

Задания первого теоретического тура

Задача 1.

При изучении окисления спиртов было проведено два опыта. В каждом из них к нагретому до 70-80°C раствору 200 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 400 г 70%-ной H_2SO_4 было постепенно добавлено по 40 мл 96%-ного этанола (плотность 0,78 г/мл). В опыте N 1 летучие вещества отгоняли по мере добавления спирта, в опыте N 2 прибор был снабжен обратным холодильником, и летучие вещества отгоняли после добавления всего спирта. В каждом из опытов было собрано по 50,0 мл дистиллята (жидкости А и В). Из этих жидкостей были отобраны аликвоты по 5,0 мл, которые были подвергнуты четырем независимым исследованиям.

а) При действии избытка раствора KHCO_3 пробы выделили 130 мл и 883 мл газа (18°C, 743 мм рт.ст., давление водяных паров 22 мм рт. ст.).

б) При добавлении избытка раствора NaHSO_3 пробы выделили 1,5 г и 6,0 г осадка.

в) При нагревании с избытком щелочного раствора I_2 пробы выделили 5,9 г и 19,7 г осадка.

г) На титрование избытка щелочи после нагревания каждой из проб с 25 мл 2 М раствора KOH в одном случае было израсходовано 10,0 мл 1 М раствора HCl , а в другом - 20,0 мл 2,15 М HCl .

Вопросы:

1. Напишите уравнения реакций, которые могли происходить во всех проведенных опытах.

2. Установите содержание (в молях) органических веществ в жидкостях А и В по данным проведенных опытов а-г.

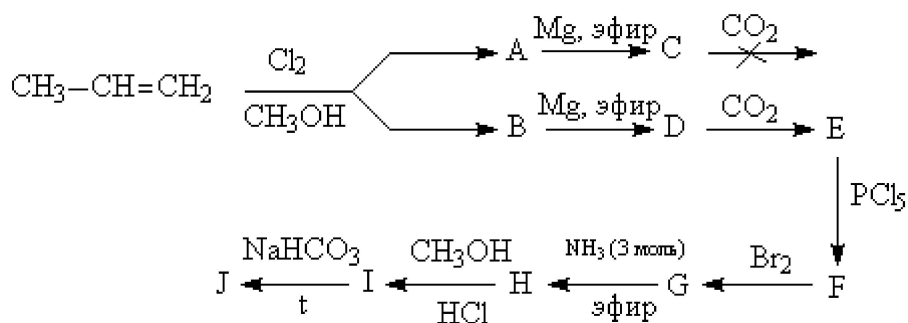
3. Вычислите степень превращения (α) спирта и выход (η в %) основных продуктов его превращений в расчете на прореагировавший спирт.

4. Укажите, какая из жидкостей А или В была получена в опыте N 1.

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 2.

Диметиловый эфир треонина может быть получен по следующей схеме:



1) Определите вещества А-Ж, напишите схему указанных реакций.

2) Изобразите оптические изомеры полученного эфира.

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 3.

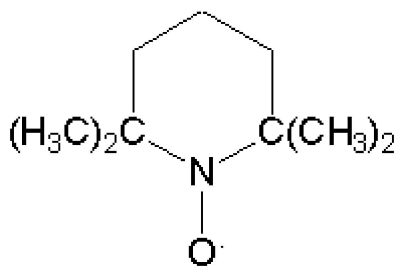
Получение меченых соединений со строго определенным положением метки без примесей других соединений представляет важную проблему для тонкого органического синтеза. Вам предлагается простая задача: исходя из $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, где $\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2, \text{COOH}, \text{H}$, получить $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$, т.е. формально заменить X на дейтерий.

Напишите схемы соответствующий реакций.

Напишите схему реакции монодейтеробензола с хлористым ацетилом в присутствии хлорида алюминия.

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 4.



При радикальной полимеризации стирола (М) в массе (без растворителя) в присутствии инициатора (I) – перекиси бензоила $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ – получили полистирол со средней молекулярной массой 310000. В присутствии 10^{-4} моль/л радикального ингибитора – стабильного радикала тетраметилпиперидин-N-оксида (Т ≠) образуются короткие полимерные цепочки, содержащие в среднем 40 звеньев.

1. Напишите реакции инициирования, роста и обрыва цепей и выражения для скорости роста и обрыва цепей в присутствии ингибитора.
2. Рассчитайте концентрацию радикалов роста цепи $\text{M}^\cdot$. Можно ли их наблюдать методом ЭПР, если его чувствительность 10^{-6} моль радикалов в 1 л?

3. Какие реакции изменятся в присутствии ингибитора? Напишите соответствующие уравнения реакций и соответствующие выражения для скорости.
4. Определите значения константы k_{tr} скорости реакции радикала роста цепи $M \cdot$ с ингибитором $T \cdot$.

Информация к размышлению.

Используйте упрощающие предположения:

- при невысокой конверсии изменением концентрации компонентов в ходе реакции можно пренебречь;
- скорость реакции полимерных радикалов роста $M \cdot$ не зависит от длины цепи (принцип Флори);
- иницирующие радикалы $I \cdot$ реагируют только с мономером.

1. Плотность стирола $d = 0,91 \text{ г/см}^3$
2. Длина цепи = скорость роста цепи / скорость обрыва цепи
3. Константа скорости роста $k_p = 380 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$
4. Константа скорости обрыва $k_o = 6 \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 5.

