

1.1.3. Задания 11 класса

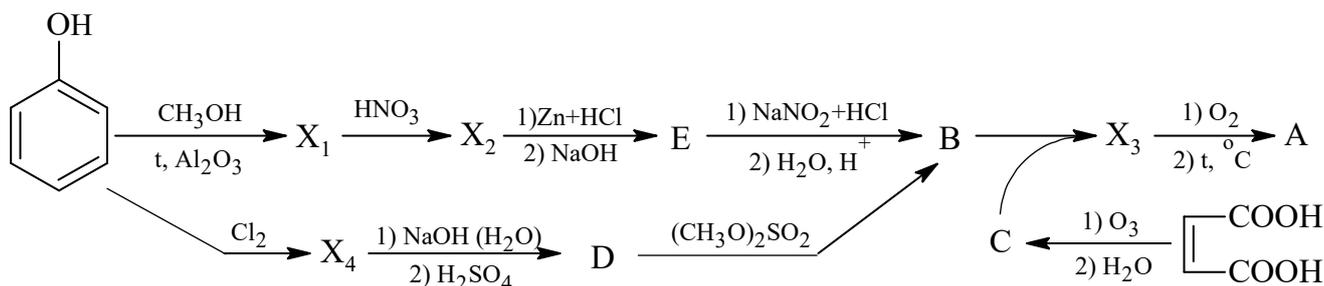
Задача №11-1

Вещество **A**, незаменимая добавка во многие кондитерские изделия, может быть выделено из плодов растения *Vanilia planifolia*, что является единственным способом производства натурального **A**. В середине XX века предложено несколько синтетических способов получения вещества **A**, в том числе взаимодействием гваякола (**B**) и глиоксиловой кислоты (**C**), окислением полученного продукта кислородом и его последующего декарбоксилирования.

Глиоксиловую кислоту производят гидролизом продукта озонлиза малеионовой кислоты, а гваякол может быть получен при перегонке смолы бакатутового дерева, распространенного на Антильских островах и Ямайке. В промышленности гваякол получают метилированием пирокатехина (**D**), а в лаборатории – диазотированием *o*-анизида (**E**) с последующим разложением диазосоединения водой. *O*-анизидин в свою очередь может быть получен нитрованием анизола с последующим восстановлением продукта реакции атомарным водородом. Анизол можно получить взаимодействием фенола и метанола при 200°C в присутствии оксида алюминия.

Пирокатехин (**D**) в промышленности получают из фенола, путем его хлорирования, последующего разделения образовавшихся изомеров ректификацией и обработкой нужного изомера раствором гидроксида натрия в автоклаве.

Все описанные выше реакции можно представить следующей схемой:



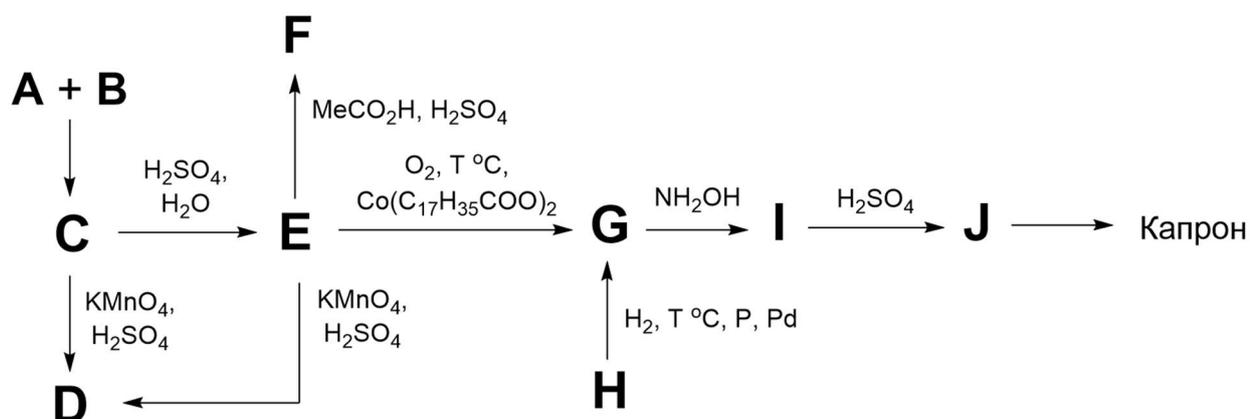
1. Напишите структурные формулы веществ **A–E** и назовите их по номенклатуре ИЮПАК, если известно, что реакция взаимодействия **B** и **C** является реакцией электрофильного замещения.
2. Напишите схемы уравнений реакций, описанных в тексте задачи.

