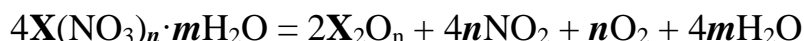


Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Феоктистова А.В.)

1. Из условия задачи понятно, что **В** – перхлорат **У**, кристаллизующийся в виде гидрата, **А** - нитрат **Х** (гидрат). По таблице с потерями массы при нагревании можно составить уравнения и подобрать молярные массы **Х** и **У**.

Разложение нитрата можно записать в общем виде (исключая варианты образования металла или реакций с изменением его степени окисления):



$$100 - 81.01 = \frac{100.0 \cdot 2 \cdot (2M(\text{X}) + n \cdot M(\text{O}))}{4(M(\text{X}) + M(\text{NO}_3^-) \cdot n + M(\text{H}_2\text{O}) \cdot m)}$$

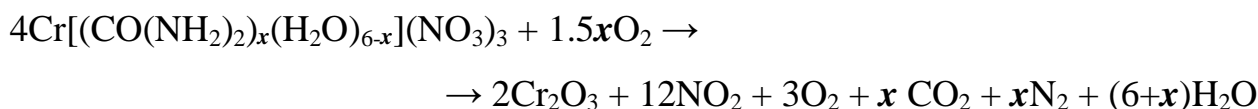
$$18.99 = \frac{50.0 \cdot (2x + 15.994n)}{x + 62.004n + 18.015m}, \text{ где } x - \text{ молярная масса } \text{X} \text{ (г/моль)}$$

При $n = 3$ и $m = 9$, $x = 51.996$ (г/моль), тогда **Х** – Cr, **А** - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Указание на амфотерность, образование жёлтого раствора при окислении и зелёный цвет **Е** также намекают на хром.

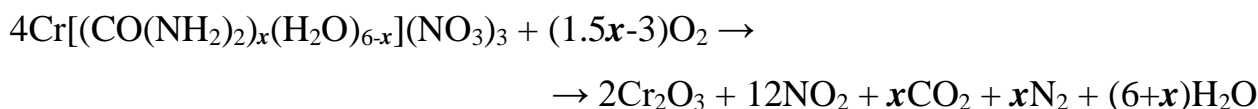
На основании знаний химический свойств соединений хрома, легко угадываются **С** - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и **Д** - Na_2CrO_4 .

Хром в различных реакциях часто выступает в роли комплексообразователя, а в молекуле мочевины есть донорные атомы кислорода и азота (т.е. молекула мочевины может быть лигандом), таким образом, можно предположить, что **Е** – это комплексное соединение хрома с мочевиной. Тогда состав **Е** находится из таблицы по потере массы при прокаливании данного соединения:



В зависимости от значения x кислород будет в продуктах или реагентах.

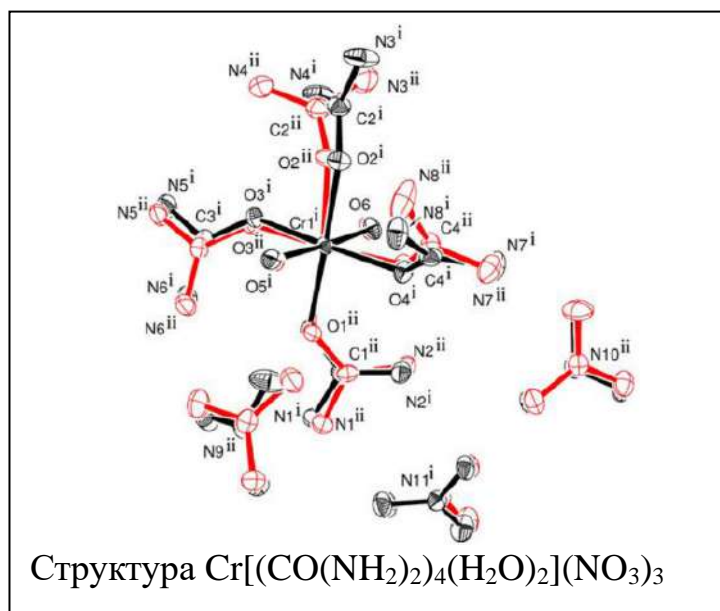
Пусть $x \geq 2$, тогда уравнение реакции принимает вид:



$$85.22 = 100.0 - \frac{100.0 \cdot 2 \cdot M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{4(M(\text{Cr}) + M(\text{urea})x + M(\text{H}_2\text{O})(6-x) + 3M(\text{NO}_3^-))}$$

$$85.22 = 100.0 - \frac{50 \cdot 151.989}{51.996 + 60.056x + (6-x)18.015 + 186.012}$$

$x = 3.99784 \approx 4$, тогда **E** - $\text{Cr}[(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$

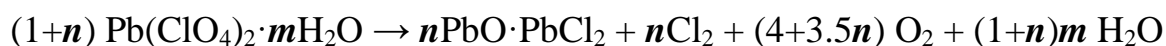


Образование черного сульфида, белого гидроксида, его амфотерность, образование оранжевого оксида при прокаливании на воздухе и частичное его растворение с образованием черного осадка, намекают, что **Y** - свинец.

Тогда **B** – это гидрат перхлората свинца(II) $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

При разложении перхлората может образоваться хлорид, оксид или оксохлорид. Согласно условию задачи образуется оксохлорид (3 элемента), свинец(IV) проявляет окислительные свойства, поэтому логично предположить, что в оксохлориде свинец будет в с.о. +2.

