Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2011/2012 уч.г.
11 класс

1. Для определения истинной силы кислоты, или кислотности в газовой фазе (г.ф.), используют масс-спектрометрический анализ равновесных газовых смесей. Прежде всего необходимо знать изменение стандартной энергии Гиббса для реакции диссоциации кислоты в газовой фазе – его находят, используя следующие данные: энергия ионизации атома водорода, сродство аниона к электрону, энергия реакции гомолитической диссоциации кислоты.

a) Найдите кислотность фтороводорода (г.ф.), используя данную информацию:

$H = H^+ + e^-$ $\Delta_{r1}G° = 1\,314$ кДж/моль

$F + e^- = F^-$ $\Delta_{r2}G° = -328$ кДж/моль

$HF = H + F$ $\Delta_{r3}G° = 544$ кДж/моль

Для определения кислотности (г.ф.) бензилхлорида (**C_7H_7Cl**), фтороводород полностью депротонировали с помощью супероснования Cs_2O. При введении равных количеств фторид-ионов и бензилхлорида в масс-спектрометр, в равновесной смеси нашли. что мольное отношение ионов у

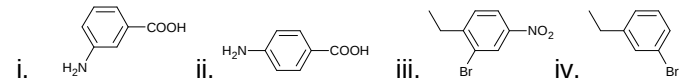
F^-: $C_7H_6Cl^-$ = 1,832:1.

b) Найдите константу равновесия и изменение стандартной энергии Гиббса (**ΔΔG°**) для данной реакции.

c) Напишите уравнение реакции диссоциации бензилхлорида и рассчитайте его кислотность (г.ф.). Какая из кислот сильнее?

d) Почему необходимо, чтобы исследуемые кислоты были сопоставимы по своей кислотности в газовой фазе (ΔΔG° ≤ 10 кДж/моль)? Каким было бы мольное соотношение ионов в состоянии равновесия, если **ΔΔG°= 100 кДж/моль**. **(9)**

2. На рисунке приведены структурные формулы четырёх соединений:

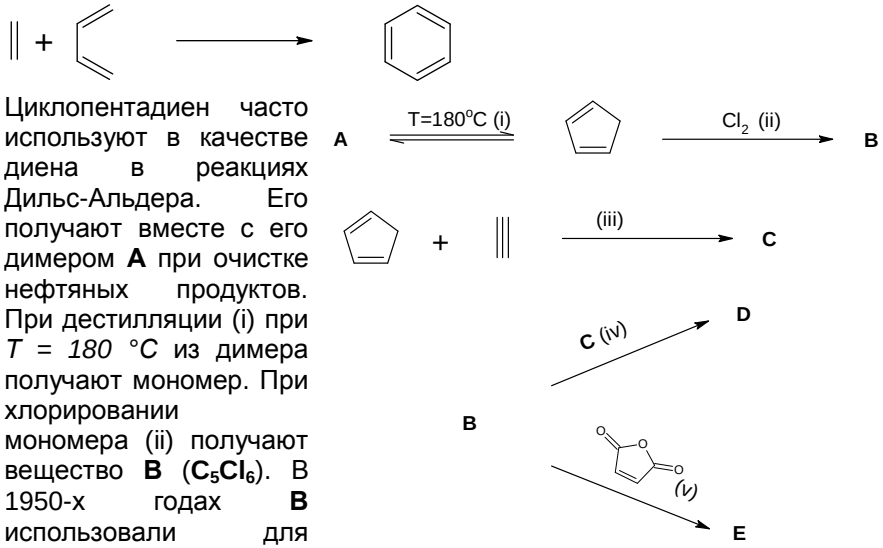


a) Напишите систематические названия этих соединений.

b) Составьте схемы синтеза для получения этих веществ, если в качестве исходных веществ можно использовать бензол или метилбензол и разрешено проводить следующие реакции: восстановление [H], окисление [O], нитрование HNO_3/H_2SO_4, ацилирование $CH_3COCl/AlCl_3$ и бромирование Br_2/Fe.

c) Напишите тривиальное название метилбензола. **(11)**

3. В реакции Дильс-Альдера диенофил присоединяется к сопряжённым диенам, образуя соединения с шестичленными циклами:



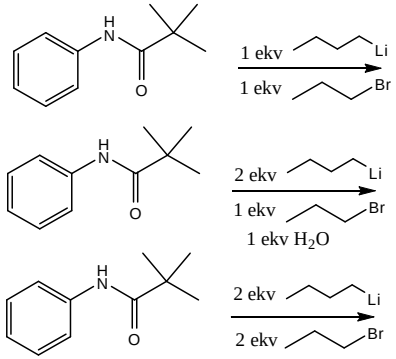
Циклопентадиен часто используют в качестве диена в реакциях Дильс-Альдера. Его получают вместе с его димером **A** при очистке нефтяных продуктов. При дестилляции (i) при *T = 180 °C* из димера получают мономер. При хлорировании мономера (ii) получают вещество **B** (**C_5Cl_6**). В 1950-х годах **B** использовали для синтеза широко распространённого пестицида альдрина. Синтез альдрина протекает в 2 этапа: циклопентадиен реагирует с ацетиленом (iii), образуя продукт **C**, который в свою очередь реагирует с **B** (iv), в результате чего образуется альдрин **D**. Кроме того, **B** реагирует с малеиновым ангидридом (v), образуя вещество **E**, которое является компонентом противопожарной смеси. Напишите формулы всех продуктов реакций **A-E** (пространственные формулы не обязательны), если известно, что реакции iii-v и реакция димеризации пентадиена являются реакциями Дильса-Альдера. **(11)**

4. Кислоту, содержащую элемент **X**, можно получить гидролизом соли **A** (содержит **15,2%** элемента **X**). В данной реакции образуется смесь веществ **B** и **C** (орто- и мета-формы кислоты, соответственно), а также смесь продуктов их полимеризации. При отстаивании полученного раствора образуется желеобразный осадок, при прокаливании которого получают вещество **D** (широко используется в качестве адсорбента). Для получения элемента **X** вещество **D** нагревают с углём. Однако если уголь и **D** нагреть до *2000 °C*, то образуется твёрдое вещество **E**, имеющее структуру алмаза и используемое как абразив. В промышленности реакцией между веществами **X** и **Y** получают вещество **F**. **Y** – простейший галогеноалкан, содержит **23,8%** углерода по массе. При реакции **F** с водой образуется силиконовое масло **G** (смесь продуктов с различной степенью полимеризации) и сильная кислота **H**. Чтобы получить достаточно чистое для использования в электронике вещество **X**, проводят реакцию X с простым веществом **I**, и полученное вещество **J** восстанавливают водородом, в результате чего образуются **X** и **H**.

a) Напишите символ и название элемента **X**, рассчитайте формулы веществ **A** и **Y**, напишите их названия.
b) i) Напишите формулы и названия веществ **B – F**, **H – J**, для **D** и **E** напишите также их тривиальные названия, **ii)** нарисуйте структуры линейного и циклического тетрамеров кислоты, образовавшейся при гидролизе **A**, напишите их бруттоформулы и названия, **iii)** нарисуйте структуры мономера и тримера **G**.
c) Напишите уравнения всех описанных выше реакций. **(9)**

5. Ионселективный электрод – это сенсор, который переводит активность (близка к концентрации) определённого иона в электрическое напряжение. Концентрацию и напряжение (потенциал электрода) связывает уравнение Нернста, но чаще для нахождения концентрации используют калибровочный график. Для определения концентрации ионов калия в минеральной воде приготовили 4 калибровочных раствора с концентрациями **0,1** моль/л, **0,01** моль/л, **0,001** моль/л и **0,0001 моль/л**. Показания калий-ионселективного электрода в данных растворах были **129,5** , **76,25** , **32,5** и **–17,0 милливольт**, соответственно. Показание электрода в минеральной воде было **8,0 мВ**.
a) Нарисуйте графикзависимости десятичного логарифма концентрации растворов от соответствующих показаний электрода. Найдите с помощью графика и с помощью уравнения Нернста наклон полученной прямой, учитывая, что температуры в обоих случаях равны.
b) Используя график, найдите концентрацию ионов калия в минеральной воде в мг/л.
c) Рекомендуемая доза потребления ионов калия составляет **3,5 г** в день. Сколько надо выпить минеральной воды, чтобы получить необходимое количество калия? **(8)**

6. При реакции 1-хлорбутана с металлическим литием образуется вещество **A**, которое широко используется в синтетической химии.
a) Напишите уравнение описанной реакции.
b) N-фенилэтиламин обработали реагентом **A**. Напишите уравнения реакций, в которых полученное вещество реагирует **i)** с галогеналканом, **ii)** с веществом, у которого в третьей позиции относительно реакционного центра расположена двойная связь, **iii)** с карбонильным соединением.
c) В реакции из пункта b)ii) легко может образоваться продукт реакции элиминирования. Нарисуйте структурную формулу этого продукта и объясните, почему в реакции b)i) элиминирование менее вероятно, чем в реакции b)ii).
d) При реакции фенилцианида с **A** образуется орто-замещённый продукт. Это связано с тем, что группы, содержащие азот, направляют атаку именно в это положение. **i)** Напишите уравнение реакции получения пропилбензонитрила из фенилцианида. **ii)** Напишите продукты следующих реакций (ekv - эквивалент):



(12)