

**Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2005/2006 уч.г.
12 класс**

1. В соединениях **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** и **G** степень окисления марганца равна II, IV, VI и VII. Вещества **A**, **C**, **D** и **E** - соединения Mn(II). При сплавлении коричневого порошка соединения **G** с гидроксидом калия в присутствии кислорода образуется кристаллическое вещество **B** зеленого цвета. Вещество **F** является сильным окислителем, который в зависимости от среды (кислой, нейтральной или щелочной) под действием восстановителей превращается соответственно в вещества **E**, **G** и **B**. Марганец можно получать из соединений **D** и **G** электролизом или с помощью Al.

a) Напишите формулы и названия веществ **A – G**. (4)

b) Напишите уравнения реакций: i) $G + KOH + O_2 \rightarrow$; ii) $G + HCl \rightarrow D$;

iii) $F + A + KOH \rightarrow B$; iv) $D + AgNO_3 \rightarrow C$; v) $D + KOH \rightarrow A$; vi) $D \rightarrow Mn$;

vii) $F \xrightarrow{O_t} B + G$; viii) $G + Al \rightarrow$; ix) $F + H_2O_2 + KOH \rightarrow O_2$; x) $F + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow E + O_2$.

Реакции iv) и v) не являются окислительно-восстановительными. (5) **9 б**

2. В системе 50 мл воды – 50 мл бензола коэффициент распределения бензойной кислоты $K = [C_6H_5COOH]_6 / [C_6H_5COOH]_в = 1,43$. Диссоциация бензойной кислоты ($K_a = 6,20 \cdot 10^{-5}$) проходит в основном в водном слое, а в бензольном слое происходит димеризация бензойной кислоты. В состоянии равновесия в водном слое содержится 0,0107 г бензойной кислоты и в бензольном - 0,0363 г бензойной кислоты.

a) Рассчитайте суммарную аналитическую концентрацию бензойной кислоты i) в водном слое $c(C_6H_5COOH)_в$; ii) в бензольном слое $c(C_6H_5COOH)_6$. (2)

b) Напишите выражение для константы диссоциации K_a с помощью равновесных концентраций []. (1)

c) Напишите i) взаимосвязь между аналитической концентрацией бензойной кислоты и равновесными концентрациями частиц, содержащихся в воде;

ii) взаимосвязь между равновесными концентрациями анионов и катионов в растворе. $[OH^-]$ не учитывать. (1)

d) Рассчитайте в водном слое $[H^+]$ и pH. (2)

e) Рассчитайте равновесные концентрации $[H^+]$, $[C_6H_5COOH]$, $[C_6H_5COO^-]$ и $[OH^-]$ в водном слое. (2)

f) Рассчитайте в бензольном слое i) $[C_6H_5COOH]_6$ и ii) $[(C_6H_5COOH)_2]_6$. (2)

g) i) Напишите уравнение реакции димеризации бензойной кислоты и

ii) рассчитайте константу димеризации K_D . (1) **11 б**

3. В середине 18. века химики пытались понять реакции, которые происходят при взаимодействии солей Co(II) с различными реагентами. Когда пропускают NH_3 через розовый раствор $CoSO_4$, то получают темно-желтый раствор комплексной соли **A**. В реакции розового раствора $CoSO_4$ с

небольшим количеством раствора NaOH образуется синий осадок основной соли кобальта **В**. При приливании дополнительного количества NaOH синий осадок становится розовым осадком вещества **С**. При выдерживании осадка **С** на воздухе выделяется вода и образуется коричневый осадок **Д**, состоящий из четырехатомных молекул. Осадок **Д** мгновенно образуется из осадка **С** под действием H_2O_2 . Под действием аммиака осадок **Д** растворяется, образуя красный раствор комплексного гидроксида **Е**. В веществах **А** и **Е** координационное число центрального атома равно 6. При нагревании концентрированного раствора вещества **Е** молекула **Е** разлагается на восемь молекул, часть из них образуют осадок вещества **Д**.

а) Напишите формулы и названия веществ **А**, **В**, **С**, **Д**, **Е**. (2,5)

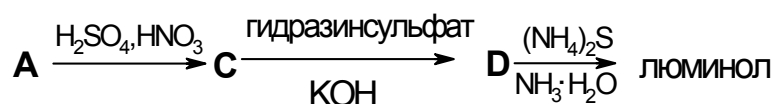
б) Напишите уравнения реакций: i) $CoSO_4 + NH_3 \rightarrow$; ii) $CoSO_4 \rightarrow$ **В**; iii) \rightarrow **С**; iv) \rightarrow **Д**; v) $C + H_2O_2 \rightarrow$ **Д**; vi) \rightarrow **Е**; vii) \rightarrow **Д**. (7,5) 106

4. Исходным веществом для получения люминола можно взять вещество **А**. Вещество **А** образуется из бензол-орто-дикарбоновой кислоты **В** отщеплением воды. При обработке вещества **А** нитрующей смесью ($H_2SO_4 + HNO_3$) образуется промежуточный продукт **С** (одинаковые группы и отличающиеся группы находятся в орто-положении). С помощью гидразинсульфата в присутствии KOH из соединения **С** образуется diaзосоединение **Д**. Действием сульфида аммония на вещество **Д** в аммиачной среде получают в результате восстановления люминол ($C_8H_7N_3O_2$).