Разложение перхлората можно записать в общем виде:



$$(1-0.4752) = \frac{n \cdot M(\text{PbCl}_2) + M(\text{PbO})}{(1+n)M(\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O})} = \frac{223.199 + 278.106n}{(1+n)(406.098 + 18.015m)}$$

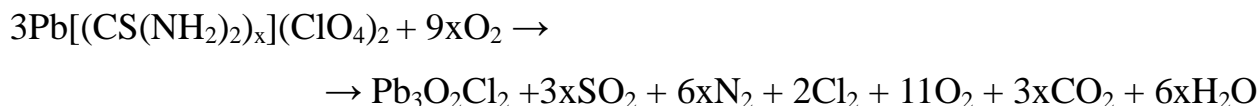
$$\text{откуда } n = \frac{64.986 - 9.454m}{9.454m - 10.079} \Rightarrow \text{при } m = 3, n = 2.$$

тогда **Y** – Pb, **B** - $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

На основании знаний химических свойств соединений свинца, легко угадываются **F** – $\text{Pb}(\text{OH})_2$, **J** – PbS и **G** - PbCrO_4 .

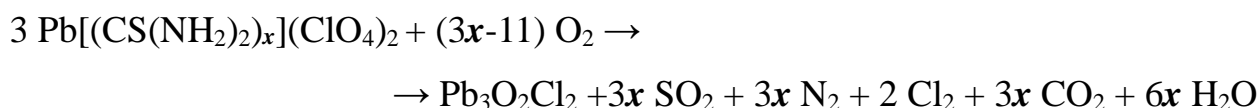
Свинец может являться комплексообразователем (как в случае гидроксокомплекса), а тиомочевина – лигандом, так как в состав данной молекулы входят донорные атомы серы, можно предположить, что **I** – это комплекс свинца с тиомочевинной.

Из таблицы с потерями масс, аналогично **E**, найдем формулу для **I**:



В зависимости от значения x кислород будет в продуктах или реагентах.

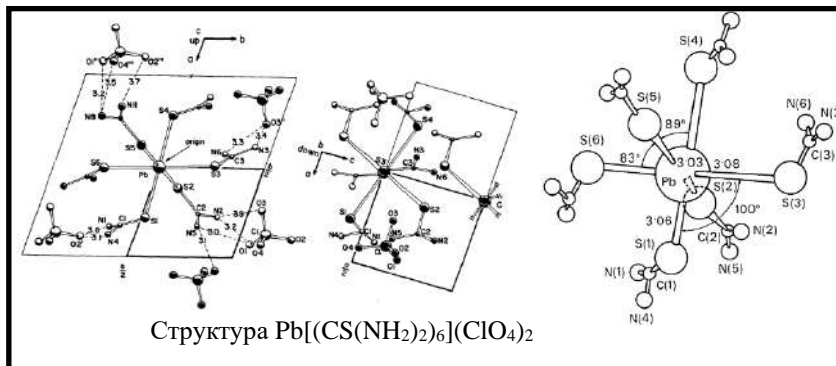
Пусть $x \geq 5$, тогда уравнение реакции принимает вид:



$$100 - 72.01 = \frac{M(\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2) \cdot 100}{3 \cdot (M(\text{Pb}) + M(\text{thiourea}) \cdot x + M(\text{ClO}_4^-))}$$

$$27.99 = \frac{724.504 \cdot 100}{3 \cdot (207.200 + 76.123x + 198.898)}$$

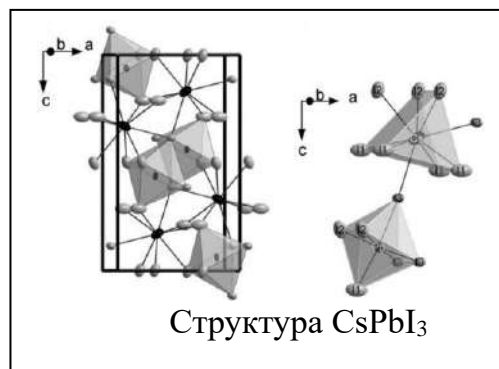
$$x = 5.9997 \approx 6, \text{ тогда } \mathbf{E} - \text{Pb}[(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{ClO}_4)_2$$



Найдем молярную массу **H** через массовую долю свинца в нем:

$$28.745 = \frac{207.200a}{M(\mathbf{H})} \cdot 100,$$

где a – количество атомов свинца, входящих в состав **H**. В состав соединения кроме свинца могут входить К, Cs, Cl и I. Большая молярная масса позволяет отдавать



предпочтение Cs и I. При $a = 1$, $M(\mathbf{H}) = \frac{207.2}{0.28745} = 720.821$ г/моль

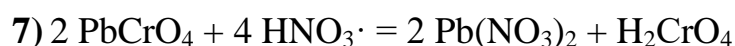
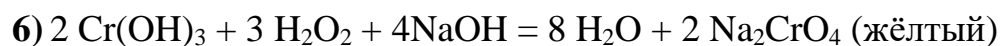
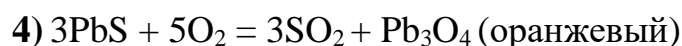
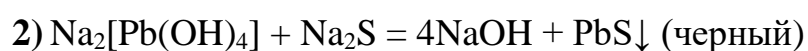
Вычтем атомную массу свинца и цезия из полученного значения.

