

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Эшмаков Р.С.)

1. В начале задачи дано прозрачное указание на соответствие **А** малахиту, которому обыкновенно приписывают известную формулу $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Если указание на «Малахитовую шкатулку» П. П. Бажова в условии не помогло определить металл с первых строк, то можно воспользоваться расчётом по массовой доле кислорода в **Б**.

$$w(O) = \frac{n \cdot M_r(O)}{2M_r(M) + n \cdot M_r(O)} \Rightarrow M_r(M) = \frac{n \cdot M_r(O)}{2} \left(\frac{1}{w(O)} - 1 \right)$$

n	M (M), г/моль	n	M (M), г/моль
1	31.78	5	158.90 (Tb)
2	63.56 (Cu)	6	190.68 (Os)
3	95.34 (Mo)	7	222.45
4	127.12	8	254.23

Под описание подходит только оксид меди CuO , т. к. для Mo и Os степени окисления +3 и +5 не подходят, а тербий на воздухе не образует диоксида, кроме того все эти металлы являются достаточно редкими и рассеянными, и не могут образовывать минералов, являющихся поделочными камнями. Значит, **Б** – CuO .

Теперь, пользуясь известным соотношением масс **А** и **Б**, подтвердим состав **А**, полагая его формулу соответствующей известной $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$:

$$M((\text{CuOH})_2\text{CO}_3)/M(\text{CuO}) = 221.11/79.545 = 278. \text{ – состав } \mathbf{A} \text{ подтвержден.}$$

При растворении оксида меди (II) в разбавленной соляной кислоте образуется хлорид меди (II) CuCl_2 (**Г**), который в водном растворе имеет голубую окраску, благодаря образованию аквакомплекса меди (II).

При растворении солей или оксида меди (II) в концентрированных галогеноводородных кислотах могут образоваться тетраэдрические комплексы состава $\text{H}_2[\text{Cu}(\text{Hal})_4]$ или октаэдрические $\text{H}_2[\text{CuHal}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ – в зависимости от природы галогенид-иона и его концентрации. При наличии катиона щелочного металла в растворе можно выделить из раствора соответствующие комплексные соли. Рассчитаем состав соли **Д** по массовой доле калия в ней.

Из схемы реакций (получение **Д** из **Г**) следует, что в **Д** есть калий, вода,

медь и хлорид-анион (других в системе нет), т. е. состав Д может быть выражен формулой $K_xCuCl_{2+x} \cdot nH_2O$.

$$w(K) = \frac{x \cdot M_r(K)}{M_r(D)} = \frac{x \cdot 39.098}{x \cdot 39.098 + 63.546 + (2 + x) \cdot 35.543 + n \cdot 18.015} =$$

$$= \frac{x \cdot 39.098}{x \cdot 74.641 + 134.632 + n \cdot 18.015} = 0.2444$$

$$32.904 + n \cdot 4.403 = x \cdot 20.856$$

$$x = 1.578 + n \cdot 0.211$$

Целые значения достигаются при $n = 2$ $x = 2$, тогда состав соли Д – $K_2[CuCl_4(H_2O)_2]$.

Образование соли В происходит в схожих условиях, только источником меди служит её оксид, лигандом является бромид-ион, а в качестве катиона используется цезий. Также известно, что воды в составе нет. Состав соли В – $Cs_2[CuBr_4]^3$.

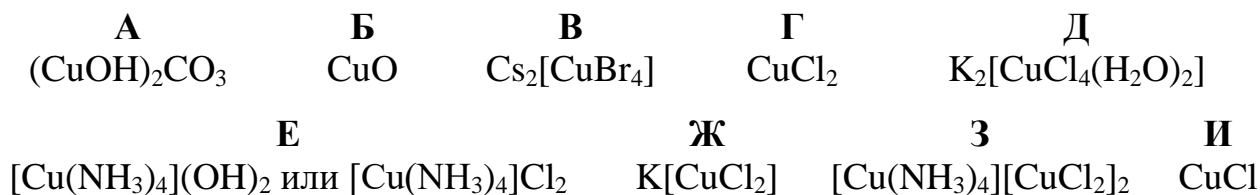
При выдерживании Д над медью без доступа воздуха происходит сопропорционирование с образованием хлоридного комплекса меди (I), по аналогии с соединениями серебра (I) для меди (I) характерно к. ч. = 2 $Ж = K[CuCl_2]$. При разбавлении раствора, концентрация хлорид-ионов снижается, комплекс разрушается и выпадет осадок И = $CuCl$.

Соли меди (II) реагируют с растворами аммиака с образованием квадратных комплексов состава $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, т.к. речь идет о растворе, то для написания уравнения реакции в качестве анионов можно выбирать OH^- или Cl^- . $E = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$ или $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$.

