

Девятый класс

Задание 9-1

Колбы с желтыми растворами

На полке в лаборатории обнаружили две колбы с одинаковыми по внешнему виду бледно-желтыми растворами (р-р 1 и р-р 2). При пропускании бесцветного газа А через каждый из этих растворов желтая окраска исчезает, растворы становятся мутными (реакции 1 и 2). Если через эти исходные растворы пропустить газ Б, то в р-р1 становится красно-коричневым (реакция 3), а р-р 2 обесцвечивается (реакция 4). При одновременном пропускании газов А и Б через воду наблюдается помутнение (реакция 5а), которое исчезает, если прекратить пропускать газ А, но продолжить пропускание газа Б (реакция 5б).

1. Установите, какие вещества содержатся в колбах, если известно, что р-р 1 становится красным при добавлении раствора роданида калия, а р-р 2 становится синим при добавлении водной суспензии купленного в магазине белого порошка, получаемого из растительного сырья. Назовите газы А и Б, запишите уравнения всех реакций.

2. Что будет наблюдаться, если перед пропусканием газа Б во второй раствор налить концентрированную соляную кислоту? Напишите уравнение реакции. (реакция б).

Задание 9-2

После пропускания избытка хлора через нагретый концентрированный раствор иодида калия после охлаждения кристаллизуются золотисто-желтые игольчатые кристаллы (вещество I). Вещество I единственный конечный продукт реакции. При нагревании I до постоянной массы остается белое, растворимое в воде вещество (вещество II). Потеря массы составляет 75,78 %. Если собрать все летучие продукты разложения в холодной ловушке, то при размораживании ловушки на стенках образуются оранжево-желтые кристаллы (вещество III). Если же собирать только менее летучую фракцию продуктов разложения, то в ловушке собирается темно-красная жидкость, застывающая при охлаждении в игольчатые кристаллы темно-рубинового цвета (вещество IV). Навеску I массой 1,000 г растворили в воде, объем раствора довели до 100 мл. Для анализа отобрали аликвоту раствора объемом 10,0 мл и добавили в нее 1,0 г KI, при этом окраска раствора стала коричневой. На титрование этой пробы до обесцвечивания потребовалось 13,0 мл 0,10 М раствора тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

1. Определите состав соединений **I – IV** (формулы).
2. Приведите аргументированное строение соединений **I** и **III** (рисунок с пояснениями).
3. Напишите уравнения реакций синтеза и анализа **I**. Напишите уравнения реакций образования **II – IV**.
4. При подщелачивании водного раствора **I** появляется коричневая окраска раствора. Чем она обусловлена? При добавлении избытка щелочи раствор обесцвечивается. Напишите уравнения реакций протекающих в избытке и недостатке щелочи.
5. Предложите другие способы (два способа) получения вещества **I**, отличающиеся от приведенного либо другими исходными реагентами, либо типом используемой реакции.

Задание 9-3

Об осолетворенностях одного металлоида

В книге Александра Иовского «Начальные основания химии» (1832 г) есть следующие сведения:

«Осолетворенности **X** отличаются своим особенным кислотным свойством, они двух степеней, т. е. **X** соединяется с солетвором в двух различных содержаниях. Первосолетворенность **X** получается, пропуская сухой солетвор в небольшую реторту, содержащую сухой **X**. Но как скоро заметят, что образующаяся жидкость начинает делаться мутною, то немедленно прекращают пропускать в реторту солетвор. Мутность происходит не от другого чего, как от образующейся уже ... Второсолетворенность **X** готовится также, как осолетворенность **X** первой степени. Также пропускается в реторту, в коей находится **X**, сухой солетвор, но дотоле, пока весь **X** обратится в вещество белое, порошокатое. Сия осолетворенность тверда, бела как снег, весьма летуча. Обрабатываемая водой также разлагается, и от сего происходит кислота ... и соляная».

