

2. УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ

11 класс

1. Определив молярную массу газа *Д* и зная, что он является единственным продуктом взаимодействия веществ *Б* и *Г*, легко определить газ Б. По условию задачи при взаимодействии твердого вещества *В* с разбавленной серной кислотой выделяется газ – вариантов состава газа немного. Тогда легко и определить молярную массу вещества *В*, а затем его состав.

2. Обратите внимание, что простые вещества *X** и *Y** взаимодействуют (а не просто образуют соединения при каких-то условиях) с водородом, притом образующиеся соединения *газообразны* при 25 °С...

3. Вспомните, что такое *квантовые числа*. А дальше чистая математика...

4. Вспомните, как протекает окисление карбоксилат-анионов при проведении электролиза.

5. При решении задачи исходите из массовой доли азота в веществах *Е* и *Ф*. Рассмотрите ситуацию, когда в веществе *Е* содержится один; два; три и т.п. атомов азота и попробуйте определить строение оставшегося фрагмента.

6. Не забудьте, что в определенных условиях ароматические соединения могут вступать и в реакции *нуклеофильного замещения*.

7. Обратите внимание на строение соединения 9-BBN. Какое вещество выступало в роли источника углерода? Реакции озонирования – для каких углеводородов они характерны?

3. Решения задач

11 класс

1. Темы: «Комплексные соединения», «Карбонилы металлов»

Очевидно, газ, полученный при взаимодействии с «простым веществом, образованным самым распространенным на земле элементом» (это кислород, вещество Г – O₂) – это какой-то оксид. Молярная масса этого оксида должна составлять $1 \cdot 44 = 44$ г/моль. Таких оксидов два – N₂O и CO₂. Поскольку продукт реакции является единственным, а азот с кислородом реагирует только при условии сообщения большого количества энергии, продуктом реакции является CO₂. Тогда газом, полученным при разложении исходной жидкости, является CO (газ Б): $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

При взаимодействии оставшегося при разложении жидкости твердого вещества с кислотой получился газ. Наиболее вероятный вариант – выделение водорода при действии кислоты на металл.

Для металла валентности n количество выделяющегося водорода соотносится с молярной массой металла M следующим образом:

$M/n - 0,5$ моль водорода – 11,2 л водорода (н.у.)

Тогда можно составить пропорцию:

$M/n - 11,2$ л

1,03 г – 0,394 л

Тогда $M/n = 11,2 \cdot 1,03 / 0,394 = 29,3$ г/моль

При $n = 2$ получаем, что этот металл – **никель**.

В исходном веществе на 1,03 г никеля приходится 1,97 г CO. Тогда на 58,7 г никеля приходится 112,27 г CO. Формула исходного соединения (жидкость А) – **Ni(CO)₄**.

Уравнения реакций: $\text{Ni(CO)}_4 = \text{Ni} + 4\text{CO}$ (1)

$\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$ (2)

$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

Б) Ближайшими к кислороду элементами являются фтор и азот. Вероятно, речь идет о взаимодействии карбонила никеля с монооксидом азота. Согласно правилу Сиджвика («18 электронов»), формула продукта должна быть Ni(CO)(NO)₂.

$\text{Ni(CO)}_4 + 2\text{NO} = \text{Ni(CO)(NO)}_2 + 3\text{CO}$ (см., например, Дж. Хьюи «Неорганическая химия». М., Химия, 1987)

В) Особенностью химической связи в карбонилах металлов является перенос электронов не только с лиганда на металл (донорно-акцепторное взаимодействие), но и перенос электронов с металла на разрыхляющие молекулярные орбитали лиганда (дативное взаимодействие). Другими

примерами соединений с дативной связью могут быть аллильные комплексы ($\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$), дибензолхром ($\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$), ферроцен ($(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2)$) и так далее.

2. Тема: «Химия галогенов»

X – фтор, Y – хлор; $X^* = \text{F}_2$, $Y^* = \text{Cl}_2$; A – HF , B – HCl .

C – ClF , D – ClF_3 , E – ClF_5

F – HClO , G – HClO_2 , H – HClO_3 .

Сила кислоты определяется тем, насколько легко её молекула диссоциирует с образованием ионов водорода. В молекуле HF взаимодействие атомов друг с другом очень сильное, потому степень диссоциации мала.

В ряду кислот хлора $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3$ сила кислот возрастает, а окислительные свойства уменьшаются.