Реакция синтеза З из Ж и Е с точки зрения химии – это обыкновенная реакция обмена координационными сферами между $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ и $K[CuCl_2]$, которая при избыточной концентрации ионов аммония и хлорида (в синтезе используется NH_4Cl) приводит к осаждению из раствора при охлаждении соли состава $[Cu(NH_3)_4][CuCl_2]_2$. Её состав можно подтвердить,

³ Morosin B., Lingafelter E.C., *The crystal structure of cesium tetrabromocuprate(II)* // Acta Cryst., 1960, V. 13, p. 807

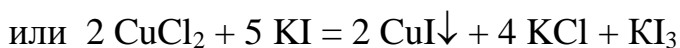
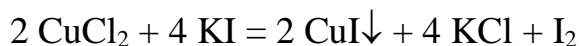
используя массовую доли меди: $\omega(\text{Cu}) = \frac{63.546 \cdot 3}{400.934} = 0.4755$, что согласуется с данными задачи.



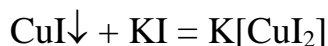
Уравнения реакций:

1. (CuOH)₂CO₃ = 2 CuO + CO₂ + H₂O
2. CuO + 2 HBr + 2 CsBr = Cs₂[CuBr₄] + H₂O
3. CuO + 2 HCl = CuCl₂ + H₂O
4. CuCl₂ + 2 KCl + 2 H₂O = K₂[CuCl₄(H₂O)₂]
5. K₂[CuCl₄(H₂O)₂] + Cu = 2 K[CuCl₂] + 2H₂O
6. K[CuCl₂] = KCl + CuCl↓
7. CuCl₂ + 6 NH₃ + 2 H₂O = [Cu(NH₃)₄](OH)₂ + 2 NH₄Cl
8. 2 K[CuCl₂] + [Cu(NH₃)₄](OH)₂ = [Cu(NH₃)₄][CuCl₂]₂ + 2 KOH

2. Если к растворам солей меди (II) добавлять иодид калия, то будет протекать окислительно-восстановительная реакция:

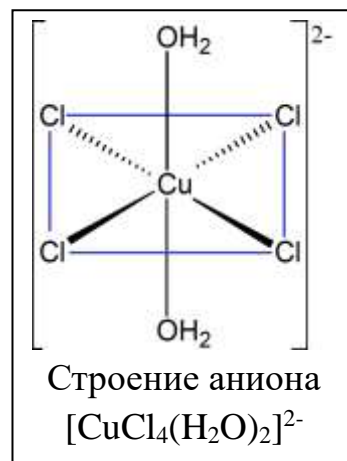


А в избытке KI выпадающий в осадок CuI растворяется:

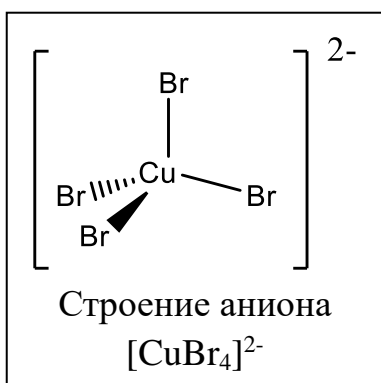


3. Объяснение различий структур можно привести с позиций стерии (использование представлений о размерах частиц) и энергии (оперирование теорией кристаллического поля или теорией поля лигандов). Первый подход является простым и в данном случае достаточным. Однако не воспрещается использовать и более сложный второй вариант. При этом оба варианта оцениваются одинаковым числом баллов.

Для ионов Cu^{2+} характерно квадратное окружение, однако часто этот квадрат условный, т. к. на бóльших расстояниях на оси перпендикулярной плоскости квадрата располагаются дополнительные лиганды. В частности, это реализуется в анионе соли Д, окрашенной в зеленый цвет (см. рисунок).



В анионе соли В отсутствуют молекулы воды, кроме



того, эта соль имеет красную

окраску, которая сильно отличается от синей или зеленой, характерной для солей меди (II). Изменение окраски связано с изменением строения, так, тетраэдрический анион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ окрашивает соли в оранжевый цвет, а $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ – в красный.