Получаем 380.715 г/моль, что соответствует трём йодид-ионам: $\frac{380.715}{3} = 126.905$ г/моль, тогда конечная формула **H** – CsPbI₃

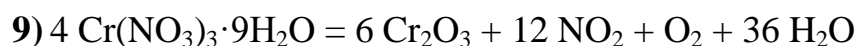
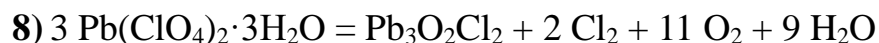
Итого, неизвестные элементы и вещества:

X	A	C	D	G	E
Cr	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Cr(OH) ₃	Na ₂ CrO ₄	PbCrO ₄	Cr[(CO(NH ₂) ₂) ₄ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₃
Y	B	F	H	J	I
Pb	Pb(ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Pb(OH) ₂	CsPbI ₃	PbS	Pb[(CS(NH ₂) ₂) ₆](ClO ₄) ₂

2. Уравнения реакций:



*Хромат свинца растворяется далеко не во всех кислотах, поэтому реакцию растворения данного соединения **нельзя** написать, например, с серной или соляной кислотами.*



3. Крокоит (др.-греч. крокос — шафран), красная хромовая руда — хромат свинца (**PbCrO₄**) островного строения. В 1763 году впервые описан М. В. Ломоносовым как красная руда на свинец.

Крокоисом (впоследствии крокоит) из-за сходства по цвету с шафраном (оранжевой пряностью, получаемой из рылец цветка крокуса) назван французским минералогом Ф. Боданом в 1832 году.

Литература:

1. Prior T.J., Kift R.L.: Pseudosymmetry in Cr(urea)₄(H₂O)₂·3NO₃. Journal of Chemical Crystallography 41 (2011) 1616-1623. doi:10.1007/s10870-011-0149-9
2. Goldberg I., Herbstein F.H.: Thiourea Coordination Complexes of Pb(II) Salts. I. Octahedral Coordination in Triclinic Hexakis(thiourea)lead(II) Perchlorate. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 28 (1972) 400-405. doi.org:10.1107/S056774087200247X

3. Trots, D. M., & Myagkota, S. V. (2008). High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(10), 2520–2526. doi:10.1016/j.jpcs.2008.05.007

Система оценивания:

1.	Вещества А - J по 1 баллу	10 баллов
2.	Уравнения реакций 1 - 9 по 1 баллу	9 балла
3.	Указание формулы минерала - 1 балл	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-2 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Рассчитаем молярную массу, не забыв перевести ангстремы в сантиметры ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$).

$$\rho = \frac{M}{N_A V_{\text{ф.ед.}}} \Rightarrow M = \rho N_A V_{\text{ф.ед.}} = 3.98 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 170.3 \cdot (10^{-8})^3 = 408 \text{ г/моль} .$$

2. По условию, Y содержит в 2 раза больше каждого из атомов, чем X. Значит, $M(X) = 204 \text{ г/моль}$. Из рисунка видно, что больших белых атомов и малых серых атомов в структуре одинаковое количество. При этом количество черных атомов вокруг и серых, и белых атомов равно 4, причем каждый черный атом делится между двумя атомами (серым и белым), значит, на 1 серый и 1 белый атом приходится $(4 + 4)/2 = 4$ атома, помеченных черным. То есть состав X: MLQ_4 .

Из информации о том, что X пытались синтезировать из двух оксидов, видно, что Q – вероятнее всего кислород, то есть X имеет формулу MLO_4 . Наиболее вероятно, что это ортофосфат (или его аналоги) или сульфат (или его аналоги). Вычитая молярную массу соответствующего аниона, коротким перебором получаем единственный подходящий вариант X - $AgSO_4$. Тогда Y – $Ag_2S_2O_8$. Действительно, пероксодисульфат серебра(I) и сульфат серебра(II) отличаются только одной ковалентной связью и степенями окисления серебра и кислорода.

Синтез $AgSO_4$ из двух оксидов, из «школьной» логики, возможен при использовании SO_3 и AgO . Последний, однако, содержит в действительности Ag^{3+} и Ag^+ в соотношении 1 : 1, о чем и сказано в условии.

Значит, **А** – **SO₃**, **Б** – **AgAgO₂** (или **Ag₂O₂**).

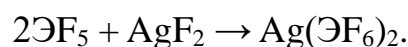
Наиболее устойчивая степени окисления серебра – +1. При реакции



из соединений серебра(I) может образоваться только сульфат, то есть **В** – **Ag₂SO₄**.

Соль **Д** – калиевая соль (по цвету пламени). Поскольку происходит реакция обмена, **Д** – **K₂SO₄**.

Г в таком случае является солью серебра(II). Она образуется по реакции соединения из фторида серебра и некоего пентафторида. Вероятно, степень окисления в реакции не изменяется, и реакция имеет вид:



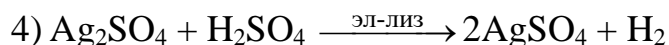
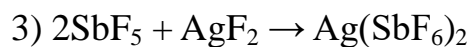
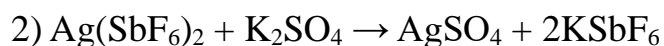
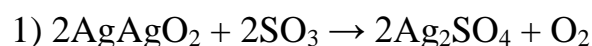
Рассчитаем примерную молярную массу ЭF₅:

$$\frac{m(\text{ЭF}_5)}{m(\text{AgF}_2)} = \frac{3}{1} = \frac{n(\text{ЭF}_5)M(\text{ЭF}_5)}{n(\text{AgF}_2)M(\text{AgF}_2)} = \frac{2M(\text{ЭF}_5)}{1M(\text{AgF}_2)} \Rightarrow M(\text{ЭF}_5) = \frac{3M(\text{AgF}_2)}{2} = 219 \text{ г/моль}$$

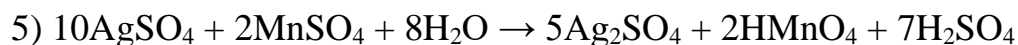
За вычетом 5 атомов фтора остается 219 – 19·5 = 124 г/моль. С учетом степени окисления +5 и приближенности исходного значения, подходит сурьма, **Е** – **SbF₅**, **Ж** – **AgF₂**, **Г** – **Ag(SbF₆)₂**.

