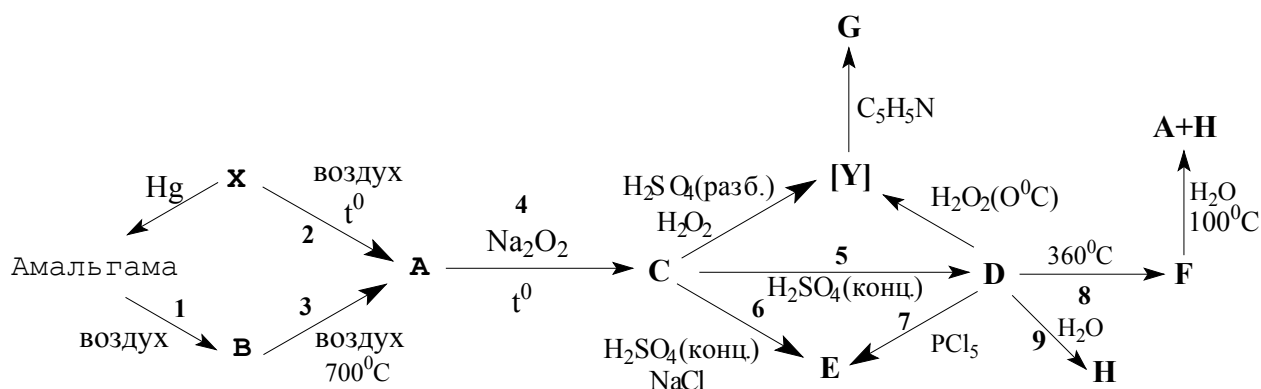


Задача 11-1

Для металла серого цвета X известны следующие превращения:



- Назовите все вещества и напишите уравнения реакций 1-9, если известно, что A, B и C – порошки соответственно зеленого, черного и желтого цветов, D – расплывающиеся на воздухе кристаллы красного цвета (с фиолетовым оттенком), F – черные микрокристаллы, плохо растворимые в воде, образующиеся при пиролизе D на стеклянных шариках, превращающиеся под действием воды при 100°C в A и H. Соединение Y образуется на холоду при обработке C 30%-ным раствором перекиси водорода в присутствии разбавленной серной кислоты и при экстракции эфиром образует голубые растворы. При добавлении к этому раствору пиридина при 0°C выпадают синие двулучепреломляющие игольчатые кристаллы, в которых содержание углерода больше содержания азота на 21.8 %.
- Какова, на Ваш взгляд, область применения F? Напишите реакцию взаимодействия F с соляной кислотой.

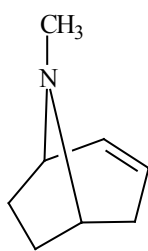
Задача 11-2

Трихлорид элемента X легко взаимодействует с фенилмагнийбромидом, причем в зависимости от условий проведения реакции основным продуктом является или вещество А (белые кристаллы), или вещество В (жидкость с исключительно мерзким запахом). Вещества А и В хорошо растворимы в так называемой сверхкислоте (или суперкислоте; эквимольная смесь SbF_5 и HSO_3F). При гидролизе полученных растворов (выливание на лед: реакция крайне экзотермична) с практически количественным выходом выделяются соответственно вещество С (белые кристаллы, нерастворимые в воде и щелочах) и вещество D (белые кристаллы, легко растворимые в воде и щелочах). Молекула вещества D состоит из атомов четырех элементов, а для титрования навески D массой 1.896 г требуется 12.0 мл 2М раствора KOH.

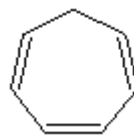
1. Определите элемент X.
2. Определите и назовите вещества А, В, С, D.
3. Объясните в каких условиях преимущественно образуется продукт А или продукт В в реакции XCl_3 с $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$.
4. Предложите механизм превращения вещества А в вещество С (и, соответственно, вещества В в вещество D) в сверхкислоте $\text{SbF}_5\text{-HSO}_3\text{F}$.

Задача 11-3.

Атропин – алкалоид, содержащийся в красавке (*Atropa Belladonna*), имеет брутто-формулу $C_{17}H_{23}NO_3$. В малых дозах атропин действует как мышечный релаксант: 0.5 нг (нанограмм; 10^{-9} г) атропина достаточно для расширения глазного зрачка. В результате щелочного гидролиза атропина получены соль троповой кислоты $C_6H_5CH(CH_2OH)COOH$ и тропин $C_8H_{15}NO$. Тропин – оптически неактивный спирт, который в результате дегидратации под действием серной кислоты дает тропиден.



тропиден



тропилиден

Тропиден может быть превращен в несколько стадий в тропилиден (1,3,5 – циклогептатриен).

1. Какое строение имеют атропин и тропин?
2. Какова схема превращения тропидена в тропилиден?
3. Какое соединение получится, если на тропилиден подействовать сначала бромом, а затем щелочью? Какими интересными свойствами обладает это соединение?