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Определение веществ А – И с обоснованием по 1 баллу
Уравнения реакций 1 – 8 по 1 баллу | 17 баллов |
| 2. Реакции с иодидом меди по 1 баллу | 2 балла |
| 3. Структуры анионов В и Д по 0.25 балла
Идея о связи строения и цвета – 0.5 балла | 1 балл |

ИТОГО: 20 баллов

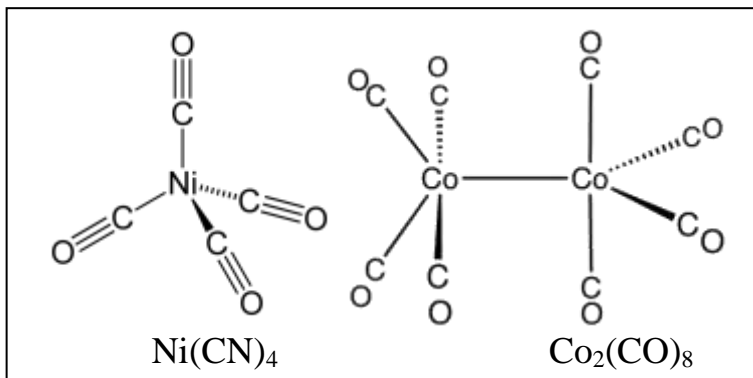
Решение задачи 10-2 (автор: Романов А.С.)

1. Хлорид А по условию задачи является гексагидратом, что позволяет легко определить его состав. $M_r(\text{A}) = n \cdot M_r(\text{Cl})/\omega(\text{Cl}) = 118.85 \cdot n$, где n – число атомов хлора на формульную единицу. $M_r(\text{A}) = M_r(\text{X}) + n \cdot M_r(\text{Cl}) + 6 \cdot M_r(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow M_r(\text{X}) = 83.40 \cdot n - 108.09$, при $n = 1$ $M_r(\text{X}) < 0$.

n	2	3	4
$M_r(\text{X})$	58.7	142.1	225.5
X	Ni, Co		Ra

Разумный ответ можно получить только при $n = 2$. При реакции **X** с угарным газом получается либо тетракарбонилникель – $\text{Ni}(\text{CO})_4$ либо октакарбонилдикообальт – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; КЧ кобальта в его карбониле не 4, а 5, поэтому можно однозначно сказать о том, что **X** = **Ni**. Так же догадаться о никеле можно из

предисловия к задаче, где говорилось о применении никеля в стекловарении для получения стёкол зеленого цвета. Кобальт, в отличие от никеля, окрашивает стёкла в синий цвет. **A** = $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



При добавлении оксалата калия к хлориду никеля образуется оксалат никеля, который разлагается с образованием пирофорного никеля. $M(\text{C}) = 58.693 / (1 - 0.6788) = 182.73 \text{ г/моль}$, что соответствует гидрату оксалата никеля. **D** = $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Пирофорный никель используется при получении тетракарбонилникеля (**E** = $\text{Ni}(\text{CO})_4$).

При умеренном нагревании гидрат хлорида никеля обезвоживается (**B** = NiCl_2).

Рассчитаем состав вещества **H** по массовым долям элементов $\omega(\text{Xe}) = 42.00 \%$; $\omega(\text{F}) = 48.62 \%$; $\omega(\text{X}) = 9.38 \%$;

	M_r	ω	ω / M_r	
Ni	58.693	9.38	0.1598	1
Xe	131.29	42.00	0.3199	2
F	18.998	48.62	2.5592	16

Получаем брутто-формулу $\text{Xe}_2\text{F}_{16}\text{Ni}$. Если предположить, что это комплексное соединение, содержащее анион $[\text{NiF}_6]^{2-}$, тогда состав катиона $[\text{Xe}_2\text{F}_{10}]^{2+}$. Обычно в состав ионов входит один центральный атом, значит два катиона $[\text{XeF}_5]^+$, тогда **H** = $(\text{XeF}_5)_2[\text{NiF}_6]$.

Фторид мышьяка (**V**) является кислотой Льюиса и вытесняет фторид

никеля (IV), содержащий 5 атомов на формульную единицу ($\mathbf{I} = \mathbf{NiF}_4$), который разлагается при температуре выше $-55\text{ }^\circ\text{C}$. Потеря массы составляет 14.1 %, это соответствует отщеплению одного атома фтора и образованию трифторида никеля ($\mathbf{J} = \mathbf{NiF}_3$).

NiF_4 является кислотой Льюиса и может реагировать с KF с образованием комплексного соединения $\mathbf{C} = \mathbf{K}_2[\mathbf{NiF}_6]$, которое также можно получить действуя на безводный хлорид никеля (II) хлоридом калия и фтором.

При взаимодействии хлорида никеля (II) с цианидом калия образуется цианид никеля, движущей силой этой реакции является образование осадка $\mathbf{F} = \mathbf{Ni}(\mathbf{CN})_2$. Под действием калия в жидком аммиаке происходит восстановление никеля.



$M(\mathbf{G}) = 58.693/0.2731 = 214.91\text{ г/моль}$, что отвечает формуле $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3$, однако в условии указано, что КЧ никеля равно 4, которое может быть реализовано в димерном анионе $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ (см. рисунок).