а) Напишите названия веществ **А**, **В**, **С**. (3)

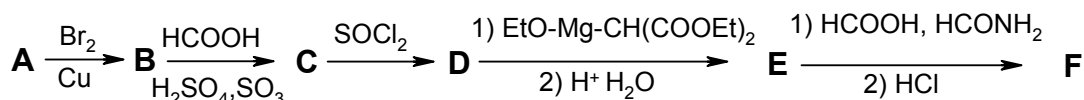
б) Напишите графически уравнение реакции $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$. (2)

в) Напишите графически схему реакции (4)



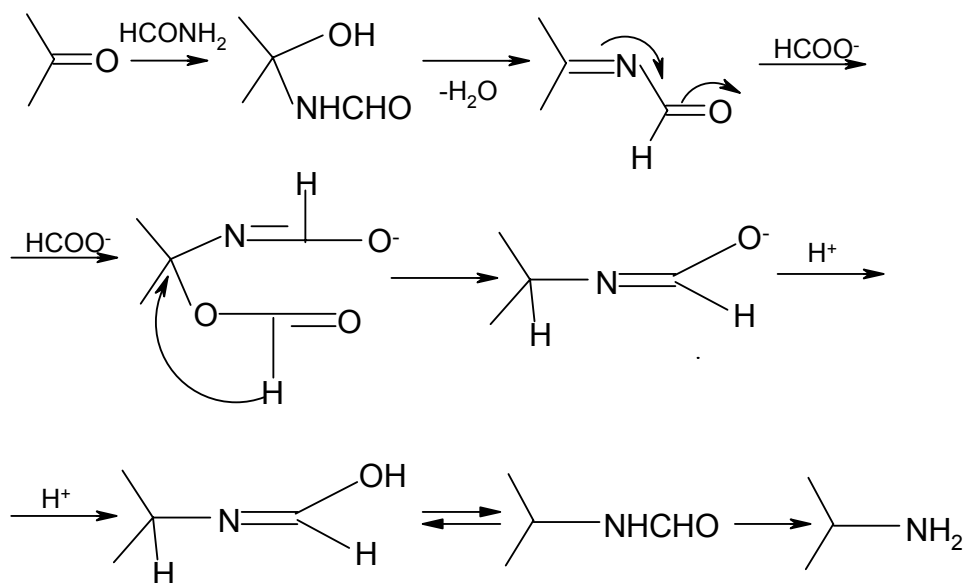
96

5. Ремантадин - препарат, обладающий антивирусным действием, его применяют для профилактики и лечения гриппа. Исходным веществом для его синтеза служит алкан с высокой степенью симметрии адамантан $C_{10}H_{16}$, который структурой напоминает уротропин. Схема синтеза ремантадина:



Адамантан **А** превращается в присутствии меди в соединение **В** и затем реакцией замещения в соединение **С** (карбоновая кислота). В реакции соединения **Д** с простым эфиром получают соединение **Е** (1-ацетиладамантан), который по реакции Лейкарта дает ремантадин (соединение **Ф**).

Механизм реакции Лейкарта описывает схема:



- a) Нарисуйте структурную формулу адамантана. (3)
- b) Обозначив адамантильную группу буквой R, приведите упрощенные структурные формулы соединений **B**, **C**, **D**, **E** и **F** и названия соединений **B**, **C** и **D**. (8) 11 б

6. В химических реакциях бензилмагнийгалогениды часто дают неожиданные результаты. Например, в реакции между PhCH_2MgCl и формальдегидом образуется соединение **A** $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$. При нагревании с перманганатом калия из соединения **A** образуется кислота **B**, из которой при дальнейшем нагревании образуется вещество **C** ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$). Вещество **C** реагирует с этанолом в два этапа, на первом образуется соединение **D**, а далее при избытке этанола образуется соединение **E**. При окислении соединения **A** под действием оксида хрома (VI), образуется кислота **F**.

1. При помощи какой реакции можно получить PhCH_2MgCl ? (2)
2. Какой продукт должен был бы образоваться в реакции между PhCH_2MgCl и формальдегидом? Напишите его структурную формулу и дайте ему систематическое название. (2)
3. Определите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**. (6) 10 б