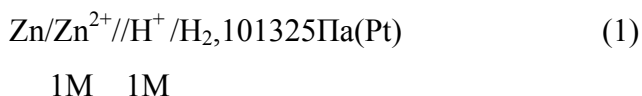
Задача 11-4

Галогенуглеводород **A**, содержащий 47.65% хлора, изменяет окраску растворов перманганата калия и брома, а при обработке водной щелочью образует два слоя. В нижнем слое находится соединение **X**, которое не изменяет окраску растворов перманганата калия и брома, а в его масс-спектре обнаруживается как минимум три иона с массами 112 и 114 (соотношение 3:1) и 77. Верхний слой по-прежнему реагирует с перманганатом калия и бромом, а при обработке метилиодидом образует соединение **Y**, которое уже не реагирует с перманганатом, но вступает в реакцию с бромом.

1. Напишите уравнения реакций органического галогенида **A** с водной щелочью.
2. Предложите схему механизма образования соединения **X**.
3. Объясните данные масс-спектра соединения **X**.
4. Напишите уравнение образования соединения **Y**.
5. Объясните причины отношения всех соединений к растворам перманганата калия и брома.
6. Может ли реагировать соединение **A** с малеиновым ангидридом? Если может - напишите уравнение реакции. Если не может - объясните, почему не реагирует.

Задача 11-5

Стандартный электродный потенциал представляет собой ЭДС (разность потенциалов анода и катода в условиях разомкнутой цепи) электрохимической цепи, составленной из исследуемого и водородного полуэлементов. Например, потенциал цинка ($E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$) это ЭДС гальванического элемента, схематично представляемого в виде



Катод обычно записывают справа, а анод слева.

1. Напишите уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе (1)
2. Напишите схему гальванического элемента, в состав которого входят Fe^{3+} , графит, а также водородный электрод. Укажите анод и катод.
3. Напишите уравнение реакции, протекающей в этом элементе.
4. Напишите схему гальванического элемента, в состав которого входят Fe^{3+} , графит и Ag^{+} , Ag. Напишите уравнение реакции и рассчитайте ЭДС этого элемента при стандартных условиях.
5. При какой молярной концентрации Ag^{+} ЭДС элемента из п.4 будет равна 0. (Остальные условия стандартные)
6. В лабораторной практике часто используют в качестве электрода сравнения хлорсеребряный электрод, который представляет собой стеклянный сосуд, в который помещена серебряная проволока, AgCl и насыщенный раствор KCl. Потенциал такого электрода составляет 0,22 В. Напишите схему и уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе, составленном из Fe^{3+} , графита, а также хлорсеребряного электрода.

Примечание. Для расчета потенциала, отличающегося от стандартного, используйте уравнение Нернста

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл.}}}{C_{\text{восст.}}}$$

где E° – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная ($8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$), T – температура К, n – число электронов, принимающих участие в полуреакции, F – число Фарадея ($96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$), $C_{\text{окисл.}}$ – концентрация окисленной формы ионов, $C_{\text{восст.}}$ – концентрация восстановленной формы ионов.

Справочные данные

Электродная полуреакция	Потенциал, В
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	–0,44
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	–0,04
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Ag}^{+} + e = \text{Ag}$	+0,80
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	–0,76

7. Как может влиять pH среды на величину электродного потенциала пары Zn^{2+}/Zn ?

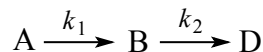
8. Для пары Zn^{2+}/Zn формальные электродные потенциалы, измеренные относительно нормального каломельного электрода сравнения, составляют

Растворитель	Потенциал, В
Ацетонитрил	−0,81
Вода	−1,00
Диметилформамид	−0,98
Диметилсульфоксид	−0,98

Расположите растворители в порядке возрастания их сольватирующей способности. Оцените, какое значение, относительно представленных в таблице значений, может иметь потенциал в дихлорметане. Ответ обоснуйте.

Задача 11-6

Содержание алкоголя в крови после употребления спиртного можно рассчитать по законам химической кинетики. При разовом приеме процесс вывода этанола из организма упрощенно описывается кинетической схемой:



где А - этанол в желудке, В - этанол в крови, D - продукт ферментативного окисления этанола в печени. Первый процесс - всасывание этанола из желудка в кровь - имеет первый порядок, далее реакция нулевого порядка – ферментативное окисление.

1. До каких продуктов окисляется этанол в печени? Напишите схемы реакций.
2. Концентрация этанола в желудке уменьшается в два раза за 5 минут. Рассчитайте константу скорости k_1 .
3. Напишите кинетическое уравнение для скорости изменения концентрации этанола в крови, $d[B]/dt$.
4. Решение кинетического уравнения из п. 3 имеет вид:

$$[B] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t,$$

где $[A]_0$ – начальная концентрация этанола в желудке. Если $[A]_0 = 3,8 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, то следов этанола в крови не будет обнаружено через 20 ч. Рассчитайте константу скорости k_2 (размерность - $\text{г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$).

5. Определите, через какое время концентрация этанола в крови станет максимальной. Рассчитайте значение этой концентрации.
6. Через какое время концентрация этанола в крови станет равна максимально допустимому для водителей значению $1,0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$?