Итого:

A	B	C	D	E
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NiCl_2	$\text{K}_2[\text{NiF}_6]$	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
F	G	I	H	J
$\text{Ni}(\text{CN})_2$	$\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$	NiF_4	$(\text{XeF}_5)_2[\text{NiF}_6]$	NiF_3

2. Уравнения реакций:

- 1) $(\text{XeF}_5)_2[\text{NiF}_6] + 2\text{AsF}_5 = 2\text{XeF}_5[\text{AsF}_6] + \text{NiF}_4$;
- 2) $2\text{NiF}_4 = 2\text{NiF}_3 + \text{F}_2$
- 3) $\text{NiF}_4 + 2\text{KF} = \text{K}_2[\text{NiF}_6]$
- 4) $\text{NiCl}_2 + 2\text{KCl} + 3\text{F}_2 = \text{K}_2[\text{NiF}_6] + 2\text{Cl}_2$

⁴ Jarchow, O., Schulz, H. and Nast, R., *Structure of the Anion in Solid $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$* . // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1970, V. 9, p.71. doi:10.1002/anie.197000711

- 5) $\text{NiCl}_2 + 2\text{KCN} = \text{Ni}(\text{CN})_2\downarrow + 2\text{KCl}$
- 6) $2\text{Ni}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN} + 2\text{K} = \text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$
- 7) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{NiCl}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{KCl}$
- 9) $\text{NiC}_2\text{O}_4 = \text{Ni} + 2\text{CO}_2$
- 10) $\text{Ni} + 4\text{CO} = [\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Система оценивания:

1. Вещества **A** и **X** по 0.5 балла **10 баллов**
B – J по 1 баллу
если для G не указано димерное строение аниона, то 0.5 балла
 2. Уравнения реакций (1–10) по 1 баллу **10 баллов**
- ИТОГО: 20 баллов**

Решение задачи 10-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Качественных данных недостаточно для уверенного ответа на вопрос о природе металла **M**, поэтому воспользуемся численными данными задачи. Состав соли **B** не вполне ясен. Так как **D** образуется при термическом разложении **A**, **B** и **G**, это позволяет предположить, что **D** – это оксид **M**.

Запишем общую формулу оксида M_2O_n , где n – заряд катиона металла.

$$\omega_M = \frac{2 \cdot M_r(M)}{2 \cdot M_r(M) + n \cdot M_r(O)} \Rightarrow M_r(M) = \frac{n \cdot M_r(O) \cdot \omega_M}{2 \cdot (1 - \omega_M)}$$

откуда $M_r(M) = 35.03 \cdot n$

n	Формула оксида	$M_r(M)$	Оксид	n	Формула оксида	$M_r(M)$	Оксид
1	$\text{Э}_2\text{O}$	35.03	Cl	5	$\text{Э}_2\text{O}_5$	175.15	Lu
2	ЭO	70.06	Ga	6	ЭO_3	210.18	At
3	$\text{Э}_2\text{O}_3$	105.09		7	$\text{Э}_2\text{O}_7$	245.21	
4	ЭO_2	140.12	Ce	4	ЭO_4	280.24	Rg

Лучше всего по массе подходит оксид церия (IV). Остальные элементы не подходят под условие задачи: хлор – неметалл, GaO – не может образоваться при разложении на воздухе, лутеций не может быть окислен до с. о.+5, а At и Rg из-за их малой доступности и радиоактивности не могут применяться в

аналитике и синтезе. Таким образом, **М – Се**.

2. Из предыдущего пункта ясно, что **Д – СеО₂**. Проанализируем схему синтеза **А**. Для церия в водных растворах известно только две степени окисления +3 и +4. На первой стадии при добавлении щелочи к раствору соли **Б** образуется гидроксид Се(III). То, что в соли **Б** содержится Се³⁺ следует из реакции 9. Далее гидроксид окисляют гипохлоритом до гидроксида Се(IV). **В** – это *гидроксид церия (III)*, **Г** – это *гидроксид церия (IV)*. При растворении гидроксида в кислоте образуются соли, в данном случае *нитрат церия (IV)*. Далее **А** осаждают нитратом аммония, значит, **А** может быть кристаллогидратом нитрата или смешанным нитратом церия-аммония.

Из 1 г **А** может быть получено 0.314 г СеО₂, следовательно, если предположить, что в формульную единицу входит только один атом церия $M(\text{А}) = M_r(\text{CeO}_2) \cdot 1/0.314 = 548.15 \text{ г/моль}$.