Навеску вещества **A** массой 233 мг поместили в дериватограф и определили потерю веса при нагревании. Получены следующие результаты:

Интервал t-ры	20 - 250°C	20-530°C	20-800°C
Потеря веса, мг	41	83	149

Остаток представляет собой оксид двухвалентного металла белого цвета.

Навеску вещества **A** массой 12,0 мг поместили в зону окисления прибора для элементного микроанализа. Окисление проводили при 900 °C в присутствии платинового катализатора при избытке кислорода. За зоной окисления помещен поглотитель с ангидроном ($Mg(ClO_4)_2$) и далее поглотитель с аскаритом (гидроксид натрия, нанесенный на асбест). По окончании опыта масса первого поглотителя увеличилась на 2,090 мг, а второго → на 6,813 мг. Масса твердого остатка составила 4,335 мг.

Рентгенофазовый анализ показал, что исходное вещество содержит две фазы в примерно равных количествах.

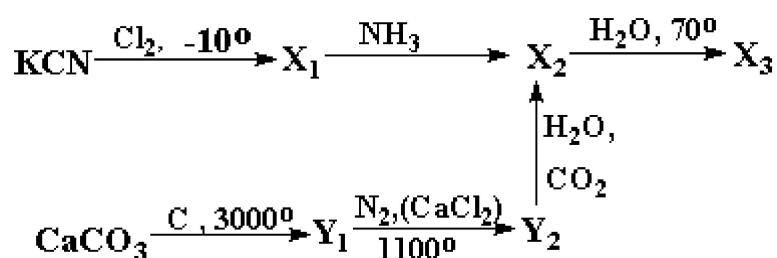
Вопросы.

1. Сопоставьте результаты дериватографического и микроанализа.
2. Установите возможный состав исходного порошка.
3. Проиллюстрируйте наблюдаемые потери веса в ходе дериватографического анализа уравнениями реакций.

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 6.

В 1851 г. С. Канницаро и Ф.Клозе получили новое соединение (X_2). В конце XIX века был разработан промышленный процесс получения X_2 через промежуточные стадии получения Y_1 и Y_2 (см. схему).



Основные свойства соединений $X_1 \rightarrow X_3$ представлены в таблице.

соединение	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	плотность	растворимость
X_1	-6	12,7	1,186 (20 °C)	р. CCl_4 , C_6H_6 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, H_2O
X_2	44	140 ⁽¹⁹⁾	1,0729	р. H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
X_3	132,7	-	1,335	р. H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

1. Определите вещества X_1 , X_3 , Y_1 , Y_2 . Напишите уравнения реакций их образования.
2. К какому классу соединений можно отнести X_1 и X_2 ? Как бы Вы их назвали?
2. X_3 широко используемое в настоящее время азотное удобрение. Напишите уравнение реакции получения X_3 в промышленности, укажите условия проведения этого процесса.
3. Если продолжить процесс превращения $X_2 \rightarrow X_3$ длительное время, какие продукты могут образоваться? (Уравнения реакций).

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 7.

Антисептический раствор, предназначенный для санитарной обработки пчелиных ульев, должен содержать муравьиную и пропионовую кислоты. Сотрудник санэпидемстанции смешал имеющиеся у него водные растворы указанных кислот и

получил полтора литра смеси, содержащей по 0,3 моль каждой из них. Любопытно, что оба исходных раствора имели одинаковое значение pH. Более того - оказалось, что при смешивании растворов величина pH не изменилась.

1. Каково значение pH кислотной смеси? Константа кислотности для HCOOH и C₂H₅COOH равны, соответственно, $1,77 \cdot 10^{-4}$ и $1,34 \cdot 10^{-5}$.
2. Каковы концентрации кислот в исходных растворах до сливания?
2. В каких объемных соотношениях были слиты исходные растворы?
3. Определите степень диссоциации кислот в исходных растворах и в кислотной смеси. Объясните полученный результат.
4. Какой объем воды следует добавить к этой смеси для того, чтобы степень диссоциации муравьиной кислоты удвоилась?

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 8.

Соединения **I** - **IV** имеют одинаковый качественный состав. Одинаковые навески этих веществ растворили в воде. При этом из **I** образовался прозрачный раствор, а из **II**, **III** и **IV** - коричневые растворы. При добавлении 0,05М раствора тиосульфата натрия окраска последних трёх растворов исчезает. Если после исчезновения окраски в растворы добавить избыток подкисленного раствора перекиси водорода, окраска, естественно появляется снова (и в случае раствора вещества **I**), но объёмы раствора тиосульфата натрия необходимые для полного исчезновения окраски изменяются. Данные приведены в таблице.

Вещество	$V_{\text{тиосульфата (1), мл}}$	$V_{\text{тиосульфата (2), мл}}$
I	0	7,7
II	7,8	11,7
III	9,4	12,5
IV	10,4	13,0

1. Приведите уравнения описанных в задаче реакций.
2. Установите состав соединений **I** - **IV**.
3. Рассчитайте массы навесок.
4. Каково строение анионов в соединениях **II-IV** (структура и, по-возможности, геометрия)?

[\(ответ в формате PDF\)](#)