Задача №11-2

Капрон – синтетическое полимерное волокно, получаемое из нефти, бело-прозрачное, очень прочное вещество. Его эластичность значительно превышает шелковую. Капроновая нить диаметром 0,1 миллиметра выдерживает нагрузку в 0,55 килограмма. Из капрона изготавливают канаты, рыболовные сети, леску, гитарные струны, фильтровальные материалы, кордную ткань (например, для автомобильных шин), а также штапельные ткани,

чулки и другие бытовые товары. Из капроновых нитей шьют одежду, которая стоит намного дешевле, чем одежда из натуральных природных материалов. Из кордной ткани делают каркасы авто- и авиапокрышек. Будучи термопластичной, капроновая смола используется и в качестве пластмассы для изготовления деталей машин и механизмов — зубчатых колёс, втулок, подшипников и тому подобного, отличающихся большой прочностью и износостойкостью. В обувной промышленности СССР из капроновой смолы изготавливались износостойкие подмётки и подошвы под торговым названием перлон (Perlon).

Данная схема предлагает получение капрона из различных соединений. Соединение **C** содержит 87,73% углерода, из соединений **A** и **B** его можно получить с помощью реакции Дильса-Альдера. Соединение **A** содержит 88,82% углерода и 11,18% водорода, соединение **B** содержит 85,63% углерода и 14,37% водорода, используется для стимулирования созревания плодов. При окислении соединения **C** с помощью перманганата калия в сернокислой среде получается единственное соединение **D**, которое может отщеплять воду под действием фосфорного ангидрида с образованием соединения, которое содержит 56,25% углерода и 6,29% водорода.



1. Напишите формулы и названия веществ A-J, схемы уравнений реакций, описанных в схеме.
2. Нарисуйте формулу капрона.

Задача №11-3

Наиболее известным катализатором при синтезе серного ангидрида является оксид ванадия (V), но существует и гомогенный катализатор **X**, обеспечивающий высокую скорость синтеза. Об **X** известно, что он является простейшим нейромедиатором, состоит из двух атомов и содержит по массе 46,67% одного из элементов.

1. Определите неизвестный катализатор **X**.
2. Предположите механизм действия катализатора и напишите уравнения реакций синтеза серного ангидрида.

Самопроизвольное протекание процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с изменением энтальпии системы, и энтропийным, обусловленным изменением степени хаоса, беспорядка системы в следствии химической реакции. Разностью данных термодинамических факторов является **функция** состояния системы, называемая энергией Гиббса.

$$\Delta_r G = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

3. Рассчитайте энергию Гиббса при стандартных условиях для реакции синтеза ангидрида серной кислоты, если известны следующие термодинамические величины. Изобразите график зависимости энергии Гиббса от температуры. Определите, при какой температуре установится равновесие.

$\Delta_f H^\circ(SO_2(g))$	-296,9 кДж/моль
$\Delta_f H^\circ(SO_3(g))$	-395,2 кДж/моль
$S^\circ(SO_2(g))$	248,1 Дж/моль × K
$S^\circ(SO_3(g))$	256,2 Дж/моль × K
$S^\circ(O_2(g))$	205,0 Дж/моль × K

При изменении давления энергия Гиббса меняется следующим образом:

$$G_{T,p} = G_T + RT \ln(p)$$

где p – давление, выраженное в атмосферах;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура протекания процесса.