Поскольку сказано, что в формуле **А** содержится комплексный анион, содержащий центральный атом, в качестве которого может выступать только церий, то катионом может быть церий или ион аммония. В первом случае молярную массу необходимо удвоить, а формула **А** при этом должна выглядеть как Се[Се(НО₃)₈]·*x*Н₂О, из рассчитанной молярной массы *x* = 17.78. Во втором случае формула **А** должна выглядеть как (NH₄)_{*n*}[Се(НО₃)_{4+*n*}]. Молярная масса соответствует рассчитанной при *n* = 2. Второй вариант более предпочтительный, т.к. в первом получилось большое и не целое количество молекул кристаллизационной воды.

Г разлагается с образованием СеО₂. $M(\text{Г}) = M(\text{CeO}_2) \cdot 1.209 = 208.09 \text{ г/моль}$, что соответствует формуле Се(ОН)₄.

Аналогично $M(\text{Б}) = M(\text{CeO}_2) \cdot 2.523 = 434.25 \text{ г/моль}$. При разложении **Б** происходит окисление церия. Согласно условию, **Б** является нитратом, т.к. образуется при растворении оксида в азотной кислоте. Это позволяет определить состав кристаллогидрата **Б** = Се(НО₃)₃·6Н₂О.

А – (NH₄)₂[Се(НО₃)₆], **Б** – Се(НО₃)₃·6Н₂О, **В** – Се(ОН)₃, **Г** – Се(ОН)₄, **Д** – СеО₂.

3. Уравнения реакций:

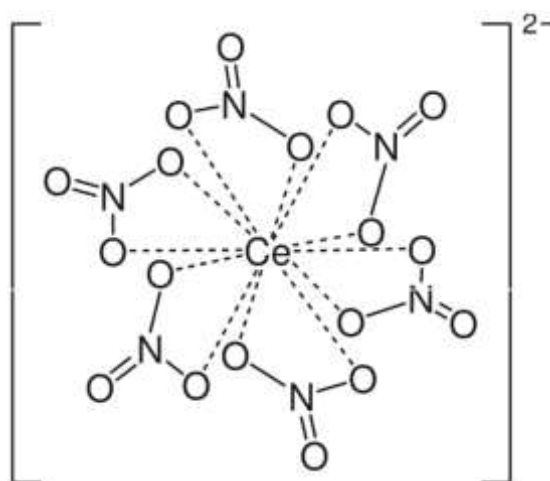
- 1) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})_3 + 3\text{NaNO}_3$;
- 2) $2\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ce}(\text{OH})_4 + \text{NaCl}$;
- 3) $\text{Ce}(\text{OH})_4 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \downarrow$;
- 5) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{NO}_2$;
- 6) $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- 8) $\text{Ce}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{CeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 9) $2\text{CeO}_2 + 6\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

В реакции разложения церий (IV) аммоний нитрата в виде газообразных продуктов могут выделяться различные комбинации N – H – O: оксиды азота (N_2O , NO , NO_2), вода, азот, кислород, аммиак. Водным раствором щелочи при этом не поглощаются O_2 , N_2 , N_2O , NO . Аммиак очень хорошо растворим в воде (до 700 объемов), он выделяется из раствора при добавлении щелочи, однако для полного удаления аммиака раствор необходимо долго кипятить, и аммиак, наряду с кислотными оксидами, будет поглощаться водным раствором щелочи. Сумма молярных масс продуктов разложения равна $M((\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]) - M(\text{CeO}_2) = 376.10 \text{ г/моль}$, а их средняя молярная масса равна $M_{\text{ср}} = 2.016 \cdot 17.091 = 34.46 \text{ г/моль}$, т. е. число моль газа равно $376.10/34.46 \approx 11$. В виде газов уходят 16 атомов кислорода, 8 – азота и 8 – водорода. Рассмотрим несколько возможных вариантов:

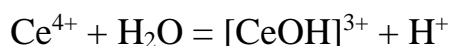
1. Образуется 2 молекулы аммиака и 1 молекула воды (такая комбинация уравнивает водород), тогда остаются 15 атомов кислорода и 6 – азота, из которых необходимо сконструировать 8 молекул, причем так, чтобы только одна из них не поглощалась раствором щелочи, а это невозможно из-за большого числа атомов кислорода.
2. Образуется 4 молекулы воды, тогда остаются 12 атомов кислорода и 8 – азота, из которых легко собираются 6NO_2 и N_2 . Расчет средней молярной

массы для этой смеси не даст дополнительной информации, т.к. её мы уже использовали для определения числа молекул.