3. Темы: «Строение атома», «Квантовые числа», «Связь электронного строения атома со свойствами образуемых элементов простых веществ и соединений»

Согласно условию задачи справедливы следующие соотношения:

$$l + m_l = 0$$

$$n/l = 2,5$$

$$n + l + m_l + m_s = 4,5$$

m_s может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Первое значение приводит к нецелочисленному значению орбитального квантового числа l . Второе значение приводит к решению: $l = 2$, $n = 5$, $m_l = -2$, $m_s = -1/2$.

Данный элемент имеет конфигурацию $5d^6$, что соответствует осмию.

Характерные степени окисления – $+8$, $+6$, $+4$, 0 (в соответствии с правилом четности). Высший оксид осмия – OsO_4 , высший фторид – OsF_6 , бромид – OsBr_4

Составы этих веществ определяются двумя основными факторами: окислительной способностью галогенов и кислорода и возможными стерическими (пространственными) затруднениями. Именно в силу того, что для достижения степени окисления осмия « $+8$ » требуется только четыре атома кислорода, но 8 атомов фтора, высшая степень окисления достигается в оксиде. Бром отличается меньшей окислительной способностью и способен окислить осмий только до степени окисления « $+4$ ».

Ближайшие соседи:

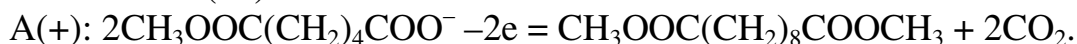
Рутений – с помощью соединений рутения впервые было осуществлено связывание молекулярного азота в лабораторных условиях;

Рений – последний элемент, открытый в природе;

Иридий – рекордсмен по плотности.

4. Темы: «Электролиз. Законы Фарадея», «Карбоновые кислоты»

$$n = It/(zF).$$



Если содержание монометиладипината уменьшилось с 1,7 моль до 0,2 моль, значит, образовалось v (диэфира) = $(1,7 - 0,2)/2 = 0,75$ моль.

Определим площадь поверхности электрода, находящегося в растворе:

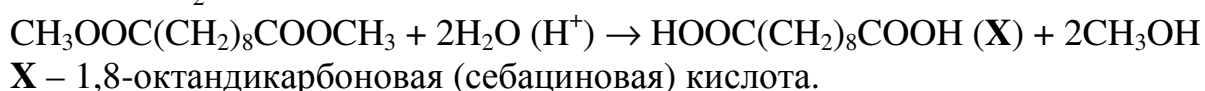
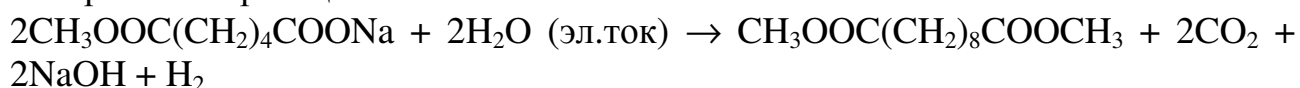
$$S = S_{\text{бок.}} + S_{\text{осн.}} = 2\pi r l + \pi r^2 = 2\pi \cdot 0,5d \cdot 7/8h + \pi(0,5d)^2 = \pi d(0,875h + 0,25d).$$

$$v = jSt/(zF) = j\pi d(0,875h + 0,25d)t/(zF); t = vzF/(j\pi d(0,875h + 0,25d))$$

С учетом размерностей $j = 12 \text{ А/дм}^2 = 1200 \text{ А/м}^2$, $d = 0,03 \text{ м}$, $h = 0,2 \text{ м}$, получим:
 $t = 0,75 \cdot 2 \cdot 96500 / (1200\pi \cdot 0,03 \cdot (0,875 \cdot 0,2 + 0,25 \cdot 0,03)) = 7013 \text{ с} = 1 \text{ ч } 56 \text{ мин } 53 \text{ с}$

1. CO_2 , $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$, C_2H_6 и $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (за счет рекомбинации радикалов). Их количественное соотношение определяется скоростью движения анионов $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$, CH_3COO^- в растворе и их концентрацией. Чем меньше масса иона (тем быстрее он движется в растворе) и чем больше его концентрация, тем больше таких ионов окислится на аноде. Следовательно, можно предположить, что содержание компонентов будет уменьшаться в ряду CO_2 , C_2H_6 , $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$.

2. Уравнения реакций:



Стехиометрическая схема: $2\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COONa} \rightarrow \text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$.

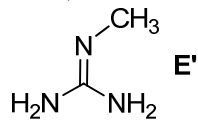
$\nu(\text{соли}) = 700/182 = 3,846 \text{ моль}$; $m(\text{кислоты}) = 202 \cdot 3,846/2 = 388 \text{ г}$.