Х	У	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
AgSO ₄	Ag ₂ S ₂ O ₈	SO ₃	AgAgO ₂	Ag ₂ SO ₄	Ag(SbF ₆) ₂	K ₂ SO ₄	SbF ₅	AgF ₂

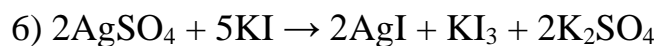
3. Запишем уравнения произошедших реакций.



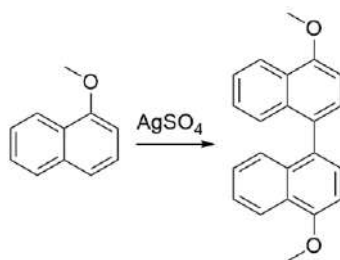
Розовая окраска свидетельствует об образовании перманганат-ионов:



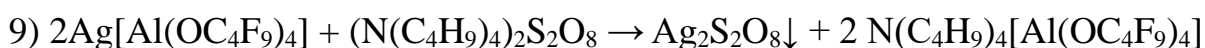
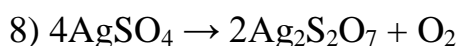
Красная окраска раствора в избытке иодид-ионов соответствует трийодид-ионам, не забудем также учесть, что в избытке иодид-ионов образуется нерастворимый иодид серебра:



7) схема реакции:



По потере массы 3.92% видно, что на 1 моль Ag_2SO_4 убыль массы составляет $203.9 \cdot 0.0392 = 8$ г/моль, то есть на 2 формульные единицы Ag_2SO_4 теряется 1 атом кислорода, что соответствует образованию $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в остатке:



1	Расчет M – 1 балл	1 балл
2	Верные формулы 9 веществ – по 1 баллу (если состав X не обоснован, за X выставляется 0 баллов)	9 баллов
3	Уравнения и схема реакций – по 1 баллу	10 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-3 (автор: Романов А.С.)

1. Судя по предложенному описанию (газ для создания инертной атмосферы, образующий соединения) **A** – это азот N_2 . Особо чистый азот получают разложением азидов металлов. Воспользовавшись массовой долей, определим металл:

$$M(\mathbf{M}) = M(\text{N}) \cdot 3 \frac{1-\omega(\text{N})}{\omega(\text{N})} = 3 \cdot 14.007 \frac{1-0.6462}{0.6462} \approx 23.00 \text{ Г/моль}$$

Следовательно, **B** – это азид натрия NaN_3 .

Вычислим концентрацию щёлочи по результатам титрования раствора гипохлорита:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{пробы})} = \frac{0.100 \cdot 11.24}{25.00} \cdot \frac{100}{5.00} = 0.8992 \text{ моль/л}$$

Согласно пункту **б** для нейтрализации щелочи в 125мл раствора гипохлорита добавляют 6.0 г вещества **G**. Это позволяет вычислить эквивалентную массу **G**:

$$v(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0.8992 \text{ моль/л} \cdot 0.125 \text{ л} = 0.1224 \text{ моль}$$

$$m_{\text{экв}}(\mathbf{G}) = m(\mathbf{G})/v(\text{NaOH}) = 6.0/0.1224 \approx 53.4 \text{ моль}$$

Подобное значение эквивалентной массы может говорить или о том, что кислота \mathbf{G} двухосновная, либо о том, что в состав \mathbf{G} входит элемент с нецелой молярной массой. Так как таких элементов с $M < 53$ немного, проверим эту версию. После вычитания молярной массы хлора $53.4 - 35.5 \approx 18$. Следует иметь в виду, что масса \mathbf{G} дана с низкой точностью (две значащие цифры), поэтому нет смысла подбирать катион 17.88 г/моль , только 2 значащие цифры достоверны и следует округлять на последней стадии вычислений. Молярной массе 18 г/моль отвечает катион NH_4^+ , который проявляет кислотные свойства. Таким образом, \mathbf{G} – хлорид аммония NH_4Cl .

Логично предположить, что использование для нейтрализации хлорида аммония не добавляет реагентов, а значит, образующийся в реакции нейтрализации аммиак уже присутствует в реакционной смеси, тогда вещество \mathbf{F} – это аммиак NH_3 .

И так, в реакционной смеси присутствуют NH_3 , NH_4Cl , NaCl и NaOCl . Надо полагать, что реагенты берут в близких к стехиометрическим количествах, т.к. избыток гипохлорита или аммиака приводит к другим продуктам.

$$\begin{aligned} v(\text{NH}_3) &= C(\text{NH}_3) \cdot V(\text{NH}_3) + v(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0.07 + 0.1224 \\ &= 0.2624 \text{ моль} \end{aligned}$$

$$v(\text{NaOCl}) = C(\text{NaOCl}) \cdot V(\text{NaOCl}) = 2 \cdot 0.125 = 0.250 \text{ моль}$$

$$v(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = 13.4/53.5 = 0.250 \text{ моль}$$

Подобное соотношение предполагает, что в реакции участвуют NH_3 , NH_4Cl и NaOCl в мольном отношении 1 : 1 : 1.

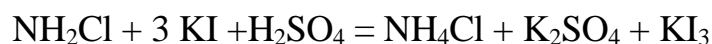


В этом уравнении аммиак слева и справа, его можно сократить, тогда получится:



Аммиак, видимо, создаёт щелочную среду.