- 1) Определите, о соединениях какого элемента **X**, входящего в состав малых периодов, идет речь?
- 2) Заполните пропуски в тексте.
- 3) Запишите уравнения всех упомянутых реакций.
- 4) Изобразите строение двух солетворенностей **X**, зная, что второсолетворенность состоит из ионов.
- 5) Известно, что «второсолетворенность соединяется с аммонием, и от сего происходит тройной состав, белого цвета, безвкусный, огнепостоянный, нерастворимый в

воде и неразлагаемый щелочами». Определите формулу этого вещества и предложите его строение, если известно, что оно содержит 26,72 % (масс.) элемента X.

Задание 9-4

Первый закон Гей-Люссака. *Объемы, занимаемые паями элементов в парообразном состоянии, находятся в простом кратном отношении между собой.*

В нижеследующей таблице, в предпоследней графе помещены вычисленные частные из веса паев на соответствующие плотности пара относительно воздуха, а в последней графе частные из веса паев на плотности пара относительно водорода. Отношения между первыми частными равны отношениям между вторыми. Но первые почти в 14,44 раза более вторых; потому что водород почти в 14,44 раза легче воздуха.

Названия элементов	Знаки	Плотности пара относительно		Паи	Частные из веса пая	
		Воздух = 1	Водород = 1		Возд.=1.	Вод.=1
Водород (при 0° и н. д. Реньо)	H	0,06926	1,00	1	14,44	1,00
Хлор	Cl	2,47	35,66	35,5	14,37	1,00
Бром (при 100°, Митчерлих)	Br	5,54	79,99	80	14,44	1,00
Иод (при 185°, Дюма)	I	8,716	125,83	127	14,57	1,01
Кислород (0° и н. д., Реньо)	O	1,10564	15,96	16	14,47	1,01
Сера (от 860° до 1040°, Д. и Т.)	S	2,23	32,19	32	14,35	0,99
Селен (при 1420°, Д. и Т.)	Se	5,68	82,00	79,5	14,00	0,97
Теллур (при 1390° до 1439°, Д. и Т.)	Te	9,00	129,95	128	14,22	0,99
Азот (при 0° и н. д., Реньо)	N	0,97137	14,02	14	14,41	1,00
Фосфор (от 500° до 1040°, Д. и Т.)	P	4,35	62,81	31	7,10	0,49
Мышьяк (при 860°, Д. и Т.)	As	10,20	147,1	75	7,35	0,51
Кадмий (при 1040°, Д. и Т.)	Cd	3,94	56,88	112	28,43	1,97
Ртуть	Hg	6,902	99,66	200	28,98	2,01

Для хлора и ртути выставлены плотности средние из найденных различными лицами. Температуры означены в градусах Цельсия. Сокращение Д. и Т. означает Девиля и Троост: н. д. означает нормальное давление = 0,760 метра по ртутному барометру.

Н.И. Лавров «Неорганическая химия», СПб, типография Штокмара по Воздвиженскому пр. №55, 1865, стр. 28 – 29.

1. По данным, приведенным в таблице, определите состав молекул в газовой фазе.
2. Чему соответствуют численные значения, приведенные в колонке “Паи”?
3. Большая часть значений последней колонки близки к 1,00. В каких случаях эти значения существенно отличаются от единицы?

4. Напишите уравнения фазовых равновесий для указанных веществ, используя по возможности те фазовые состояния, которые соответствуют условиям эксперимента).

Например: $\text{H}_2(\text{ж.}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г.})$ или $\text{H}_2(\text{кр.}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г.})$

5. Оцените точность полученных результатов (в относительных процентах).

Задание 9-5

Нитроглицерин

Нитроглицерин – сложный эфир трёхатомного спирта глицерина и азотной кислоты – широко известен благодаря своим взрывчатым (и в некоторой степени лекарственным) свойствам. Является компонентом динамита, запатентованного А. Нобелем в 1867 г.

Пусть были взорваны 50 г нитроглицерина, изначально находившегося в сосуде объёмом 33 мл при 25 °С.

1. Запишите уравнение реакции, протекающей при взрыве нитроглицерина, если продуктами реакции являются углекислый газ, вода, азот и кислород.

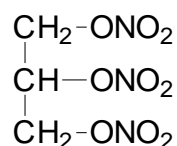
2. Используя приведённые в таблице значения средних энергий связей, рассчитайте количество теплоты, выделившейся при взрыве.

