

11 класс.

1. В качестве контрольной задачи по качественному анализу студенту был выдан раствор, содержащий 10 ионов (6 катионов и 4 аниона, не считая ионов водорода и гидроксид-ионов) из следующего списка:

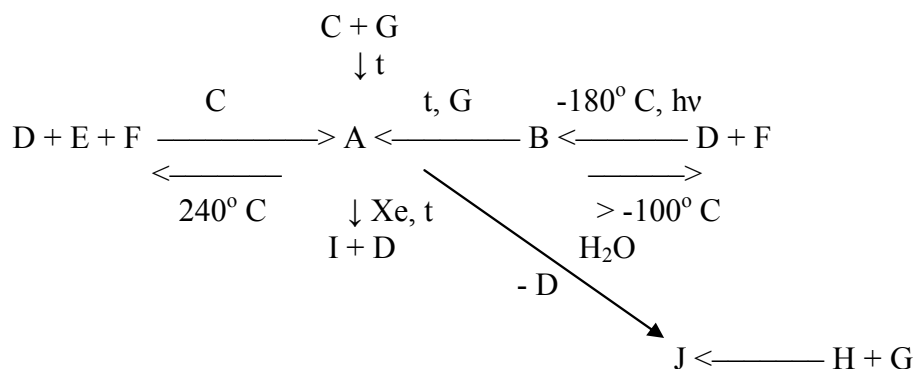
Анионы – селенат, сульфит, теллурид, селенид, цианид, силикат, карбонат, фторид, хлорид, бромид, иодид, хлорит, периодат;

Катионы – магния, бария, кальция, цинка, алюминия, железа(II), железа(III), свинца(II), свинца(IV), кобальта, хрома(II), марганца(II), марганца(III), меди(II), меди(I).

Студент немного подумал, определил рН раствора (он оказался равным 2) и представил преподавателю список присутствующих в растворе ионов. Ответ оказался абсолютно правильным. Какие же ионы присутствовали в выданном растворе? Ответ обоснуйте.

2. При нагревании одноосновной неорганической кислоты А до 160° она разлагается на сильную двухосновную кислоту В и жидкость С. Последняя легко гидролизует с образованием кислоты В и летучей одноосновной кислоты. При добавлении к продуктам гидролиза избытка раствора нитрата серебра выпадает белый нерастворимый в воде и азотной кислоте осадок, при этом исходная масса кислоты А и масса образующегося осадка соотносятся как 1:1.23. Определите указанные в задаче вещества, напишите уравнения соответствующих реакций. Предложите способ синтеза вещества А. Что получится при взаимодействии кислоты А с пероксидом водорода?

3. Ниже представлена схема получения вещества А и некоторые характерные для него реакции:



Об указанных веществах известно следующее:

A – ионный кристалл, сильнейший окислитель, впервые соединения данного типа были получены в 1960-х годах;

F – газ, получаемый электролизом растворителя, используемого в алюминиевом производстве ;

E – простое вещество; как само оно, так и его соединения обладают ярко выраженным действием, направленным против служителей церкви;

C – светло-желтый газ, получающийся при пропускании газа F через раствор щелочи;

B – темно-красная неустойчивая жидкость;

I содержит 31.06 масс. % E;

J обладает кислотными свойствами.

1. Определите неизвестные вещества и напишите уравнения всех упомянутых в задаче реакций.
2. Какое первое соединение типа A было получено? Напишите уравнение реакции.
3. В чем особенность вещества A? Изобразите пространственное строение этого вещества.
4. Оцените силу кислоты J, приведите примеры веществ, имеющих схожее строение.
5. Как называется водный раствор вещества H в зависимости от его концентрации?
6. Изобразите строение веществ B и C. Какие еще соединения с таким же качественным составом Вам известны? Изобразите их строение.

4. При взаимодействии двух веществ (I) и (II), являющихся ангидридами кислот, образуется вещество (III), представляющее собой бесцветную жидкость с резким запахом, нерастворимую в воде, но растворимую во многих органических растворителях. Плотность паров этого вещества по водороду равна 98.

Растворение 1,000 г ангидрида I в воде дает раствор, на полную нейтрализацию которого идет 38,2 мл 0,5 М раствора NaOH. На полную нейтрализацию продукта взаимодействия 1,000 г II с водой требуется 37,05 мл такого же раствора NaOH.

Известно также, что а) растворение ангидрида I в спиртах приводит к появлению фруктового запаха; б) раствор вещества II в небольшом количестве воды приобретает голубой цвет после прибавления к нему порошка меди; в) взаимодействие III с фенолом дает желтый продукт IV, на титрование раствора 1,000 г которого идет 14,4 мл 0,5 М раствора NaOH.

1. Определите строение веществ I – IV.
2. Напишите уравнения всех приведенных в задаче реакций.
3. Почему вещество III не растворяется в воде?

5. Если кислоту A растворить в метаноле, добавить немного серной кислоты и нагреть, то после окончания реакции можно выделить летучую жидкость B, горящую на воздухе зеленым пламенем. После полного сгорания 1,039 г жидкости B остается 348 мг белого

порошка **C**, содержащего 68,9% кислорода. Вещество **B** при нагревании легко реагирует с гидридом натрия, образуя продукт **D**, который во второй половине XX века стал одним из важнейших реагентов в органической химии.

1. Установите строение веществ **A** – **D**. Приведите уравнения приведенных в задаче реакций.

2. К какому классу соединений относится **B**?

3. Напишите формулы солей, образующихся а) при растворении вещества **A** в растворе NaOH и последующем упаривании раствора; б) при сплавлении **C** с NaOH.

4. Приведите примеры двух принципиально различных реакций, демонстрирующие использование вещества **D** в органической химии.

6. При нагревании газообразного циклопропана до 800 К протекает реакция с образованием углеводорода **X**. Охлажденная образовавшаяся газовая смесь при пропускании через водный раствор перманганата калия вызывает его обесцвечивание.

При исследовании кинетики этой реакции были определены параметры, входящие в

уравнение Аррениуса ($k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$, где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура):

$$A = 1,58 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} \quad E_a = 272 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

В независимом эксперименте показано, что при этих же условиях 1,2-*цис*-дидейтероциклопропан превращается в *транс*-изомер со скоростью примерно на порядок большей, чем скорость образования **X**.

1. Каково строение углеводорода **X**?

2. Определите константу скорости реакции образования углеводорода **X** при 800 К.

3. Рассчитайте время полупревращения циклопропана в вещество **X**.

4. Предложите механизм реакции образования углеводорода **X**.

5. Почему, по Вашему мнению, скорость *цис-транс*-изомеризации выше, чем скорость образования **X**?

7. При воздействии смеси цинка с трихлоридом титана на 4-(6-оксоциклодецил)бутаналь образуется вещество **A** состава $C_{14}H_{24}$ (выход 30%). Вещество **A** гидрируется водородом на платиновом катализаторе с образованием вещества **B** ($C_{14}H_{26}$). При воздействии на вещества **A** или **B** разбавленной серной кислоты образуется стабильный при комнатной температуре карбкатион **B** ($C_{14}H_{25}^+$), причём в случае **B** реакция сопровождается выделением водорода. ПМР спектр карбкатиона **B** содержит только 3 сигнала: два в положительной области и один при -3,46 м.д. с соотношением интенсивностей 12:12:1.

1) Нарисуйте пространственные структуры веществ **A**, **B** и **B**.

2) Объясните причины стабильности карбкатиона **B**.

3) Какие пути стабилизации карбкатионов Вы знаете? Приведите 2 примера структур карбкатионов, стабильных при н.у.