Вычислим концентрацию NH_2Cl в эфирном растворе:



$$C(\text{NH}_2\text{Cl}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2 \cdot V(\text{NH}_2\text{Cl})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{пробы})} = \frac{0.100 \cdot 22.75}{2 \cdot 20.00} \cdot \frac{100.0}{25.00} = 0.2275 \text{ моль/л}$$

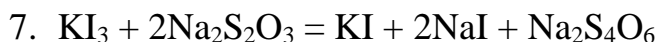
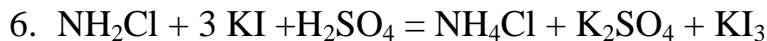
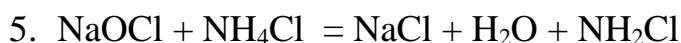
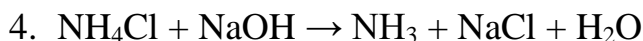
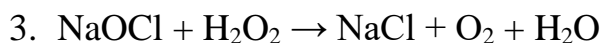
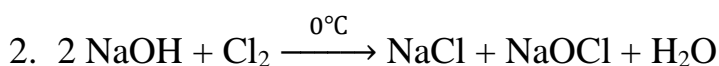
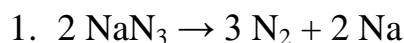
Так как объём колбы 1000 мл, в ходе реакции было получено

$$v(\text{NH}_2\text{Cl}) = 0.2275 \text{ моль.}$$

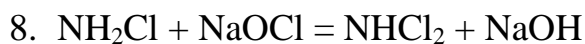
Согласно предыдущим расчетам хлорид аммония и гипохлорит натрия берут в стехиометрическом соотношении, значит выход реакции составляет:

$$\eta = 0.2275/0.250 = 0.91 = 91\%.$$

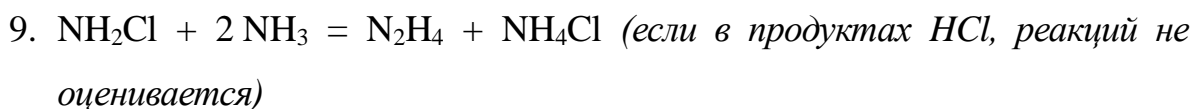
2. Уравнения реакций:



В избытке NaOCl протекает реакция:



А в избытке аммиака



A	B	C	D	E	F	G
N_2	NaN_3	NH_2Cl	NHCl_2	N_2H_4	NH_3	NH_4Cl

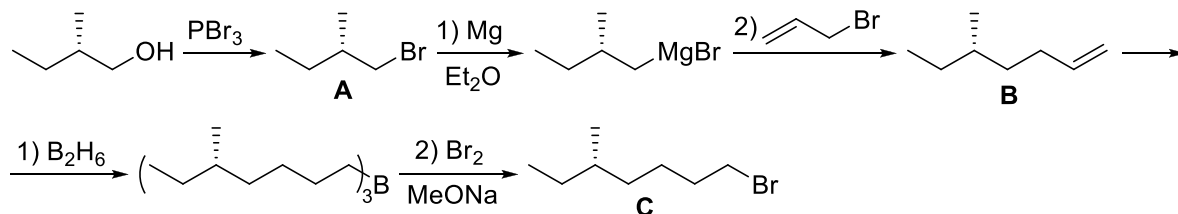
3. Если разложение азиды натрия проводить на воздухе, то это не позволит получить азот в очень чистом состоянии, так как в его состав будут входить компоненты воздуха. К тому же, присутствие воздуха в системе приведет к окислению образующегося натрия и к появлению следов оксидов азота в газовой фазе. Поскольку в ходе разложения образуется натриевая

пыль, то во избежание попадания пылевой взвеси в чистый продукт её необходимо улавливать, для чего и служит буферная колба 7. Опасность взрыва исключена, поскольку при внезапном росте давления трубка 1 в худшем случае выскочит из шлифа 2. Кроме этого, манометр 6 служит одновременно предохранительным клапаном.

1	Вещества A – G по 1 баллу Расчёт выхода – 1 балл	8 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 9 по 1 баллу	9 баллов
3	Обоснованные ответы на вопросы по 1 баллу	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

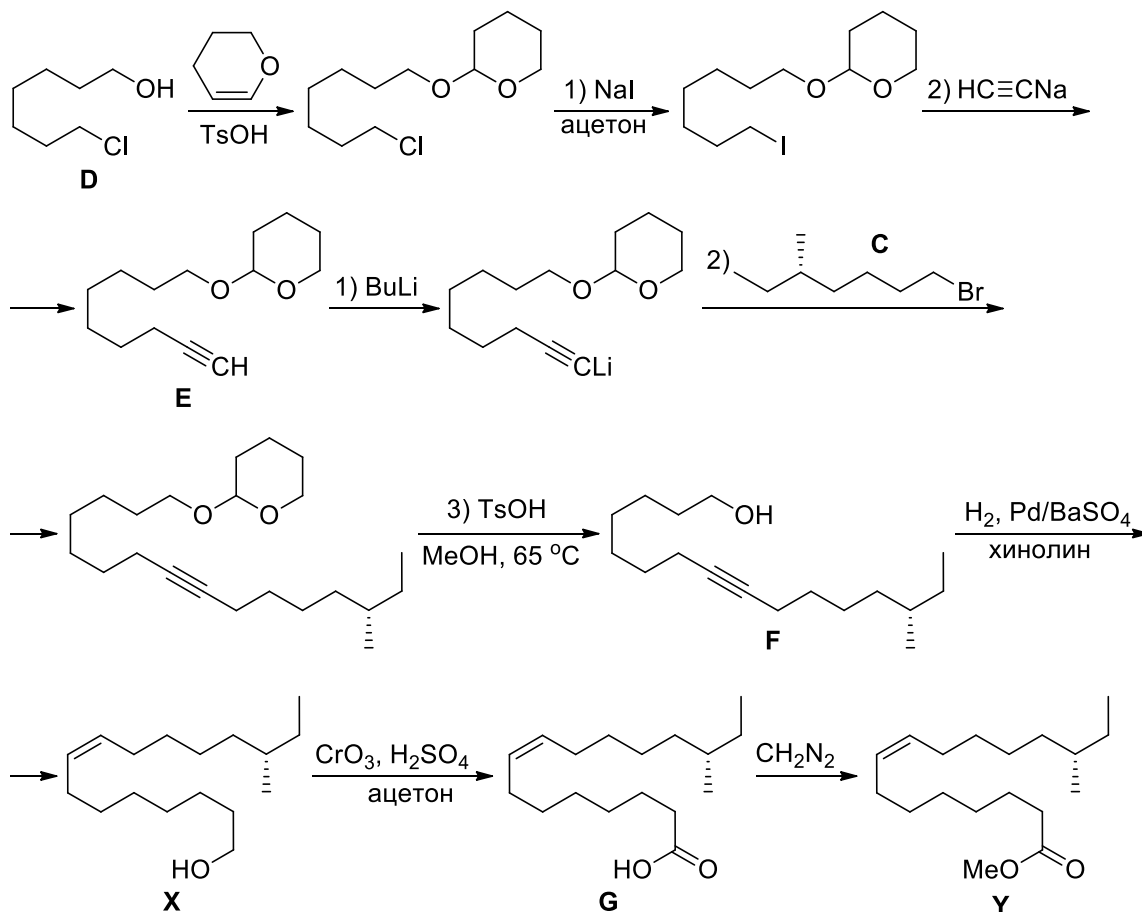
Решение задачи 10-4 (автор: Сальников О.Г.)