3. Рассчитайте максимальную температуру продуктов взрыва, если вся выделяющаяся при взрыве теплота идёт на их нагревание. Считайте, что общая теплоёмкость продуктов равна $69 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

4. Какое давление установилось бы в сосуде после взрыва, если бы сосуд не взорвался и не испарился при взрыве? Газы считайте идеальными.

Справочная информация

Формула нитроглицерина



Средние энергии связей, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Связи	Энергия, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Связи	Энергия, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
C–C	348	H–O	463
C–H	412	ONO ₂	1144
C–O	360	N≡N	946
C=O	804	O=O	497

Десятый класс

Задание 10-1

Опыты гномов

Каждому из четырех гномов Белоснежка вынесла из лаборантской школьного кабинета химии по раствору и предложила им провести опыты. В каждом растворе помимо воды первоначально было по одному веществу. Однако первый гном, не спросив разрешения, добавил в свой раствор жидкость (не участвующую в реакциях), приготовленную им заранее в домашних условиях из двух ингредиентов и принесенную в школу. Итак, все готовы к проведению опытов. У первого, второго и третьего гномов растворы бесцветные, а у четвертого гнома раствор окрашен в желтый цвет. Далее в описании номера растворов соответствуют номерам гномов. Добавление свинцового сахара к раствору 1 приводит к появлению запаха, знакомого каждому (реакция 1). Добавление свинцового сахара к раствору 2 приводит к выпадению белого осадка и выделению бесцветного газа (реакция 2). При проведении аналогичного опыта с третьим и четвертым растворами наблюдается выпадение осадков желтого цвета (реакции 3 и 4). При прибавлении раствора 1 к раствору 2 сначала появляется розовое окрашивание, которое при дальнейшем добавлении раствора 1 исчезает и наблюдается выделение пузырьков газа без запаха (реакция 5). При добавлении раствора 1 к раствору 3 никаких изменений не происходит, однако при добавлении перекиси водорода к смеси растворов 1 и 3, раствор окрашивается в желто-коричневый цвет (реакция 6). При добавлении раствора 1 к раствору 4 желтый цвет исходного раствора становится оранжевым (реакция 7). Известно, что вещества, содержащиеся в растворах 2, 3, 4 содержат в своем составе один и тот же щелочной металл X, причем массовая доля этого элемента в веществе 2 на 15 % больше, чем в веществе 4.

1. Какие вещества содержались в исходных растворах?
2. Что произойдет при сливании растворов 3 и 4 в присутствии нескольких капель серной кислоты (реакция 8)?
3. Какую жидкость приготовил гном в домашних условиях?

Задание 10-2

*«Над головой сомкнулась топь, заколыхался ил
И газ болотный из глубин поднялся, забурлил...»*

Александр Беляш

Многие геологи, охотники, лесники и другие первопроходцы «глухих» мест иногда описывают появление над трясинной топких и гниющих болот робко дрожащих вспышек «болотного газа». Основным компонентом «болотного газа» является газ **A**, который образуется при анаэробном (без доступа кислорода) гниении остатков отмерших растений.

1. Установите состав основного компонента «болотного газа» (соединения **A**), если известно, что он является углеводородом, а содержание водорода в нем по молям в 4 раза больше, чем углерода.

2. Назовите **A** и напишите уравнение реакции его сгорания на воздухе.

Чистый газ **A** вполне устойчив на воздухе и не подвержен самовозгоранию. Появление наблюдающихся иногда вспышек «болотного газа» обусловлено присутствием в его составе очень небольшого количества водородного соединения фосфора – газа **B**, способного самовозгораться на воздухе.

3. Установите молекулярную формулу **B**, если известно, что его плотность по воздуху больше 1,5, но не превышает 3.

