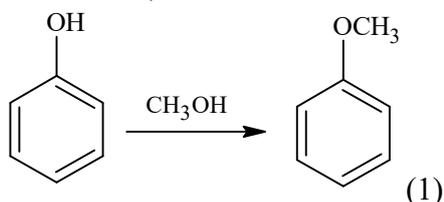


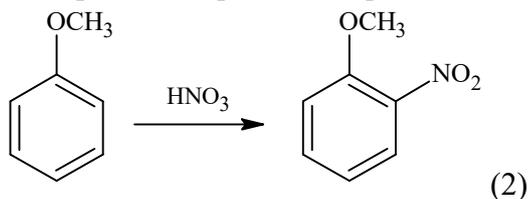
2.1.3. Задания 11 класса

Задача №11-1

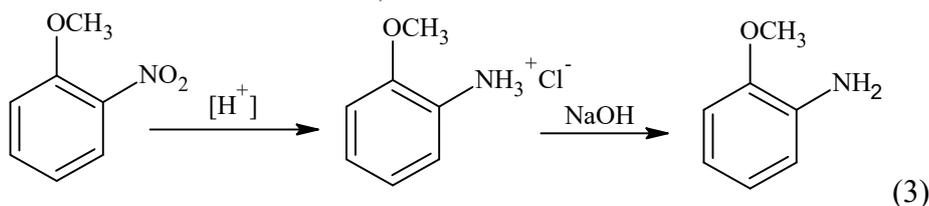
Взаимодействие фенола и метанола приводит к образованию метоксибензола (анизола – вещества F):



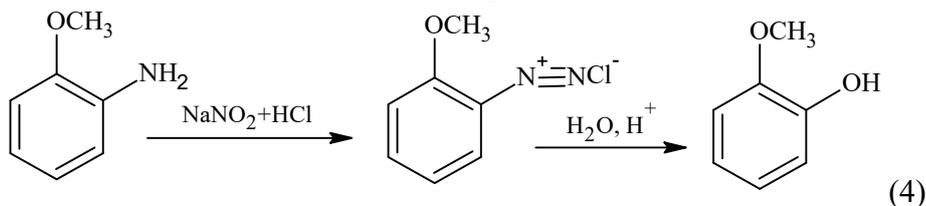
Нитрование анизола приведет к смеси о-нитроанизола (2-нитрометоксибензола) и п-нитроанизола (4-нитрометоксибензола). Так как в следующей реакции образуется орто-изомер, то выбираем о-нитроанизол:



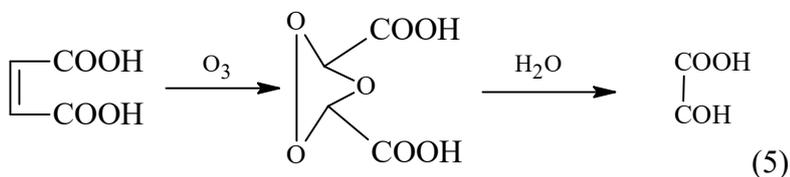
Восстановление о-нитроанизола атомарным водородом приводит к образованию хлоридной соли о-анизида (2-метоксианилина), действием гидроксида натрия выделяют о-анизид (2-метоксианилин, вещество E):



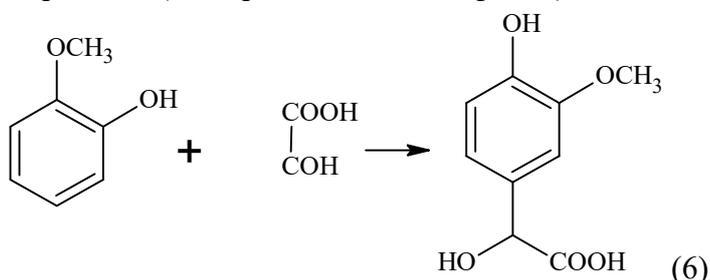
Диазотирование 2-метоксианилина и последующий гидролиз полученного соединения приводит к образованию 2-метоксифенола – гваякола (вещество B):



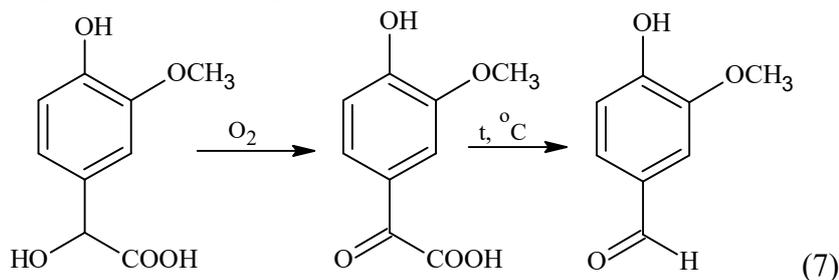
Озонолиз малеиновой кислоты приводит к образованию глиоксиловой (оксоэтановой) кислоты – вещества С:



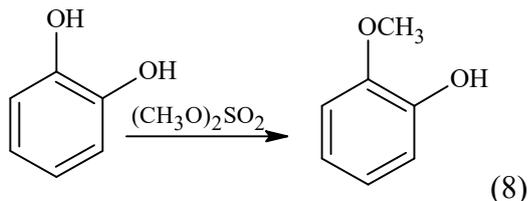
Взаимодействие 2-метоксифенола и оксоэтановой кислоты приводит к образованию 2-гидрокси-2-(4-гидрокси-3-метоксифенил)этановой кислоты:



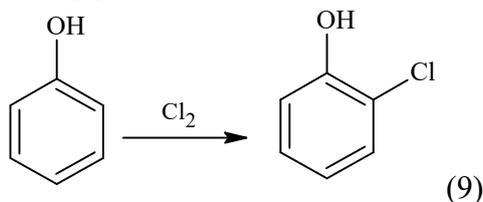
Последующее окисление и декарбоксилирование продукта окисления приводит к образованию 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида – ванилина (вещества А):



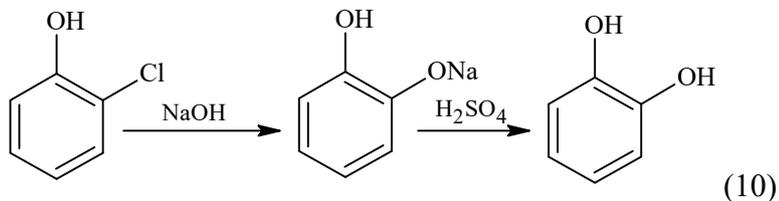
Так как гваякол получают метилированием пирокатехина, то можно предположить, что пирокатехин – это 1,2-дигидроксобензол (вещество D):



Тогда из продуктов реакции хлорирования фенола следует выбрать 2-хлорфенол:



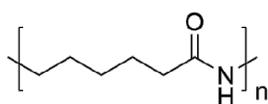
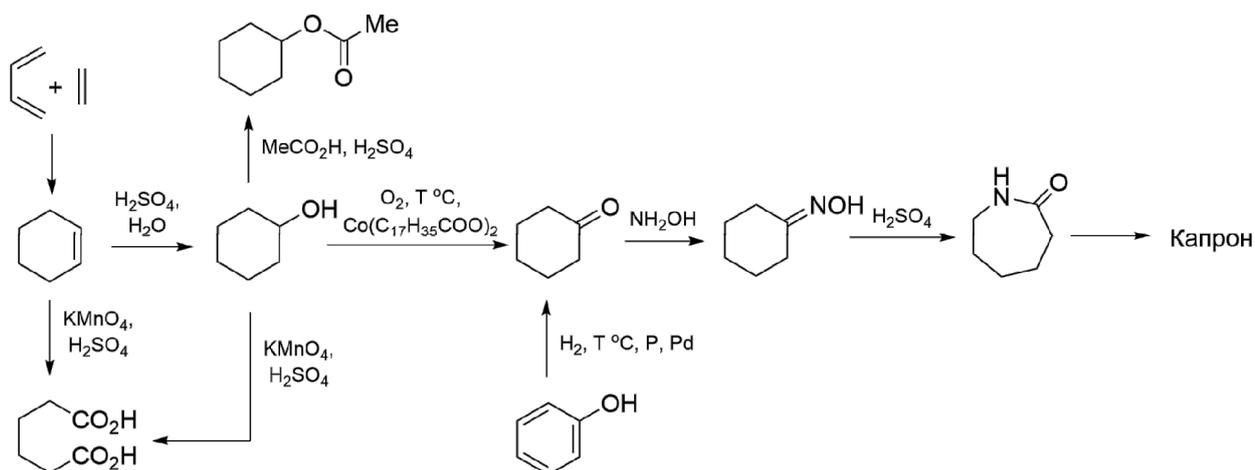
Взаимодействие 2-хлорфенола с водным раствором гидроксида натрия при повышенном давлении приводит к образованию натриевой соли пирокатехина, которую разрушают действием серной кислоты:



Разбалловка

Написание схем реакций (1) – (10)	10x0,5 б. = 5 б.
Определение формул веществ А–Е	5x0,5 б. = 2,5 б.
Названия веществ А – Е по номенклатуре ИЮПАК	5x0,5 б. = 2,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-2



- А – бутадиен-1,3
 В – этен
 С – циклогексен
 D – 1,6-гександиовая кислота/адипиновая кислота
 Е – циклогексанол
 F – циклогексилацетат
 G – циклогексанон
 H – фенол
 I – циклогексаноноксим
 J – лактам ϵ -аминокапроновой кислоты, капролактама