1. Действие трибромиды фосфора на исходный (*S*)-2-метилбутан-1-ол даёт алкилбромид **A**, который далее превращают в соответствующий реактив Гриньяра взаимодействием с магнием. Реакция полученного продукта с аллилбромидом является кросс-сочетанием, в результате которого образуется алкен **B**. Далее происходит присоединение диборана к связи C=C. Взаимодействие полученного триалкилборана с бромом даёт алкилбромид **C**, что подтверждается приведённым в условии массовым содержанием углерода.



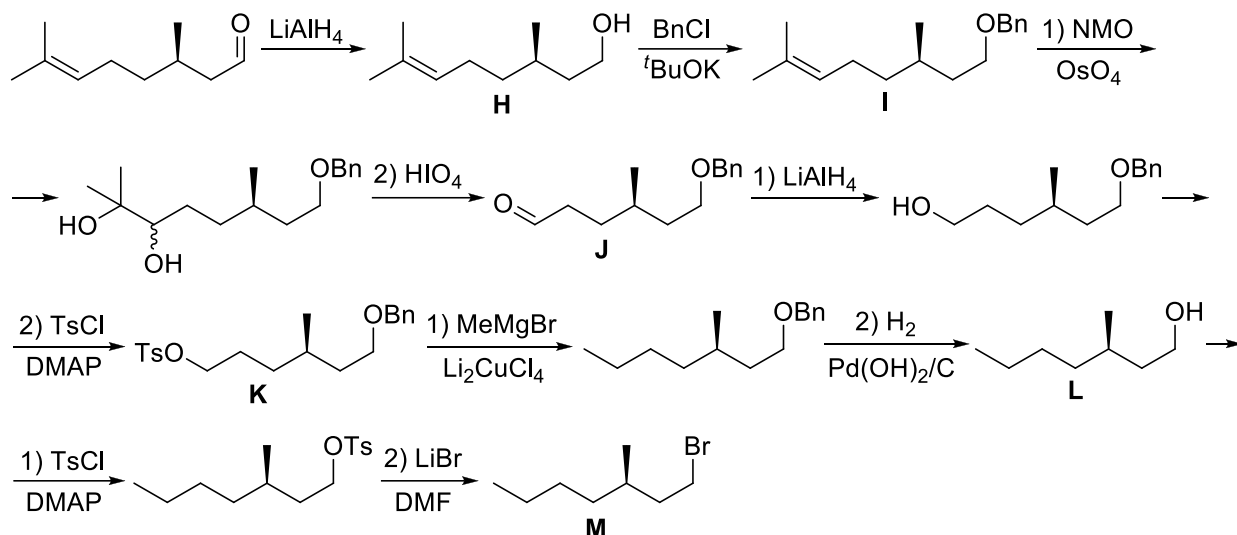
Для получения приведённого в условии тетрагидропирильного (ТНР) производного необходимо провести реакцию 7-хлоргептан-1-ола с дигидропираном в присутствии кислоты. Таким образом, **D** представляет собой 7-хлоргептан-1-ол. При действии на ТНР-производное иодида натрия в ацетоне происходит S_N2 -замещение хлора на иод, после чего иод, в свою очередь, замещают на ацетиленид-ион. Полученный терминальный алкин **E** депротонируют *n*-бутиллитием, а затем алкилируют бромидом **C** по механизму S_N2 -замещения. При действии метанола в присутствии сильной кислоты происходит снятие ТНР-защиты, что даёт спирт **F** (структуру которого также можно подтвердить по массовой доле углерода).

Гидрирование на отравленном палладиевом катализаторе приводит к образованию алкена **X** с (*Z*)-конфигурацией двойной связи. Окисление спиртовой группы реагентом Джонса (система $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ацетон}$) идёт до карбоксильной группы, после чего карбоновая кислота **G** метилируется диазометаном. О таком протекании этих реакций также можно догадаться по приведённой в условии брутто-формуле конечного продукта **Y**.