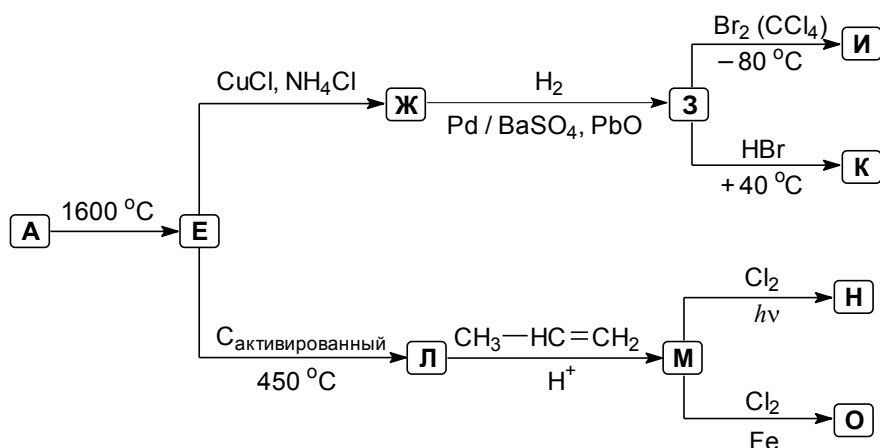
4. Изобразите структурную формулу молекулы соединения **B**. Назовите **B** и напишите уравнение реакции его самовозгорания на воздухе.

В качестве небольших примесей в состав «болотного газа» помимо **B**, могут входить газы **B**, **Г** и **Д**. Газ **B** не имеет запаха, используется для газирования напитков, при пропускании его через известковую воду образуется белый осадок. Газ **Г** имеет отвратительный запах, при соприкосновении его с влажной бумажкой, смоченной нитратом свинца (II), появляется черное окрашивание. Газ **Д** – довольно инертное соединение и неохотно вступает при комнатной температуре в большинство химических реакций.

5. Приведите молекулярные формулы и названия газов **B–Д**, если известно, что молекулярные массы **B** и **Г** различаются на 10, а **Г** и **Д** – на 6 а. е. м. Запишите уравнения реакций, описанных в задаче для газов **B** и **Г**.

6. При повышенной температуре и наличии катализаторов газ **Д** все же вступает в реакции со многими веществами. Приведите два уравнения таких реакций (с указанием условий проведения этих реакций).

Итак, вернемся к основному компоненту «болотного газа» – газу А. Он является также основным компонентом природного газа и важнейшим реагентом для синтеза многих органических соединений. Ниже Вашему вниманию представлена схема одностадийных процессов, в которой присутствует А.



7. Приведите структурные формулы и названия соединений Е – О, если дополнительно известно, что газообразное соединение Е обесцвечивает раствор бромной воды, а при пропускании его через аммиачный раствор хлорида меди (I) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$) образуется красный осадок. Запишите уравнения этих реакций (Е с бромной водой и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$).

8. Напишите уравнение реакции окисления соединения 3 избытком нагретого раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой.

Задание 10-3

Для определения аммонийного азота в органическом соединении (используемом в пиротехнике, а также в гомеопатии при лечении невралгии и боли в затылке), которое является аммонийной солью одноосновной органической кислоты и представляет собой желтые кристаллы растворимые в воде, использовали дистилляционный метод. Для этого к навеске органического соединения массой m граммов прибавили избыток гидроксида натрия, сосуд с раствором нагрели и отогнали выделяющийся газ в колбу, содержащую V_{HCl} миллилитров соляной кислоты с концентрацией C_{HCl} моль/л. Затем объем раствора довели до $V_{p\text{-ра}}$ миллилитров дистиллированной водой и перемешали. Аликвоту этого раствора, объемом $V_{\text{ал}}$ миллилитров оттитровали стандартным раствором NaOH с концентрацией C_{NaOH} моль/л, израсходовав V_{NaOH} миллилитров титранта.

К сожалению, лаборант, выполнявший анализ, оказался неаккуратным. На лабораторный журнал, в который он заносил данные, попали брызги реактивов, в

результате чего часть цифр стерлась. Вот что оказалось записанным в журнале (стертые цифры заменены знаками вопроса):

$$m = 0,3882 \text{ г}$$

$$V_{HCl} = 60,0 \text{ мл}$$

$$c_{HCl} = 0,5?23 \text{ моль/л}$$

$$V_{p-pa} = 2?0,0 \text{ мл}$$

$$V_{ал} = 5,00 \text{ мл}$$

$$c_{NaOH} = 0,?849 \text{ моль/л}$$

$$V_{NaOH} = 1?,00 \text{ мл}$$

Методом элементного анализа установлено, что соединение содержит 29,3 % углерода, 2,44 % водорода, 22,8 % азота и кислород. Других элементов в составе соединения нет. При подкислении водного раствора соединения соляной кислотой желтая окраска практически исчезает, при последующем подщелачивании – восстанавливается. В щелочной среде в растворе при нагревании с глюкозой или сульфидом аммония соединение дает один и тот же продукт красного цвета.