Разбалловка

Написание соединений А – J, их названий	20x 0.45 б. = 9 б.
Нарисованная структурная формула капрона	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-3

Предположим, что X – оксид и нам дана массовая доля неизвестного элемента. Тогда, приняв формулу оксида Y_2O_n получим:

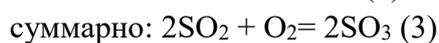
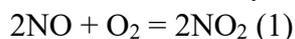
$$2 : n = \frac{53,33}{16} : \frac{46,67}{A}, \text{ где } A - \text{ атомная масса неизвестного элемента } Y$$

$$A = \frac{28}{n}$$

При $n = 2$ получаем $A = 14$, Y – азот,

Тогда X – монооксид азота

Механизм действия катализатора можно описать следующими уравнениями:



Рассчитаем изменение энтальпии, энтропии и энергию Гиббса реакции (3) в стандартных условиях:

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(SO_3) - 2\Delta_f H^0(SO_2) = 2 \cdot (-395,2) - 2 \cdot (-296,9) = -196,6 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^0 = 2S^0(SO_3) - S^0(O_2) - 2S^0(SO_2) = 2 \cdot 256,2 - 205,0 - 2 \cdot 248,1 = -188,8 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -196,6 - 298 \cdot (-0,1888) = -140,3 \text{ кДж}$$

Условию равновесия отвечает равенство нулю энергии Гиббса:

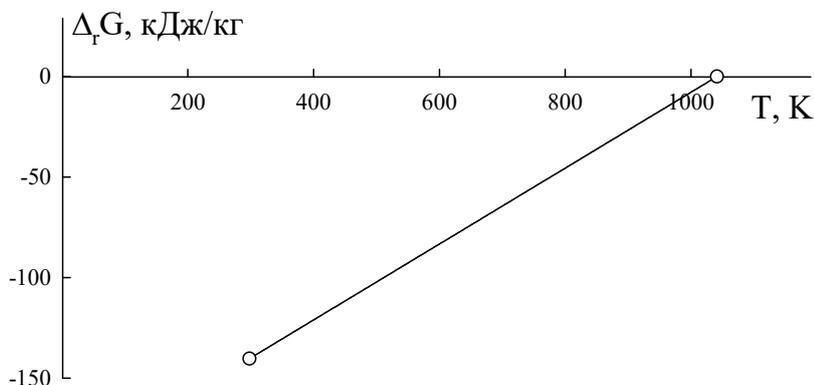
$$\Delta_r G^0 = 0$$

Допустив, что энтальпия и энтропия нашей реакции не зависит от температуры:

$$T = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} = \frac{-196,6}{-0,1888} = 1041,3 \text{ К}$$

Таким образом, равновесие установится при температуре 1041,3 К.

Если энтальпия и энтропия реакции не зависит от температуры, то зависимость $\Delta_r G = f(T)$ является прямой линией. Для построения достаточно двух точек, которые мы нашли:



Изменение энергии Гиббса реакции окисления диоксида серы в зависимости от давления можно описать формулой:

$$\Delta_r G_p = \Delta_r G_T + RT(2 \ln p_{SO_3} - \ln p_{O_2} - 2 \ln p_{SO_2}) = \Delta_r G_T + RT \ln \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}}$$

Подставив все известные данные и приняв, что равновесие смещено влево при $\Delta_r G < 0$, получим:

$$-196,6 - 373 \cdot (-0,1888) + 8,314 \cdot 373 \ln \frac{p_{SO_3}^2}{1^2 \cdot 1^2} < 0$$

$$\ln p_{SO_3}^2 < 0,0407$$

$$p_{SO_3}^2 < 1,0415$$

Так как давление не может быть отрицательным, то:

$$0 < p_{SO_3} < 1,02 \text{ (атм)}$$

Разбалловка

Определено вещество X	1 б.
Написаны уравнения, описывающие механизм его действия	3×0,5б. =1,5б.

Рассчитаны стандартные энтальпия, энтропия и энергия Гиббса	3×1 б. =3 б.
Построен график зависимости энергии Гиббса от температуры	0,5 б.
Найдена температура установления химического равновесия	1 б.
Выведена формула, выражающая зависимость энергии Гиббса от начальных парциальных давлений веществ реакции	2 б.
Определен промежуток допустимых значений начального давления SO ₃	1 б.