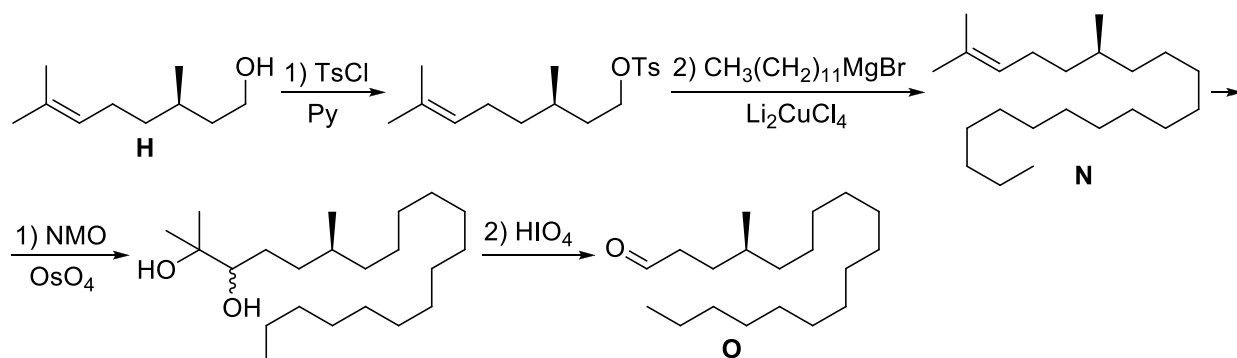


2. Восстановление (*R*)-цитронеллала алюмогидридом лития даёт спирт **H**. Далее его алкилируют бензилхлоридом в присутствии *трет*-бутилата калия с образованием продукта **I**. Урjohn-окисление связи $\text{C}=\text{C}$ *N*-оксидом *N*-метилморфолина (NMO) в присутствии тетраоксида осмия в качестве катализатора даёт вицинальный диол, который затем окисляют иодной кислотой (по Малапраду) до альдегида **J**. Об этом можно догадаться и не зная этих реакций исходя из брутто-формулы **J**. После этого карбонильную группу вновь восстанавливают до спиртовой при действии LiAlH_4 . Далее спирт ацилируют тозилхлоридом в присутствии основания DMAP. Полученный продукт **K** вводят в реакцию с метилмагнийбромидом в присутствии Li_2CuCl_4 . В этом случае *in situ* образуется медьорганическое соединение, которое гладко

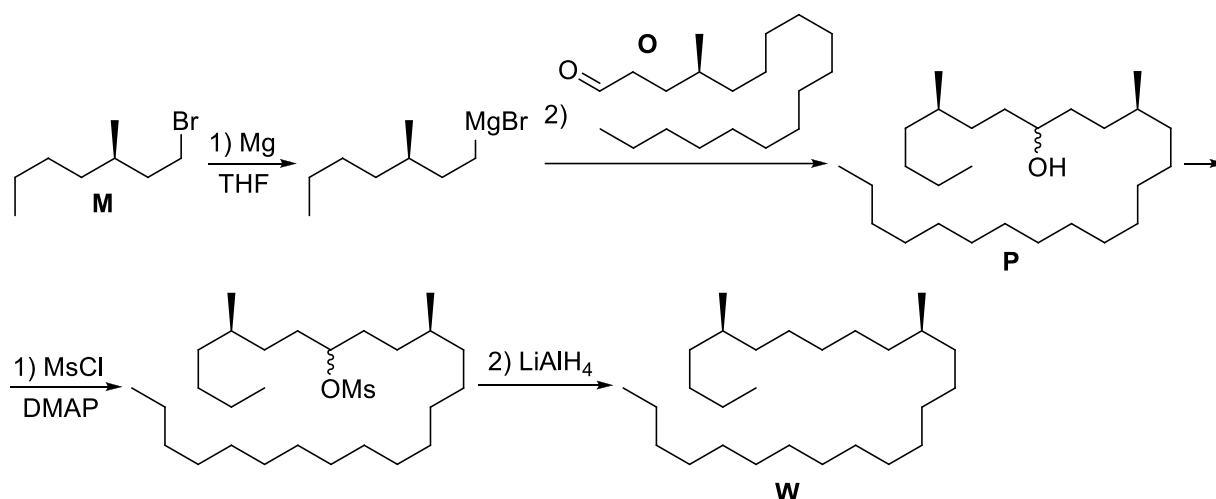
замещает тозилат. Последующее действие водородом в присутствии палладиевого катализатора представляет собой снятие защитной бензильной группы (о чём также можно догадаться исходя из массовой доли углерода в **L**). Полученный спирт **L** вновь ацилируют тозилхлоридом, после чего тозилат замещают бромид-ионом. В результате образуется алкилбромид **M**.



Последовательность превращения **H** в **O** полностью аналогична стадиям из предыдущей части схемы (тозилирование ОН-группы, нуклеофильное замещение тозилата медьорганическим соединением, гидроксирование связи С=С и окислительное расщепление вицинального диола по Малапраду).



В завершающей части синтеза из бромида **M** получают реактив Гриньяра, который затем присоединяют к связи С=О альдегида **O**. Полученный спирт **P** мезилируют, а затем замещают мезилат на гидрид-ион при действии алюмогидрида лития с образованием конечного продукта **W**. Структуру **W** также можно установить и с использованием знаний номенклатуры IUPAC, поскольку в условии дано его название.



3. При получении вещества **P** в структуре появляется новый асимметрический атом углерода. Поскольку другие хиральные центры в молекуле находятся достаточно далеко, их конфигурация не будет оказывать существенного влияния на конфигурацию нового хирального центра. Таким образом, вещество **P** должно представлять собой смесь диастереомеров. В данном случае оказалось, что кристаллическая фаза состояла преимущественно из одного, а маслообразная – преимущественно из другого диастереомера (хотя соотнести абсолютную конфигурацию в каждом из этих случаев не получилось).