4. Центральный атом – Ce, лиганды – NO_3^- , для ионов РЗЭ характерны большие координационные числа (больше 6), поэтому дентатность лигандов равна 2. Исходя из этого, можно изобразить структурную формулу аниона $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$:



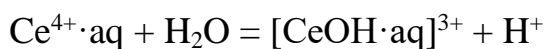
5. Безводный нитрат (IV) церия, как и большинство безводных солей высокозарядных катионов, неустойчив из-за протекающего на воздухе гидролиза по катиону Ce^{4+} .



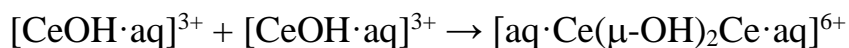
В воде протекают диссоциация:



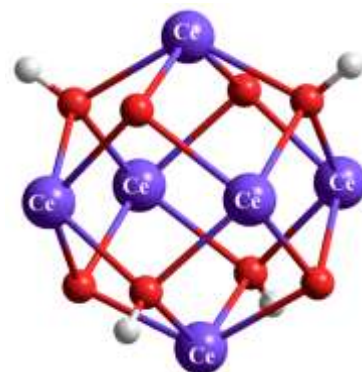
гидролиз:



олигомеризация и полимеризация:



μ обозначает мостиковый лиганд.



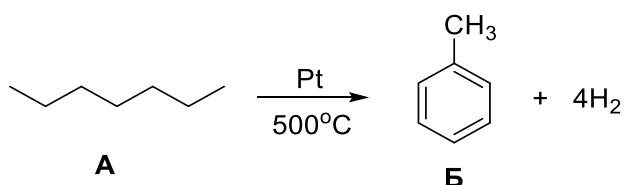
Система оценивания:

1. Металл **М** – церий **0.5 балла**
2. Формулы веществ **А – Д** по 1 баллу **5 баллов**
из них за указание, что **Б** – соль церия (III) – 0.5 балла
3. Уравнения реакций 1 – 9 по 1 баллу **10 баллов**
Расчет состава газовой смеси, образующейся при разложении **А** – 1 балл
4. Структурная формула аниона $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$, лиганд и его дентатность, координационный центр по 0.5 балла **2 балла**
5. Гидролиз – это причина нестабильности – 1 балл **2.5 балла**
Упоминание диссоциации, гидролиза и олигомеризации или полимеризации по 0.5 балла

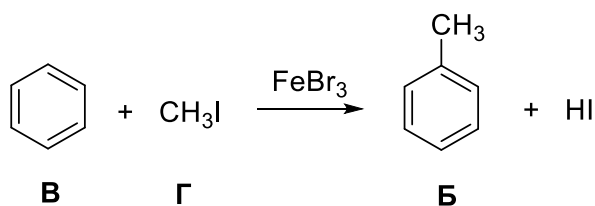
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-4 (автор: Плодухин А.Ю.)

По содержанию углерода в углеводороде **Б** определяем его формулу как C_7H_{14} ; поскольку этот углеводород неразветвленный, это *n*-гептан. Каталитическое дегидрирование на платиновом катализаторе *n*-гептана приводит к образованию ароматического продукта. Таким образом, **А** – толуол.

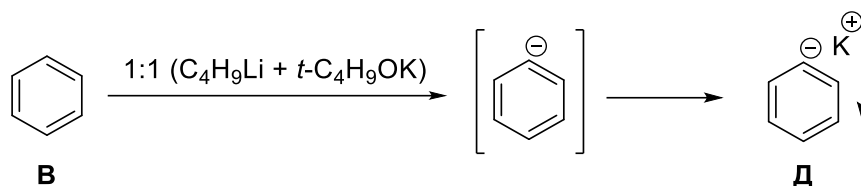


Бромид железа (III) – явная подсказка на реакцию алкилирования по Фриделю–Крафтсу. Тoluол можно получить алкилированием бензола (**В**) метилгалогенидом (однако, реакция алкилирования обычно сопровождается образованием побочных продуктов переалкилирования). По массовой доле водорода можно определить, что **Г** – метилиодид:

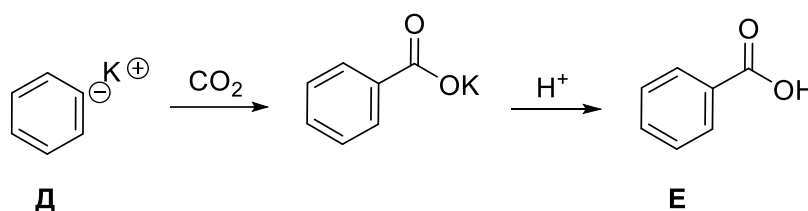


Единственный путь депротонирования бензола – отщепление одного из протонов ароматического ядра. При этом образуется устойчивый при комнатной