Задача №11-4

- $9(\text{Ir}) + 5(\text{C}_5\text{H}_5) + 6(3\text{CO}) = 20$, следовательно, $Z = +2$.
- $\rho = \frac{1,66 \cdot M \cdot z}{V}$, где ρ – плотность кристаллического вещества, г/см³; M – молярная масса вещества, г/моль; Z – число формульных единиц, содержащихся в одной элементарной ячейке; V – объем элементарной ячейки, Å³. Получим $M = 1209,4$, что соответствует формуле Os₃(CO)₁₂.
- Трехъядерный кластер может быть только металлоцепью или металлоциклом. Os₃(CO)₁₂ содержит $8 \cdot 3 + 12 \cdot 2 = 48$ валентных электронов, что соответствует треугольному циклическому остову ($N = 18 \cdot 3 - 2 \cdot 3 = 48$ электронов).
- Очевидно, что при горении будет происходить окисление железа и CO: $4\text{Fe}(\text{CO})_5 + 13\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 20\text{CO}_2$ (1)
- $\text{Fe}(\text{CO})_5 + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 5\text{CO} + \text{H}_2$ (2)
- $\text{Fe}(\text{CO})_5 + 2\text{Na} = \text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{CO}$ (3)

Fe(CO)₅ будет принимать электроны, отдаваемые натрием, но у Fe(CO)₅ уже имеется 18 электронов, значит, в простейшем случае, он может превратиться в анион Fe(CO)₄²⁻ с отщеплением одной молекулы CO. Указание на устойчивость аниона Fe(CO)₄²⁻.

Разбалловка

Определение заряда комплекса иридия	1 б.
Установление истинного состава комплексного карбонила	3 б.
Установление строения кластера	2 б.
Написание уравнений реакций (1)–(3)	3 б.
Установление состава продукта реакции (3)	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-5

При внимательном анализе осуществленных операций становится очевидным, что один из металлов образует амминокомплексы, а второй нет, за счет этого осуществляется их разделение.

Определим металл образующий амминокомплексы. После разрушения комплекса при подкислении и последующем пропускании сероводорода, очевидно образуется сульфид. Определим, формулу сульфида и сам металл.

Примем, что сульфид имеет формулу X₂S_n, где X – металл, n – его валентность, тогда:

$$2 : n = \frac{66,67}{A} : \frac{33,33}{32} = \frac{66,67}{A} : 1,04$$

$$A = 32n$$

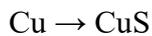
При $n = 1$, $A = 32$, сера – неметалл

$n = 2$, $A = 64$, медь – удовлетворяет условиям

$n = 3$, $A = 96$, молибден – не образует амминокомплексы

Таким образом, один из металлов сплава – это медь

Вычислим массу меди в образце сплава:



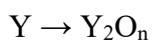
$$\frac{m(\text{Cu})}{64} = \frac{0,15}{96}$$

$$m(\text{Cu}) = 0,10 \text{ г}$$

Вычислим массу второго металла в сплаве, обозначив его за X:

$$m(\text{Y}) = 2,50 - 0,10 = 2,40 \text{ г}$$

Очевидно, что при взаимодействии раствора с аммиаком образуется гидроксид металла, который при прокаливании разлагается до оксида. Используя эти данные определим второй металл сплава:



$$\frac{2,40}{2A(\text{Y})} = \frac{4,53}{2A(\text{Y}) + 16n}$$

$$A(\text{Y}) = 9n$$

При $n = 1$, $A(\text{Y}) = 9$, Y – Be, не может быть одновалентным

$n = 2$, $A(\text{Y}) = 18$, нет такого металла

$n = 3$, $A(\text{Y}) = 27$, Y – Al, удовлетворяет условиям

Таким образом, исследуемый сплав состоит из меди и алюминия. В условии сказано, что сплав сохраняет пластичность металла **A**, поэтому **A** – алюминий, **B** – медь.

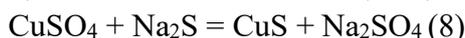
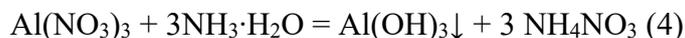
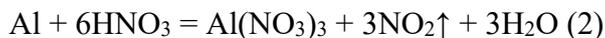
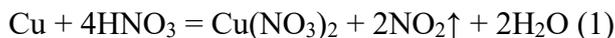
Вычислим массовые доли металлов в сплаве:

$$w(\text{Cu}) = 0,10 / 2,50 = 0,04 (4,0\%)$$

$$w(\text{Al}) = 100 - 4 = 96,0 \%$$

Сплавы на основе алюминия, содержащие медь, марганец или магний получили название дюралюминий, в честь немецкого города Дюрена, где было открыто их первое производство на упомянутом выше заводе Dürener Metallwerke AG.

Теперь можем написать все уравнения реакций:



Разбалловка

Определение металлов, из которых состоит сплав	2x2 б. = 4 б.
Определение соответствия металлов А и Б	1 б.
Расчет массовых долей металлов в сплаве	1 б.

Указание названия сплавов	0,5 б.
Написание уравнений реакций	7x0,5 б = 3,5б.
ИТОГО	10 б.