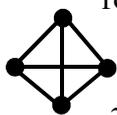
4. Зная это, определите в каких пределах может лежать начальное давление SO_3 , чтобы равновесие реакции синтеза было смещено в сторону продукта, при начальных давлениях SO_2 и O_2 , равных 1 атм и температуре $100^\circ C$.

Задача №11-4

В соответствии с правилом 18 электронов, наиболее стабильными комплексами являются соединения с 18-электронной валентной оболочкой у центрального атома переходного металла. Указанное правило позволяет предсказать состав многих комплексов, например, зная, что лиганд CO является донором 2 электронов, можно утверждать, что устойчивый карбонил железа должен иметь состав $Fe(CO)_5$ (на орбиталях атома железа имеется 8 электронов ($4s^2 3d^6$), тогда для формирования 18-электронной оболочки необходимо присоединить 5 лигандов CO, предоставляющих 8 электронов).

1. Определите заряд Z стабильного комплекса $[Ir(C_5H_5)(CO)_3]^Z$, считая, что циклические полиены (C_nH_n) являются донорами n электронов.

Карбонилы металлов часто образуют кластерные соединения, содержащие связи металл-металл. Для определения устойчивости кластеров во многих случаях можно использовать модифицированное правило 18 электронов, в соответствии с которым, число валентных электронов определяется по формуле $N = 18n - 2a$, где n – количество атомов металла в остове кластера, a – количество связей металл-металл. Например, соединение с простейшей формулой $Ir(CO)_3$ (с позиций правила 18 электронов такой состав неустойчив, т.к. содержит только $9+6=15$ электронов) является кластером с тетраэдрическим остовом (рис.).



В таком кластере $n = 4$, $a = 6$, $N = 18 \cdot 4 - 2 \cdot 6 = 60$. Действительно, $[Ir_4(CO)_{12}]$ содержит $9 \cdot 4 + 12 \cdot 2 = 60$ валентных электронов.

2. Установите истинный состав карбонила с простейшей формулой $Os(CO)_4$, на основании следующих данных: плотность кристаллов кластера составляет 3.5217 г/см^3 , а в элементарной ячейке объемом 1710.15 \AA^3 содержится 3 молекулы.
3. Предложите строение остова карбонила с простейшей формулой $Os(CO)_4$, основываясь на модифицированном правиле 18 электронов.
4. Пентакарбонил железа достаточно легко окисляется, в частности, кислородом воздуха (реакция 1) или соляной кислотой (реакция 2). Металлический натрий восстанавливает $Fe(CO)_5$ (реакция 3). Напишите уравнения указанных реакций, состав железосодержащего продукта реакции 3 установите с помощью правила 18 электронов.

Задача №11-5

В 1903 году инженер металлургического завода Dürener Metallwerke AG Альфред Вильм обнаружил, что изделия из сплава металлов **А** и **Б** характеризуются большей прочностью и твердостью в сравнении с чистым металлом **А**, но при этом сохраняют его пластичность. Позднее установлено, что сплавы **А** с другими металлами обладают подобными свойствами, поэтому с начала 1920х годов они стали основным конструкционным материалом в самолетостроении.

Для анализа 2,50 г сплава, состоящего из металлов **А** и **Б**, растворили при кипячении в концентрированной азотной кислоте. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавили раствор аммиака до щелочной реакции среды, выпавший при этом осадок отфильтровали и прокалили, получив при этом 4,53 г белого порошка нерастворимого в воде.

К фильтрату, полученному после отделения осадка, добавили раствора серной кислоты до слабокислой реакции среды, после чего добавили раствор сульфида натрия до прекращения выделения черного осадка, содержащего 33,33 % серы. Полученный осадок отделили фильтрованием, его масса после высушивания равна 0,15 г.

- 1. Определите, какие металлы входят в анализируемый сплав. Какой из определенных вами металлов соответствует металлу **А** и **Б** исходя из своих физических свойств?*
- 2. Вычислите массовые доли металлов **А** и **Б** в сплаве.*
- 3. Какое название имеют сплавы металла **А**, подобные описанному?*
- 4. Напишите уравнения всех химических реакций, осуществленных при анализе сплава.*