

## 11 класс

### №1

Работа литий-ионных аккумуляторов основана на обратимом переносе ионов лития между катодом и анодом. Типичная конструкция содержит в качестве анодного материала графит, в качестве катодного –  $\text{LiCoO}_2$ .

Определите, какие вещества образуются при зарядке такого аккумулятора, если известно, что:

1. При взаимодействии 100 мг заряженного анодного материала с водой образуется 14,18 мл (н.у.) газа.

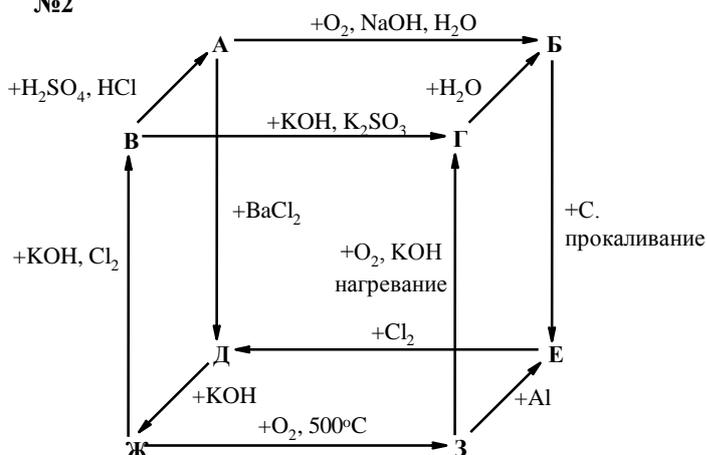
2. При обработке 100 мг заряженного катодного материала избытком соляной кислоты и пропускании полученного газа через водный раствор  $\text{KI}$  образуется раствор, на титрование которого расходуется 15,9 мл 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Емкость аккумулятора смартфона Samsung Galaxy SIII составляет 2100 мА·ч, а вес телефона 133 г. Какие массы графита и  $\text{LiCoO}_2$  необходимо взять, чтобы получить аккумулятор такой емкости? (Побочными процессами в аккумуляторе пренебречь.) Какую долю массы телефона составляют материалы аккумулятора?

### №2

Ниже приведена схема превращений элемента Е, соединения которого играют важнейшую роль в процессе фотосинтеза. Известно, что взаимодействием минерала Б с "морской" кислотой было впервые получено простое вещество, кислородсодержащее соединения которого широко используются в качестве отбеливателя. Соединение В кроме Е содержит 24,7 % массовых долей калия и 40,5% кислорода.

Определите вещества А – З, напишите все уравнения реакций.



### №3

При определении состава газообразных соединений нередко реакцию проводят непосредственно в масс-спектрометре с последующей идентификацией присутствующих в газовой фазе молекулярных ионов по значениям  $m/z$  (отношение массы молекулярного иона (а.е.м.) к его заряду (в единицах  $e$ )). При этом прибор обычно калибруется таким образом, чтобы определять только положительные значения  $m/z$  при  $z=1$ .

В масс-спектрометр ввели пары двух простых веществ. При этом зарегистрировали две группы сигналов со значениями  $m/z$  162 и 164, вторую – со значениями  $m/z$  464, 466, 468, 470, 472, 474 и 476.

А) определите, какие вещества были введены в масс-спектрометр;

Б) определите, какие продукты образовались при взаимодействии этих веществ;

В) какова пространственная структура этих продуктов? Ответ аргументируйте;

Г) каково соотношение интенсивностей двух крайних сигналов внутри этих двух групп?

Д) Какие новые группы сигналов будут регистрироваться при повышении температуры в масс-спектрометре?

### №4

В органическом синтезе важное значение имеют доступные высокоактивные реагенты. К ним относится вещество X, легко получаемое при взаимодействии метилового эфира муравьиной кислоты и пентахлорида фосфора. X вступает в реакции со многими органическими веществами. Некоторые реакции и свойства образующихся органических продуктов приведены в таблице:

Реакция	Продукт	Массовая доля углерода в продукте, %	Температура кипения продукта, °C	Некоторые свойства продукта
$\text{HCOOCH}_3 + \text{PCl}_5$ при $20^\circ\text{C}$	<b>X</b>	20,89	85	Положительная проба Бейльштейна
$\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{X}$	<b>A</b>	30,60	50	Положительная проба Бейльштейна. Бурно реагирует с водой
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + \text{X}$	<b>B</b>	31,89	68	Положительная проба Бейльштейна
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{X} + \text{TiCl}_4$ , затем $\text{H}_2\text{O}$	<b>C</b>	79,23	178	Отрицательная проба Бейльштейна. Легко окисляется.
$\text{CH}_3\text{ONa} + \text{X}$	<b>D</b>	45,27	101	Отрицательная проба Бейльштейна. Легко гидролизует водными растворами кислот, но не щелочей

**Примечание.** Проба Бейльштейна: медная проволочка, смоченная веществом, вносится в пламя горелки. Проба положительна, если пламя окрашивается в голубовато-зеленый цвет.