Суммарный выход $\text{H} = 100 \cdot 272/388 = 70\%$. Суммарный выход определяется произведением массовых долей выхода промежуточных стадий: $\text{H} = \eta_1 \cdot \eta_2$.

Выход на стадии гидролиза $\eta_2 = 0,70/0,85 = 0,82 (82\%)$.

5. Тема «Амины»

Обратимся к синтезу вещества **A** (Синтезы органических препаратов. - Ч.2. - М., 1949, стр. 174, 373). Самый очевидный вариант для вещества **E** – продукт присоединения метиламина по карбонильной группе с последующим отщеплением воды (**E'**):



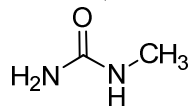
Но в **E'** $\omega(\text{N}) = 57,5\%$, что не соответствует условию.

Найдем $M(\mathbf{E}) = \frac{14+n}{0,3784} = 37 * n$, где n – количество азота в брутто-формуле

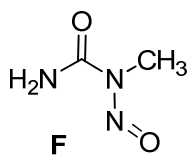
E.

При $n = 1$ разумных вариантов нет. При $n = 3$ получаем $M(\mathbf{E}) = 111 \text{ г/моль}$, что больше суммы молярных масс мочевины и метиламина.

При $n = 2$ замечаем, что $M(\mathbf{E}) = 74 \text{ г/моль}$, что на 14 больше (группа $-\text{CH}_2-$), чем у исходной мочевины. Можно предположить, что произошло формальное замещение водорода на метильную группу, и тогда **E** – это *N*-метилмочевина:

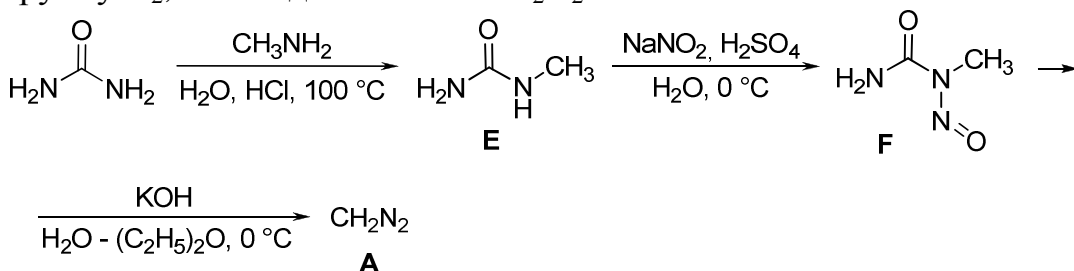


И действительно, тогда следующая стадия обретает смысл – это нитрозирование *N*-алкиламида с образованием *N*-нитрозо-*N*-метилмочевины (**F**), кроме того $\omega(\text{N}) = 40,8\%$ в **F**, что соответствует условию задачи:

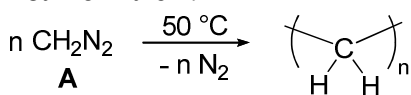


Из данных об относительной плотности по водороду найдём молярную массу вещества **A**: $M(\text{A}) = 21 \cdot 2 = 42$ г/моль.

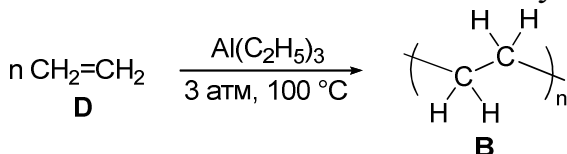
Вещество **A** должно содержать те же элементы, что и **F**, т.е. азот, кислород или углерод. **A** – не оксид азота и не оксид углерода. Остаётся вариант, что **A** содержит углерод и азот, при этом количество атомов азота должно быть четным, поскольку молярная масса **A** чётна. Если **A** содержит группу N_2 , то **A** – диазометан CH_2N_2 .



При нагревании диазометана образуется карбен, который хаотическим образом связывается в полимер, состоящий из $-\text{CH}_2-$ групп (метиленовых групп). Отсюда и название полимера **B** – полиметилен; современное название – полиэтилен.



Его получают полимеризацией этилена (**D**):



Диазометан крайне нестабилен и со взрывом разлагается уже при 20°C при встряхивании. Охлаждение и перевод в раствор позволяют хранить диазометан в течение 6 месяцев.