1. На примере любой соли аммония напишите уравнения химических реакций протекающих при определении аммонийного азота дистилляционным методом на следующих стадиях анализа: а) добавление к образцу щелочи; б) нагревание смеси; в) поглощение выделяющегося газа соляной кислотой в колбе-приемнике; г) титрование гидроксидом натрия. Почему нельзя титровать соли аммония гидроксидом натрия непосредственно?

2. С учетом обозначений, приведенных в условии задачи, выведите в общем виде формулу для вычисления количества ν_{NH_4} (ммоль) аммонийного азота в образце.

3. По имеющимся данным найдите недостающие цифры. Определите брутто-формулу соединения.

4. Приведите структуры всех изомеров, отвечающих этой брутто-формуле и отличающихся положением заместителей.

5. Упорядочьте эти изомеры по возрастанию рН их водных растворов одинаковой концентрации.

6. Какое соединение анализировал лаборант, если его водному раствору отвечает наименьшее значение рН по сравнению с другими изомерами? Назовите это соединение. Солью какой органической кислоты оно является? Чем обусловлены кислотные свойства этой кислоты?

7. Напишите уравнение химического равновесия, объясняющего различную окраску соединения в кислой и щелочной средах.

8. Напишите уравнение реакции исследуемого соединения с глюкозой при нагревании в щелочной среде. Назовите продукты реакции.

Задание 10-4

Получение ароматических углеводородов

Для получения ароматического углеводорода жидкое вещество X, содержащее 84.0 масс. % углерода, нагрели до 500 °С и ввели в проточный реактор, содержащий катализатор. Степень превращения X в ароматический углеводород Y в этом реакторе составляет 15 %. Смесь, вышедшую из реактора, охладили до 20 °С, газообразный продукт отделили, а полученную жидкость снова нагрели до 500 °С и опять ввели в реактор.

1. Установите формулу X и напишите уравнение реакции его превращения в Y.
2. Сколько раз надо повторить описанную выше процедуру, чтобы степень превращения X составила: а) более 30 %; б) более 50 %?

Описанный выше процесс проводили при давлении, близком к атмосферному, и в неравновесных условиях. Реальный промышленный процесс происходит при давлении в несколько десятков атмосфер. В реактор объемом 1.0 м³, содержащий катализатор конверсии, ввели 10 кг вещества X. Через некоторое время при температуре 500 °С установилось давление 27 бар (1 бар = 100 кПа).

3. Считая, что в реакторе происходит только превращение X в Y, определите: а) парциальные давления газов (в барах), находящихся в реакторе после установления равновесия; б) степень конверсии X; в) константу равновесия $X = Y$, выраженную через давления.

4. Предположите, почему при высоком давлении степень конверсии оказалась выше, чем при атмосферном, хотя, казалось бы, это противоречит принципу Ле Шателье.

5. Смесь, полученную в реакторе (п. 3), нагрели до 600 °С и добавили катализатор – смесь оксидов кремния и алюминия. Вещество Y превратилось в свой ближайший гомолог Z, имеющий значительно большее практическое применение, чем Y. Напишите уравнение реакции и рассчитайте степень превращения, если константа равновесия $Y + \dots = Z + \dots$ равна 1.7. (Оставшееся вещество X и продукты его разложения не участвуют в этом процессе).

6. В каком соотношении надо смешать Y и водород, чтобы при указанных в п. 5 условиях 95 % Y превратилось в Z?

Задание 10-5

Элементы X и Y образуют пять бинарных соединений – A, B, C, D и E.

Соединение E не реагирует с водой, водородом или кислородом даже при нагревании. При нагревании D превращается в C и E, а при взаимодействии D с хлором образуется соединение F. Соединение A существует в виде двух изомерных форм A1 и A2. Соединение B может димеризоваться с образованием B2.