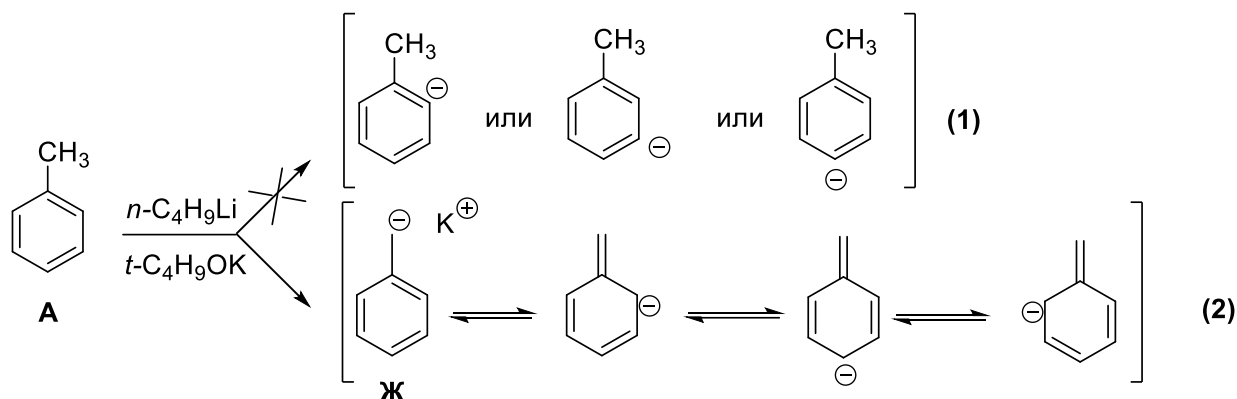
температуре анион $C_6H_5^-$. По массовой доле металла **X** можно определить, что **X** – калий, а соль **Д** имеет следующее строение:



При взаимодействии **Д** с углекислым газом (в препаративных целях используют сухой лёд) образуется бензоат калия, дающий при подкислении бензойную кислоту:

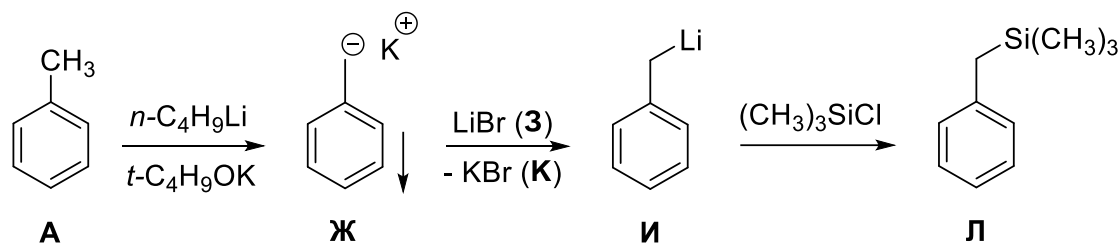


Депротонирование толуола может протекать по двум возможным путям:



Депротонирование ароматического цикла не реализуется, так как образовавшийся анион менее стабилен, чем бензильный анион, в котором возможна делокализация отрицательного заряда в ароматическом ядре. Неорганическая соль **З**, окрашивающая пламя в карминово-красный цвет – соль лития. Взаимодействия **Ж** с **З** – явно реакция обмена, в результате которой образуется осадок бромида калия (по содержанию калия определяем природу галогена). Тогда **З** – LiBr (бромид лития). Все соединения, содержащие калий, нерастворимы в толуоле, т.к. все эти соединения ионные; напротив, соединения лития имеют менее выраженную степень ионности, поэтому образовавшийся бензиллитий оказывается в растворе. Соединение **Л** состоит из трех элементов.

Следовательно, единственно возможным вариантом является замещение лития на триметилсилильный фрагмент.



Система оценивания:

Структурные формулы соединений **А–Г, Е, И, Л** – по 2 балла за **14 баллов** каждую.

Структурные формулы солей **Д, Ж** и формулы солей **З** и **К** – по **6 баллов** 1.5 балла за каждую.

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-5 (автор: Каргов С.И.)

1. Из формулы $\Delta T = K_K \cdot m$ получим

$$m = \frac{\Delta T}{K_K} = \frac{1.27 \text{ К}}{14.1 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}} = 0.090 \text{ моль/кг.}$$

Масса растворителя равна 0.100 кг. Тогда кажущаяся молярная масса фенола в растворе равна

$$M^* = \frac{1.30 \text{ г}}{0.090 \text{ моль/кг} \cdot 0.100 \text{ кг}} = 144 \text{ г/моль.}$$

Кажущуюся молярную массу M^* фенола в растворе можно выразить через молярные массы мономера и димера (M_1 и M_2) и их мольные доли (x_1 и x_2):

$$M^* = M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2,$$

или

$$144 = 94 \cdot x_1 + 188 \cdot x_2.$$

Поскольку $x_1 + x_2 = 1$, получаем $x_1 = 0.468$, $x_2 = 0.532$.

