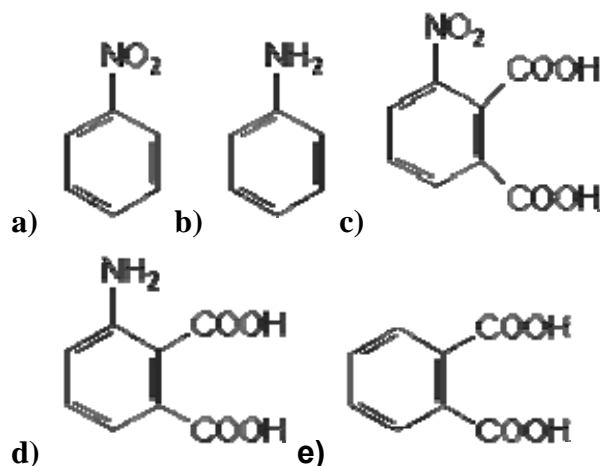
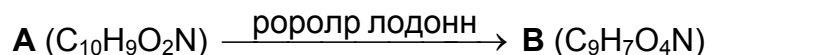


ЗАДАЧИ ОТБОРОЧНЫХ СОРЕВНОВАНИЙ  
19 апреля 1997, Тарту

1. Как с помощью следующих реагентов ( $\text{Fe}+\text{HCl}$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HNO}_3$ ) синтезировать из нафталина следующие вещества:



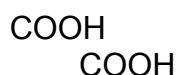
2. Алкалоид генцианин (**A**) содержит связь  $\text{C}=\text{C}$ , лактоновый цикл и один хиральный атом углерода.



$t^0$   $\text{H}^+$

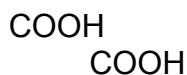
$\text{H}^+$ ; окислитель

**C** ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ )



окислитель

N





N

1) Найти структуры соединений **A**, **B** и **C**. (7,5)

2) Содержат ли соединения **B** и **C** хиральные атомы углерода? Если содержат, то обозначить их звездочкой. (1,5)

3) Написать R и S изомеры соединения **A**. (4) **13 б**

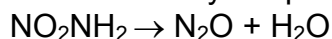
3. Нарисовать структуры всех возможных изомеров ментола,

ОН

углеродный скелет которых соответствует вышеприведенному.

**8 б**

4. Нитрамид в воде медленно разлагается по суммарному уравнению реакции



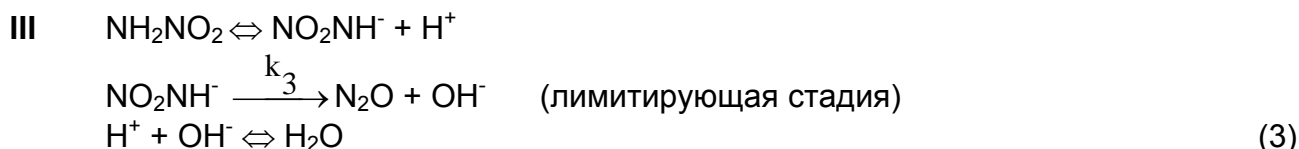
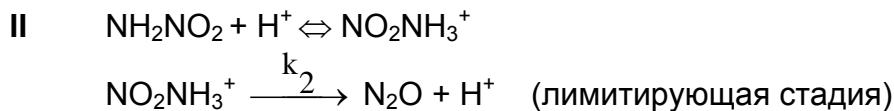
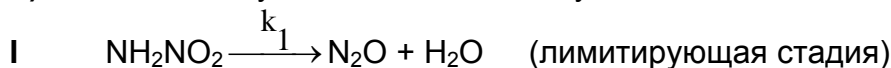
Разложение определенного количества нитрамида изучали в замкнутом сосуде при постоянной температуре с помощью определения парциального давления  $\text{N}_2\text{O}$   $p$  в зависимости от времени реакции  $t$ :

$t$ , мин	0	5	10	15	20	25	$\infty$
$p$ , кПа	0	6,8	12,4	17,2	20,8	24,0	40,0

При изучении различных растворов  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  вывели кинетическое уравнение разложения

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_4]}{[\text{H}^+]} \quad (1)$$

- а) Чему равен кажущийся порядок реакции в буферном растворе? (2)  
 в) Какой из следующих механизмов лучше всего объясняет кинетическое уравнение (1)



Вывести для механизмов I-III соответствующие кинетические уравнения и из сравнения с уравнением (1) найти механизм. (2)

- с) Как изменится скорость реакции при увеличении значения pH? (2)  
 д) Рассчитать из данных таблицы константу скорости реакции  $k' = k/[\text{H}^+]$ . (2)  
 е) За какое время наблюдается разложение 99,9% вещества в условиях, которые отвечают данным таблицы? (3) **14 б**

5. Смесь вещества **A** и фтора (мольное соотношение 1:9) при высоком давлении и нагревании до 900°C образует соединения **B**, **C** и **D**. Все три соединения являются твердыми кристаллическими веществами с температурами плавления ниже 150°C. Содержание фтора в соединении **C** равно 36,7% и в соединении **D** - 46,5%. Отношение молярных масс веществ **A** и **D** равно 0,690. При реакции 450 мг соединения **C** с избытком ртути выделяется 53,25 см<sup>3</sup> вещества **A** (объем измерен при 101,0 кПа и 25°C). Соединения **B**, **C** и **D** гидролизуются. При гидролизе вещества **B** образуется вещество **A**, кислород и водный раствор HF; при гидролизе соединения **C** образуются вещество **A** и кислород (в мольном соотношении 4:3), а также водный раствор соединений **AO**<sub>3</sub> и HF; при реакции соединения **D** с водой получают водный раствор соединений **AO**<sub>3</sub> и HF.

- а) Определить вещества **A**, **B**, **C**, **D** и написать уравнения реакций гидролиза. (4)  
 в) Напишите уравнения реакций гидролиза. (3)  
 с) Рассчитайте состав образовавшейся при синтезе смеси веществ **A**, **B**, **C**, **D** (в мольных процентах), если при количественном (полном) гидролизе выделилось 60,2 см<sup>3</sup> газов ((289,6 К и 100 кПа), где содержание кислорода было равно 40% (по объему). Растворенное в воде соединение **AO**<sub>3</sub> оттитровали 0,1 М раствором FeSO<sub>4</sub>, которого израсходовалось 36,0 см<sup>3</sup>. (При титровании  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  и  $\text{AO}_3 \rightarrow \text{A}$ ). (10) **17 б**

6. Для **CN**<sup>+</sup>, **CO**, **F<sub>2</sub><sup>+</sup>** и **F<sub>2</sub><sup>-</sup>**:

- а) нарисовать МО диаграммы; (8)  
 в) расположить данные соединения по возрастанию их стабильности; (2)  
 с) найти кратности связей во всех соединениях. (2) **12б**

7. К 100 мл 0,1 М раствора H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> прилили 100 мл раствора NaOH неизвестной концентрации. При этом потенциал стеклянного электрода (E°=0,2000 В) изменился на 0,3000 В. Найти: а) Молярную концентрацию раствора NaOH; (10)

- в) Потенциал(ы) стеклянного электрода относительно Ag/AgCl-электрода, который погружен в 0,1 М раствор KCl (E°=0,222 В) до и после прибавления NaOH, и ЭДС элемента в обоих случаях. (6)

Для  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$

**16 б**