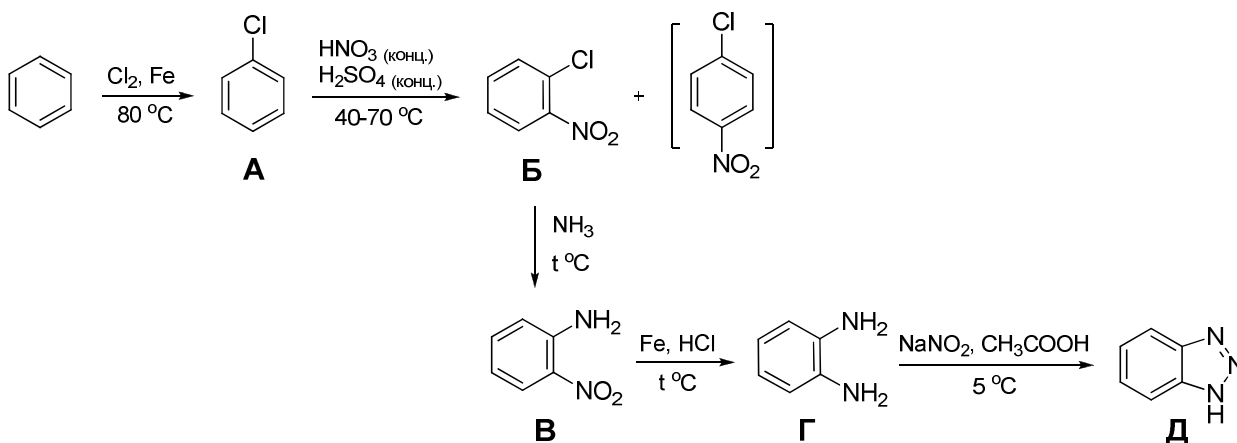
6. Тема: «Химия ароматических соединений»

Найдём состав вещества **D**:

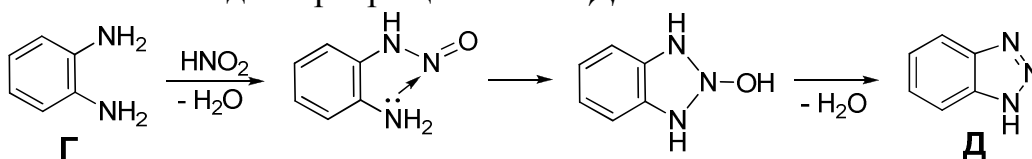
$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) = 60,8/12 : 4,3/1 : 35,5/14 = 5,07 : 4,3 : 2,536 = 2 : 1,69 : 1.$$

Получаем простейшую брутто-формулу **D** – $\text{C}_2\text{H}_{1,69}\text{N}_1$. Так как количество атомов углерода при диазотировании вряд ли изменилось, то умножая на три, получаем брутто-формулу **D** – $\text{C}_6\text{H}_{5,09}\text{N}_3$.

Элементный анализ от образца к образцу имеет некоторую погрешность и не даёт абсолютно точных масс. Поэтому наиболее вероятная брутто-формула **D** – $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$. Так как в **D** три атома азота, то реакция диазотирования прошла только по одной NH_2 -группе. В этом случае для катиона диазония имеем брутто-формулу $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3^+$, а вещество **D** образуется при отщеплении H^+ от этой соли. Это возможно при образовании цикла. Вещество **D** – это гетероциклическое соединение, называемое бензотриазол.



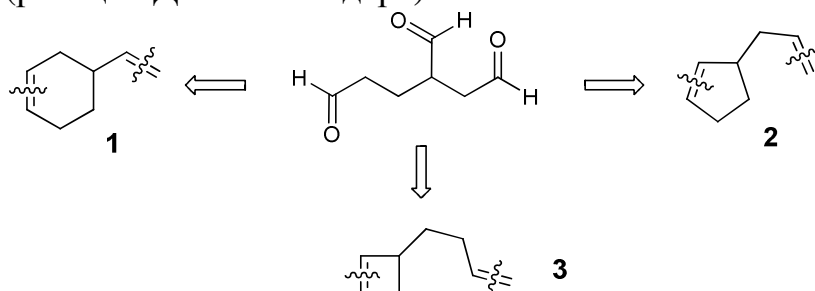
Механизм стадии превращения $\Gamma \rightarrow \text{Д}$:



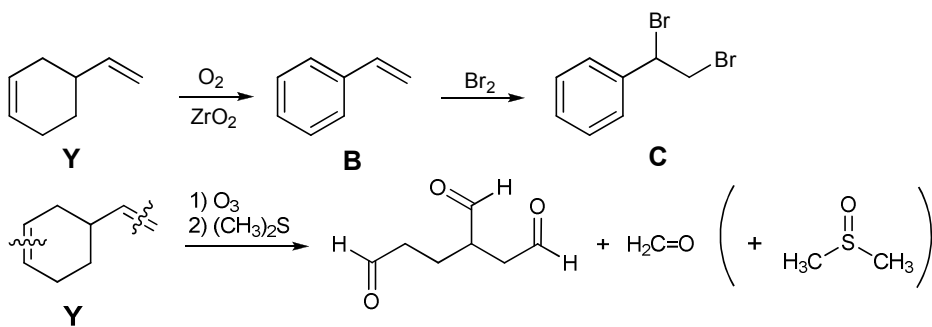
Аналогичные реакции с *para*-нитрохлорбензолом не приводят к удовлетворительному результату, на последней стадии *para*-фенилендиамин при диазотировании даёт *para*-хинон.

7. Темы: «Алкены», «Комплексные соединения»

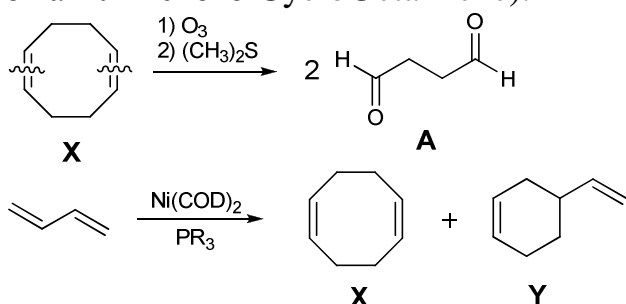
А) При озонлизе происходит разрыв двойных связей, при этом каждый из атомов углерода, составляющих эту связь окисляется. В присутствии восстановителя, которым в условии является диметилсульфид, окисление происходит до альдегида. Исходя из продуктов озонлиза Y , для этого углеводорода возможны три структуры (1,2,3). Наиболее вероятной для Y выглядит структура 1, поскольку соединение именно такой структуры может образоваться из двух молекул бутадиена по реакции диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера).



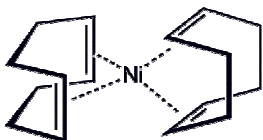
Докажем это предположение. Рассчитаем количество брома, присоединившегося к B : $n(\text{Br}_2) = 1,54/160 = 0,0096$ моль. Предполагая, что в углеводороде B имеется одна двойная связь, способная присоединять бром, получаем, что $M(B) = 1/0,0096 = 104$ г/моль с единственной разумной брутто-формулой C_8H_8 . Кроме того, такое число атомов углерода хорошо согласуется с числом атомов углерода в 9-ВВН и продуктах озонлиза Y . Учитывая высокую ненасыщенность и в то же время способность присоединять 1 моль брома, можно предположить, что B содержит также бензольное кольцо, т.е. углеводород B – стирол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$, являющийся мономером для получения полистирола. Очевидно, что его можно получить окислением 4-винилциклогексена (структура 1), который и является углеводородом Y .



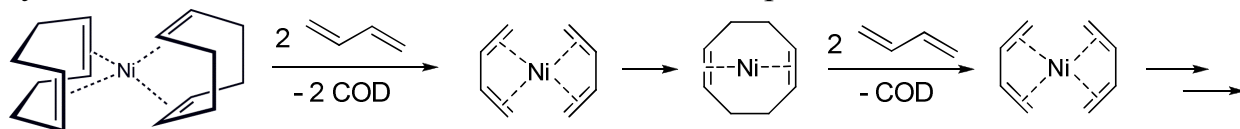
Поскольку **X**, как и **Y**, содержит 8 атомов углерода, а при его озонлизе образуется единственный продукт, содержащий 4 атома углерода и 2 карбонильные группы, то **X** должен быть высоко симметричным циклическим углеводородом с двумя двойными связями. Из структуры 9-BBN следует, что **X** содержит 8-членный цикл, тогда **X** – циклоокта-1,5-диен (или сокращённо COD, от английского **CycloOctaDiene**).



Б) Никель имеет тетраэдрическое окружение, в каждой вершине тетраэдра – одна из двойных связей циклоокта-1,5-диена. Структура комплекса такова:



В) Две молекулы бутадиена вытесняют циклоокта-1,5-диен из $Ni(COD)_2$, происходит циклодимеризация и далее снова вытеснение циклоокта-1,5-диена бутадиеном. Схематично механизм можно изобразить так:



Г) Наличие катализатора не является обязательным, бутадиен уже при комнатной температуре (а при нагревании ещё быстрее) димеризуется в **Y** по реакции Дильса-Альдера.