Моляльности мономера m_1 и димера m_2 равны

$$m_1 = m \cdot x_1 = 0.090 \cdot 0.468 = 0.0421 \text{ моль/кг,}$$

$$m_2 = m \cdot x_2 = 0.090 \cdot 0.532 = 0.0479 \text{ моль/кг.}$$

Масса раствора фенола, содержащего 1 кг растворителя, равна 1.013 кг.

Объём этого раствора равен $1.013 / 2.90 = 0.349$ л. Тогда молярные концентрации мономера c_1 и димера c_2 равны

$$c_1 = 0.0421 / 0.349 = 0.121 \text{ моль/л,}$$

$$c_2 = 0.0479 / 0.349 = 0.137 \text{ моль/л.}$$

Степень димеризации фенола в растворе равна

$$\frac{x_2 M_2}{M^*} = \frac{0.532 \cdot 188 \text{ г/моль}}{144 \text{ г/моль}} = 69.5 \text{ \%}.$$

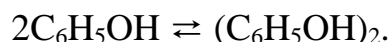
2. Фенол в растворе димеризуется из-за образования водородных связей между молекулами.

3. В водном растворе молекулы фенола будут образовывать водородные связи с молекулами воды. Поскольку молекул воды в растворе гораздо больше, чем молекул фенола, степень димеризации фенола уменьшится.

4. Образование водородных связей – процесс экзотермический, значит, $\Delta H < 0$. При образовании димера беспорядок в системе уменьшается, значит, $\Delta S < 0$.

5. Поскольку для реакции димеризации $\Delta H < 0$, то по принципу Ле Шателье при повышении температуры степень димеризации фенола будет уменьшаться.

6. Между мономером и димером фенола в растворе устанавливается равновесие:



Константа равновесия K_c реакции димеризации фенола, выраженная через молярные концентрации, равна

$$K_c = \frac{c_2}{c_1^2} = \frac{0.137}{(0.121)^2} = 9.36 \text{ л/моль}.$$

Пусть исходная молярность фенола равна c . Если 60 % фенола димеризовалось, то молярная концентрация мономера равна $0.4c$, а димера $0.6c / 2 = 0.3c$. Тогда

$$K_c = \frac{0.3c}{(0.4c)^2} = 9.36 \text{ л/моль},$$

откуда $c = 0.200$ моль/л. Масса растворённого фенола равна

$$\frac{0.200 \text{ моль/л} \cdot 0.100 \text{ кг} \cdot 94 \text{ г/моль}}{2.90 \text{ кг/л}} = 0.648 \text{ г.}$$

7. Масса 1 л раствора фенола равна 2.90 кг, масса содержащегося в нем фенола $0.200 \cdot 94 = 18.8$ г, масса растворителя $2.90 - 0.0188 = 2.88$ кг. Тогда моляльность фенола равна

$$m = \frac{0.200 \text{ моль}}{2.88 \text{ кг}} = 0.0694 \text{ моль/кг.}$$

Общая моляльность раствора равна

$$(m_1 + m_2) = 0.4m + 0.3m = 0.7m = 0.7 \cdot 0.0694 = 0.0486 \text{ моль/кг.}$$

Тогда

$$\Delta T = K_K \cdot m = 14.1 \cdot 0.0486 = 0.685 \text{ К.}$$

Примечание: как правильные принимаются пересчёты моляльности в молярность и обратно как с учётом массы растворенного фенола, так и без её учёта.

Система оценивания:

- | | | |
|----|---|-------------------------|
| 1. | Молярные доли мономера и димера – 2 балла | 5 баллов |
| | Моляльности мономера и димера – 1 балл | |
| | Молярности мономера и димера – 1 балл | |
| | Степень димеризации фенола – 1 балл | |
| 2. | Верное объяснение (водородные связи) | 2 балла |
| 3. | Верный ответ с объяснением – 2 балла. Без объяснения – 0 | 2 балла |
| | баллов. | |
| 4. | Верные знаки с объяснением – по 1 баллу. Без объяснения – | 2 балла |
| | 0 баллов. | |
| 5. | Верный ответ с объяснением – 2 балла. Без объяснения – 0 | 2 балл |
| | баллов. | |
| 6. | Идея о константе равновесия и её расчёт – 3 балла. | 6 баллов |
| | Расчёт массы фенола – 3 балла. | |
| 7. | Расчёт ΔT | 1 балл |
| | | Итого: 20 баллов |