Вещество	A	B	C	D	E	F
Содержание Y, %	37.3	54.3	70.4	74.8	78.1	58.5
Агрегатное состояние, н. у.	газ	газ	газ	жидкость	газ	газ

1. Приведите структурные формулы соединений A1, A2, B, B2, C-F.

Соединение F используется для синтеза негорючих органических соединений. Так, в присутствии инициаторов радикальных реакций, F присоединяется к алкенам по следующему механизму: радикал, образованный из инициатора, отщепляет от F один из атомов, образовавшийся при этом радикал присоединяется по связи C=C с образованием нового радикала, который отщепляет от F один из атомов и т. д. (обычный механизм цепной радикальной реакции). При этом в случае двух (или более) возможных направлений реакции процесс протекает в соответствии с правилами термодинамики, т. е. в случае несимметричного алкена образуется наиболее стабильный продукт радикального присоединения, а в F разрывается самая слабая связь.

2. Напишите продукт реакции F с пропеном (соединение G).

Соединение C применяется для введения в органические молекулы элемента Y. Так, реакция C с уксусной кислотой дает бесцветный газ H ($\omega_Y = 67.9\%$), обладающий парниковым эффектом, но не разрушающий озоновый слой.

3. Напишите структурную формулу соединения H.

Одиннадцатый класс

Задание 11-1

В 1815 году известный французский ученый Ж.Л. Гей-Люссак установил химическую формулу летучей жидкости **A**, имеющей характерный запах и кипящей при температуре 26 °С (пары **A** легче воздуха). Корень слова в русском и греческом названиях вещества **A** указывает на цвет красителя, из которого впервые было выделено **A**.

1. Запишите структурную формулу **A**. Определите геометрическое строение молекулы и укажите степени окисления всех элементов. Какое простое вещество изоэлектронно **A**, то есть содержит столько же электронов?

Вещество **A** – сильный яд (при содержании **A** в воздухе 300 частей на миллион (ppm) смерть наступает за 10 минут)!

2. За минуту человек вдыхает около 10 литров воздуха (25 °С). Какая масса яда **A** является смертельной?

Источником отравлений этим веществом нередко являются ядра абрикоса, содержащие *амигдалин*, способный под влиянием фермента эмульсина в организме человека гидролизироваться на вещества **A**, **B** и **C**. Интересно, что **B** является антидотом яда **A**. Небольшие количества вещества **B** постоянно присутствуют в крови человека, поэтому при медленном поступлении очень малых доз яда **A** происходит его обезвреживание. Раствор **B** применяется в медицинской практике как препарат общеукрепляющего действия. Вещество **C** обладает запахом, похожим на запах **A**.

3. Выведите молекулярную формулу *амигдалина*, если известно, что это четырехэлементное соединение содержит 52,5 % углерода, 5,9 % водорода и 38,5 % кислорода по массе. Молярная масса вещества составляет 457 г/моль.

4. Определите формулы веществ **B** и **C**, если известно, что их молекулы содержат 6 и 7 атомов углерода, соответственно, а массовая доля углерода равна 40,0 % и 79,2 %.

5. Напишите уравнение гидролиза амигдалина.

Известно довольно много антидотов вещества **A**, используемых для лечения отравлений. Одним из них является раствор тиосульфата натрия, который переводит **A** в вещество **D** – сильную бескислородную кислоту, состоящую из 4-х элементов.

6. Запишите формулу и название вещества **D** и схему реакции его получения из **A**.

Щелочи взаимодействуют с веществом **A**, образуя растворимые соединения. Взаимодействие с едким натром приводит к образованию соединения **E**, которое используется для извлечения золота из руд. В результате взаимодействия вещества **A** с едким кали образуется вещество **E₁**, чье название часто встречается в детективных романах, в которых описываются истории с применением смертельных ядов! В судебной практике известны случаи, когда препарат **E₁**, доставленный на анализ, при исследовании оказывался неядовитой солью **F**, т. к. хранился в открытом сосуде на воздухе.

7. Запишите формулы и названия веществ **E**, **E₁**, **F**.