Литература:

- 1) К. Mori, *Tetrahedron*, **1974**, 30, 3817–3820.
- 2) К. Mori, К. Akasaka, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 4102–4115.
- 3) К. Mori, Т. Ohtaki, Н. Ohru, D. R. Berkebile, D. A. Carlson, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **2004**, 68, 1768–1778.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A – G , X и Y – по 1 баллу	9 баллов
2.	Структурные формулы H – P и W – по 1 баллу	10 баллов
3.	Верный ответ (с обязательным указанием на получение смеси диастереомеров) – 1 балл	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

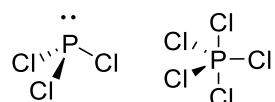
Решение задачи 10-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. Реакция образования PCl_5 является более экзотермичной, что обуславливает более резкое падение её константы равновесия с температурой. По этой причине соотношение $\text{PCl}_3/\text{PCl}_5$ будет расти с температурой.

Также для ответа можно проанализировать реакцию (3), которая является экзотермической и равновесие в которой смещается в сторону PCl_3 при повышении температуры.

2. Для получения энтальпии реакции (3) достаточно скомбинировать энтальпии реакций 1 и 2 следующим образом: $\Delta H_3 = 0.5\Delta H_2 - 0.5\Delta H_1 = -85.0$ кДж/моль.

3. Молекула PCl_3 имеет форму тригональной пирамиды, атом фосфора находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Форма молекулы PCl_5 – тригональная бипирамида с sp^3d -гибридизацией атома фосфора:



4. Выразим энтальпию реакции (3) через соответствующие энергии связи, обозначив энергию связи P–Cl в PCl_5 за x , а в PCl_3 – за y :

$$\Delta H_3 = E_{\text{Cl-Cl}} + 3y - 5x = -85.0$$

С другой стороны, известно соотношение между энергиями связей в двух хлоридах: $y = 1.2353x$. С учётом последнего получаем уравнение:

$$\Delta H_3 = E_{\text{Cl-Cl}} + 3.706x - 5x = -85.0$$

$$-1.295x = -85.5 - 236 = -321.0$$

Откуда $x = 247.9$ кДж/моль, $y = 306.2$ кДж/моль.

5. Обозначим за z мольную долю PCl_3 в смеси. Тогда PCl_5 будет $(1 - z)$. Если рассмотреть один моль смеси, то масса хлора, обусловленная присутствием PCl_3 , будет равна $35.5 \cdot 3z$, а масса хлора, обусловленная присутствием PCl_5 – $35.5 \cdot 5 \cdot (1 - z)$. Масса смеси будет равна:

$$m = (31 + 35.5 \cdot 3) \cdot z + (31 + 35.5 \cdot 5) \cdot (1 - z) = 137.5z + 208.5 - 208.5z = 208.5 - 71z.$$

Выразим массовую долю хлора в смеси:

$$\omega(\text{Cl}) = [35.5 \cdot 3z + 35.5 \cdot 5 \cdot (1 - z)] / (208.5 - 71z) = (177.5 - 71z) / (208.5 - 71z) = 0.8154$$

Решение данного уравнения даёт $z = 0.571$.

Тогда смесь содержит 57.1 мольн. % PCl_3 и 42.9 мольн. % PCl_5 .

Константу равновесия реакции 3 можно выразить через парциальные давления реагентов и продуктов:

$$K_p = \frac{p(\text{PCl}_5)}{p(\text{PCl}_3) \cdot p(\text{Cl}_2)}.$$

При этом парциальное давление хлора известно, а отношение парциальных давлений хлоридов фосфора можно заменить отношением их мольных долей:

$$K_p = 42.9 / (57.1 \cdot 0.1) = 7.5$$

6. Поскольку стандартные энтропии соединений в конденсированной фазы обычно заметно меньше стандартных энтропий газов, знак изменения энтропии для реакции с участием газообразных реагентов и/или продуктов может быть определён путём сопоставления коэффициентов перед газообразными реагентами и продуктами. В реакции 1 в левой части перед газообразным хлором стоит коэффициент 3; перед газообразным продуктом в правой части стоит коэффициент 2. Общее число молей газов в результате реакции уменьшается, что соответствует уменьшению энтропии. Таким образом, $\Delta S_1 < 0$. То же справедливо и для реакций 2 и 3, которые характеризуются уменьшением энтропии.

7. Комбинируя имеющиеся в приложении формулы, а также ранее полученные величины K_p и ΔH_3 , выразим величину ΔS_3 .

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H_3 + RT \ln K_p}{T}$$

Для расчёта необходимо выразить T в кельвинах, а ΔH_3 – в Дж/моль:

$$\Delta S_3 = \frac{-85000 + 8.314 \cdot 473 \cdot \ln 7.5}{473} = -163 \text{ Дж/моль/К.}$$

Система оценивания:

1	Ответ с объяснением <i>Ответ без объяснения - 0 баллов</i>	2 балла
2	Энтальпия реакции 3	1.5 балла
3	Структуры веществ по 1 баллу Типы гибридизации по 0.5 балла	3 балла
4	Энергии связи по 2 балла	4 балла
5	Содержание компонентов – 2 балла Константа равновесия – 3 балла <i>Из них 1 балл за выражение, 2 балла за значение.</i>	5 баллов
6	Знаки ΔS реакций 1–3 С объяснением по 0.5 балла <i>Без объяснения - 0 баллов</i>	1.5 балла
7	Величина ΔS_3 с указанием размерности 3 балла без указания размерности 1 балл	3 балла
		Итого 20 баллов