1. Какой реагент обозначен буквой **X**? Предложите еще один способ его синтеза.
2. Какие вещества обозначены буквами **A–D**? Напишите схемы соответствующих превращений.
3. Какова предположительная структура продукта взаимодействия **X** с  $C_6H_6$  до взаимодействия с  $H_2O$ ?
4. Объясните химическую основу пробы Бейльштейна.

#### №5

Алкилсульфаты являются важными поверхностно-активными веществами, но их широкое использование приводит к загрязнению окружающей среды. Основным процессом их разрушения в природе является гидролиз, исследование которого представляет большой интерес. Для исследования зависимости кинетики гидролиза от pH среды был выбран неопентилсульфат калия,  $(CH_3)_3CCH_2OSO_3K$  (**I**). Результаты исследования оказались достаточно неожиданными.

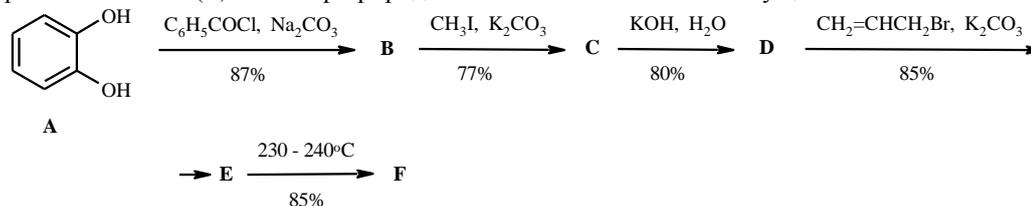
Во-первых, если при гидролизе в кислой среде образовывался ожидаемый неопентиловый спирт, то в нейтральной или щелочной – изомерный продукт (**II**). При небольшом нагревании с водным раствором серной кислоты **II** образует газообразный продукт **III**, озонирование которого дает смесь **IV** и **V**, причем **IV** является популярным растворителем.

Во-вторых, наблюдаемая константа скорости реакции гидролиза **I** зависела от pH и имела значение  $k_{набл} = 2,3 \cdot 10^{-1} \cdot c_{H^+} + 2,7 \cdot 10^{-6} c^{-1}$ .

1. Определите строение продукта гидролиза **I** в нейтральных и щелочных средах. Напишите уравнения всех упомянутых в задаче превращений.
2. Постройте график зависимости  $\lg k_{набл}$  от pH в диапазоне от 2 до 10, объясните его вид.
3. Напишите кинетические уравнения для гидролиза **I** в неопентиловый спирт, соединение **II** и суммарное кинетическое уравнение гидролиза **I**. Определите соотношение неопентилового спирта и продукта **II** при pH 5.
4. Объясните, почему попадание некоторых бактерий в почву резко ускоряет разложение присутствующих в почве алкилсульфатов.

#### №6

В рамках программы поиска интересных для парфюмерной промышленности соединений был синтезирован *o*-эвгенол (**F**) – изомер природного эвгенола. Синтез был осуществлен по схеме:



Вещества **A**, **B**, **D**, **F** дают характерное окрашивание при взаимодействии с раствором  $FeCl_3$ , вещества **C** и **E** – нет. Соединения **E** и **F** являются изомерами с молекулярной формулой  $C_{10}H_{12}O_2$ . Для установления точной структурной формулы *o*-эвгенола его обработали сначала безводным хлористым водородом, а образовавшееся производное (**G**) – спиртовым раствором  $KOH$ . Образовавшийся продукт (**H**) имеет молекулярную формулу  $C_{10}H_{12}O_2$  и не взаимодействует с раствором  $FeCl_3$ .

1. Установите строение *o*-эвгенола и соединений **B–E** и **G–H**.
2. Рассчитайте общий выход *o*-эвгенола.
3. Почему при добавлении раствора  $FeCl_3$  к некоторым веществам образуются окрашенные растворы?

#### №7

Поиск и синтез пористых органических молекул является актуальной задачей для получения металл-органических пористых полимеров. Вещество **X** – возможная основа для таких материалов. Синтез **X** описывается следующей схемой:

6

Соединение **A** (углеводород, содержащий 90 % углерода) имеет два, а вещество **X** – три типа атомов водорода (по данным спектров ЯМР  $^1H$ ). Вещество **B** содержит 80,8 % брома.

#### Вопросы.

1. Расшифруйте схему синтеза **X** и напишите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C** и **X**.
2. Возможно ли использование на стадии **B** – **C** раствора щёлочи?
3. Какова роль  $CF_3COOH$  на стадии получения **X**?