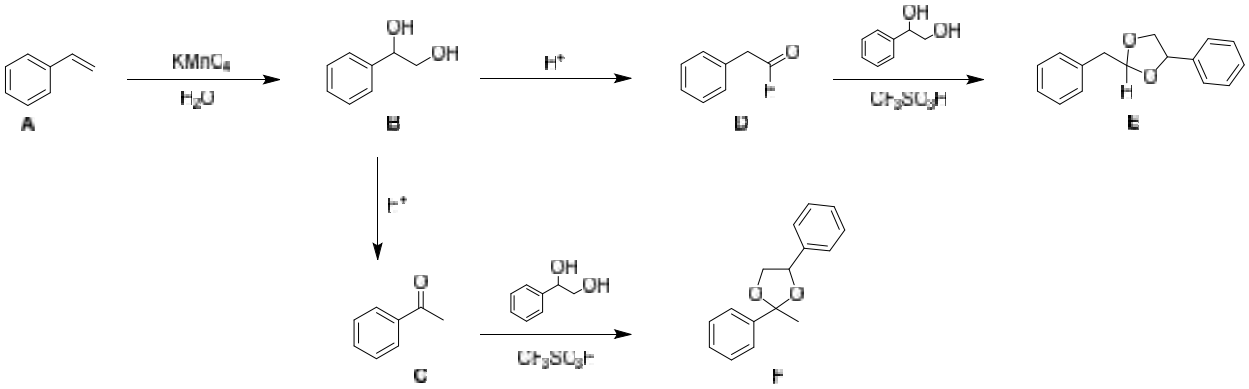


По **3 балла** за каждую структуру. По **0,5 балла** за каждую реакцию (не более **2 баллов** суммарно).

4. Жидкое вещество **A**, с очень неприятным запахом может быть окислено в соединение **B**. При нагревании **B** с 40%-ной серной кислотой получается смесь двух веществ, одно из которых в стандартных условиях жидкость **C**, а другое твердое вещество **D**. Число атомов углерода в молекулах **A**, **B**, **C** и **D** одинаково. В присутствии каталитических количеств трифторметансульфокислоты и при нагревании на водяной бане **B** реагирует с **C** в эквимолярном соотношении с образованием соединения **F**. В тех же условиях **B** и **D**, также вступая в реакцию в соотношении 1:1 дают вещество **E**. При 40^{o}C соединения **E** и **F** постепенно обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия. В присутствии щелочи ни **E**, ни **F** при 40^{o}C раствор перманганата калия не обесцвечивают. По данным элементного анализа вещество **E** имеет следующий состав C: 79.97%, H: 6.71%, O: 13.32%. Определить вещества **A** – **F** и привести схемы всех упомянутых реакций.

(20 баллов)

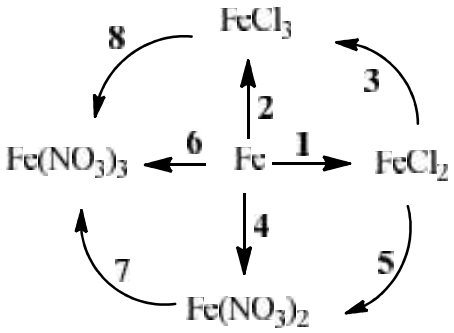
Решение



По **3 балла** за каждую структуру. По **0,5 балла** за каждую реакцию (не более **2 баллов** суммарно)

5. В приведенной схеме цифрами обозначены химические реакции. Каждой цифре отвечает только одно превращение (одна химическая реакция). Напишите уравнения всех реакций, указанных на схеме, и укажите условия их проведения.

(20 баллов)



Решение

1. $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$
2. $Fe + 1{,}5Cl_2 = FeCl_3$
3. $FeCl_2 + 0{,}5Cl_2 = FeCl_3$
4. $Fe + 2AgNO_3 = Fe(NO_3)_2 + 2Ag$
5. $FeCl_2 + 2AgNO_3 = Fe(NO_3)_2 + 2AgCl$
6. $Fe + 6HNO_{3\,(конц)} = Fe(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$ (при нагревании)
7. $Fe(NO_3)_2 + 2HNO_{3\,(конц)} = Fe(NO_3)_3 + NO_2 + H_2O$
8. $FeCl_3 + 3AgNO_3 = Fe(NO_3)_3 + 3AgCl$

Возможны альтернативные решения.

По **2,5 балла** за каждое правильное уравнение реакции с указанием условий.