8. Как вещество **E** используется для извлечения золота из руд? Запишите уравнения реакций.

9. Объясните, почему теряются ядовитые свойства вещества **E₁** при длительном хранении на воздухе. Запишите уравнения реакций.

Задание 11-2

Неорганическая средняя соль **A**, в таблице растворимости школьного учебника для которой указан знак «р» обладает следующими свойствами:

а) В водном растворе **A** ($\text{pH} = 9.248$) могут быть обнаружены 2 молекулы (**B**, **B**) и 3 иона (**X**, **Y** и **Z**), кроме ионов, образующихся при диссоциации воды. Концентрации молекул и ионов в растворе:

$$[\text{B}] = 10^{-0.998} \text{ M}; \quad [\text{B}] = 10^{-3.251} \text{ M};$$

$$[\text{X}] = 10^{-1.002} \text{ M}; \quad [\text{Y}] = 10^{-1.003} \text{ M}; \quad [\text{Z}] = 10^{-4.357} \text{ M};$$

б) Разложение сухой соли **A** при нагревании является обратимой реакцией и сопровождается только образованием двух газов (н. у.).

1. Определите химическую формулу соли **A** и всех упомянутых частиц. Составьте уравнения реакций в водном растворе, приводящих к образованию соответствующих ионов и молекул.

2. Предложите способ получения сухой соли **A**.

3. Определите концентрацию раствора соли **A**.

4. Приведите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии **A** с водными растворами:

а) AlCl_3 ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

5. Используя концентрации ионов и молекул, вычислите константы равновесий, установившихся в растворе соли **A**. ($K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$).

Задание 11-3

Разложение дихлорэтана

1,2-дихлорэтан $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ при быстром нагревании до 850°C разлагается, отщепляя 1 молекулу хлороводорода. Эта реакция является реакцией первого порядка. Скорость реакций первого порядка пропорциональна концентрации c вступающего в реакцию вещества: $v = kc$, где k – константа скорости, а изменение концентрации реагента со временем описывается уравнением $c_t = c_0 e^{-kt}$, где c_0 – концентрация в начальный момент времени, c_t – концентрация по прошествии времени t .

1. Напишите уравнение реакции разложения дихлорэтана.

В указанных условиях в качестве побочного продукта образуется соединение **X**. Поэтому в промышленности реакцию проводят при 500°C и давлении 1–3 МПа, чтобы минимизировать образование **X**.

2. Напишите формулу соединения **X**.

Молекула дихлорэтана имеет 2 наиболее устойчивые конформации.

3. Изобразите структуры этих двух конформеров. Какой из них имеет более низкую энергию и почему?

Константы скорости процесса разложения для двух конформеров дихлорэтана различны и составляют в условиях реакции $k_1 = 690 \text{ c}^{-1}$ и $k_2 = 335 \text{ c}^{-1}$. Соотношение концентраций конформеров дихлорэтана при высокой температуре равно примерно 2 : 1 (больше того конформера, у которого константа скорости k_1). Оно не меняется в ходе реакции, так как равновесие между конформерами устанавливается очень быстро.

4. Через какое время половина начального количества дихлорэтана разложится?

5. Концентрация какого из конформеров, изображенных вами в ответе на вопрос 3, при высокой температуре больше и почему?

Задание 11-4

Положение полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) хромофора $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ для электронных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в УФ-спектрах α, β -непредельных карбонильных соединений можно рассчитать с использованием правил Вудворда-Физера: $\lambda_{\text{макс}} = \Sigma \Delta_i$, где Δ_i – вклад группы в значение $\lambda_{\text{макс}}$, а интенсивность поглощения D_i , согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, прямо пропорциональна концентрации вещества с коэффициентом пропорциональности ε (размерность $\varepsilon - \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Фрагмент	C=C-C=O _{альд}	C=C-C=O _{кет}	алкил в α-положении	алкил в β-положении
Δ_i , нм	207	215	10	12

С помощью УФ-спектроскопии исследовали реакции кротоновой конденсации бутанона-2 (**I**) с алифатическими альдегидами **II** – **IV** в кислой среде:

Альдегид	Продукты	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	D	$\lg \epsilon_{\text{макс}}$	
II	A	237	0,72	4,0	
	B	229	0,48	4,0	
III	C₁	227	0,45	4,0	
	C₂	237	0,90	4,0	
	C₃		185	0,03	3,3
			190		3,9
IV	D₁	237	0,57	4,0	
	D₂	227	0,19	4,0	

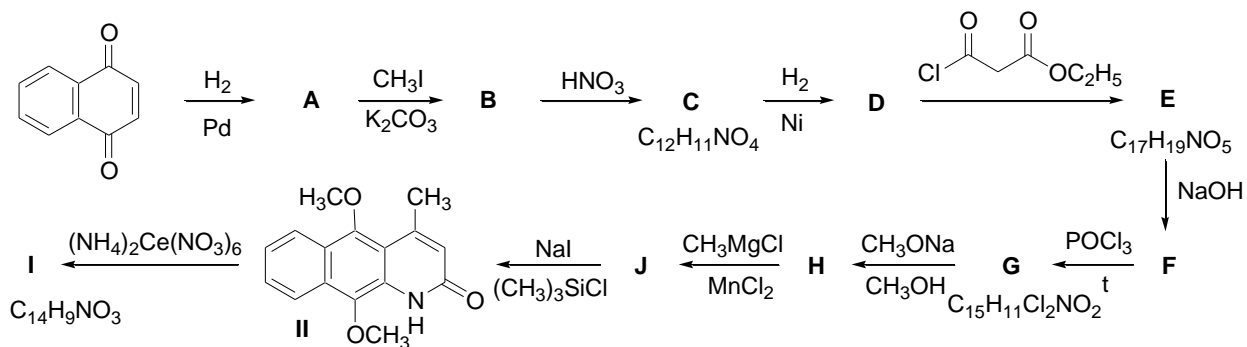
При решении полагайте, что рассчитанные $\lambda_{\text{макс}}$ **точно** совпадают с экспериментальными.

1. Установите состав смеси продуктов для реакций **I** с альдегидами **II** – **IV** в мольных %.
2. Рассчитайте интенсивность поглощения соединения **C₃** при 190 нм.
3. Для соединений с $\lambda_{\text{макс}}$ 227 нм, 229 нм и 237 нм дополните фрагменты C=C-C=O заместителями H (водород) или R (алкил).
4. Укажите, какой реагент (**I** или альдегид; группа CH, CH₂ или CH₃) выступало в роли карбонильной компоненты (реагировало по карбонильной группе), а какое – в роли метиленовой компоненты при образовании соединений с $\lambda_{\text{макс}}$ 227 нм, 229 нм и 237 нм.
5. Учитывая что $m(\mathbf{A})/m(\mathbf{B}) = 1,7$, рассчитайте отношение молярных масс $M(\mathbf{A})/M(\mathbf{B})$ и на основании этого установите структурные формулы **II**, **A** и **B**.
6. Определите структурные формулы **III**, **IV**, **C₁–C₃**, **D₁** и **D₂**, если:
 - вещества внутри серий **C₁–C₃** и **D₁–D₂** являются изомерами;
 - $M_{\mathbf{C}_i} + M_{\mathbf{D}_i} = 2M_{\mathbf{A}}$;
 - для вещества **C₃** нет геометрических изомеров.

Задание 11-5

Азаантраценоны – природные соединения, представляющие значительный интерес с точки зрения их фармакологических свойств. Так, в 1999 г. из дерева «хао-лаам», растущего в Таиланде, был выделен марканин **A** (**I**), проявляющий антираковые и

противомаларийные свойства, а в 2000 г. из растения *Polyalthia suberosa* был впервые выделен каласинамид (**II**), являющийся предшественником марканина А как в лаборатории, так и, скорее всего, в природе. Простой синтез этих соединений из простого исходного – нафтохинона-1,4 – был описан в 2009 немецкими учеными.



Расшифруйте схему синтеза каласинамида (**II**) и марканина А (**I**) – вставьте в схему графические формулы веществ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **J**, **I**, учитывая, что нитрат аммония–церия(IV), использующийся на последней стадии синтеза, является сильным окислителем.