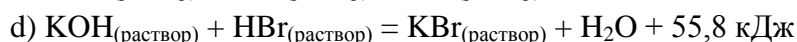
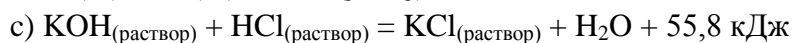
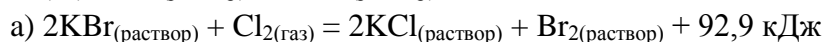
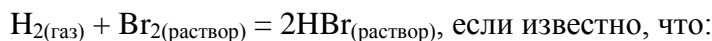


ЗАДАНИЯ

1. Определите брутто-формулу углеводорода, который имеет плотность по водороду меньше 75 и содержит 87,27 % углерода по массе. Предложите строение этого углеводорода, если известно, что он имеет в своей структуре только вторичные и третичные атомы углерода и как минимум два шестичленных цикла. Сколько различных моноклорпроизводных образуется при его неселективном радикальном хлорировании на свету?

2. Определите, сколько тепла выделится при образовании 1 моль бромоводорода по реакции:



Все данные приведены для реакций при одинаковой температуре и давлении.

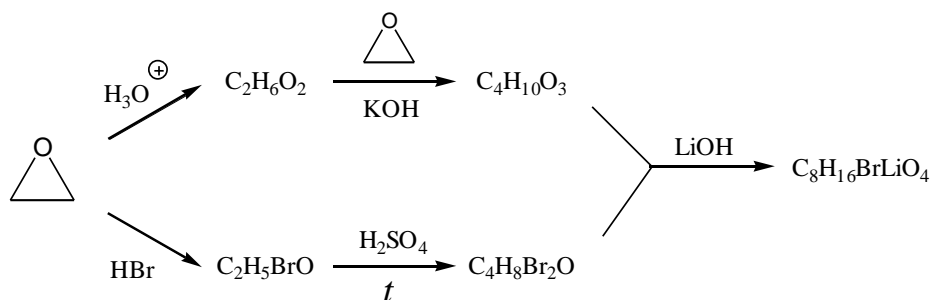
Объясните, почему в реакциях c) и d) выделяется одинаковое количество тепла.

3. В вашем распоряжении имеются три монеты – железная, медная и золотая; водный раствор FeCl_3 , кварцевые стаканы и дистиллированная вода. Кратко опишите последовательность действий, позволяющих покрыть железную и золотую монету слоем меди. Приведите уравнения реакций.

4. В ходе вьетнамской войны американская армия применяла гербицид **2,4,5-Т**, который вызывал опадение листьев в джунглях. Вещество **2,4,5-Т** синтезировали из основного продукта реакции бензола с избытком хлора в присутствии FeCl_3 – вещества **X**. Обработка **X** гидроксидом натрия при 150°C приводит к образованию вещества **Y** состава $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NaO}$. Однако, как было обнаружено позднее, эта реакция дает еще и соединение **Z** состава $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$. Примесь **Z** в гербициде привела впоследствии к массовой гибели солдат американской армии от рака. Приведите структурные формулы веществ **X**, **Y**, **Z**. Предложите структуру гербицида **2,4,5-Т**, если известно, что он получается при реакции **Y** с хлорусусной кислотой. Расшифруйте аббревиатуру **2,4,5-Т**, приведите тривиальное название вещества **Z**.

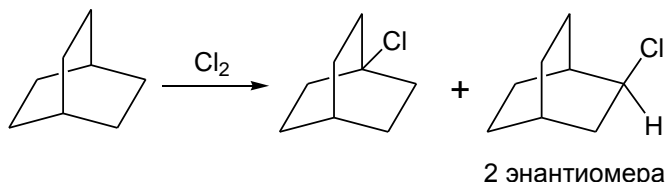
5. При нагревании 1,000 грамма некоторой соли образуется три оксида: твердый (0,878 г), жидкий (0,0354 г) и газообразный (0,0866 г) (агрегатное состояние приведено для 25°C и 1 атм). С помощью расчетов определите формулу соли и напишите реакцию ее разложения.

6. Расшифруйте цепочку превращений (приведите структурные формулы конечного продукта и промежуточных веществ). Изобразите возможное пространственное строение конечного продукта синтеза ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BrLiO}_4$). Предложите метод превращения $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BrLiO}_4$ в соединение $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$, которое обладает таким же углеродным скелетом.

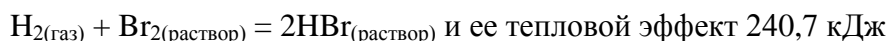


РЕКОМЕНДАЦИИ К РЕШЕНИЮ

1. Определим молярную массу искомого углеводорода: $n \times 12,01 / 0,8727 = n \times 13,75$, где n = число атомов углерода, что соответствует простейшей формуле C_4H_7 . При условии, что плотность паров вещества по водороду меньше 75, единственной подходящей брутто-формулой является C_8H_{14} . Для того, чтобы получить структурную формулу углеводорода с таким составом, содержащим два шестичленных цикла, невозможно ограничиться рассмотрением плоских структур. Решением задачи является 2,2,2-бициклооктан (см. рис). При неселективном радикальном хлорировании на свету он образует два изомерных моноклорпроизводных одно из которых может существовать в виде двух энантиомеров.



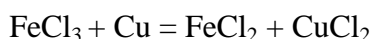
2. Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции может быть представлен в виде суммы нескольких тепловых эффектов. В данном случае при суммировании уравнений следующим образом « $-2d+2c+b-a$ » получается искомая реакция.



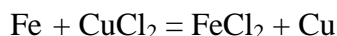
Теплота реакции для одного моля HBr : $(-2d+2c+b-a)/2 = 120,4$ кДж, для двух молей 240,7 кДж.

В реакциях с) и d) выделяется одинаковое количество тепла, так как они имеют одинаковое сокращенное ионное уравнение: $H^+ + OH^- = H_2O$.

3. Для перевода меди в раствор следует воспользоваться реакцией:



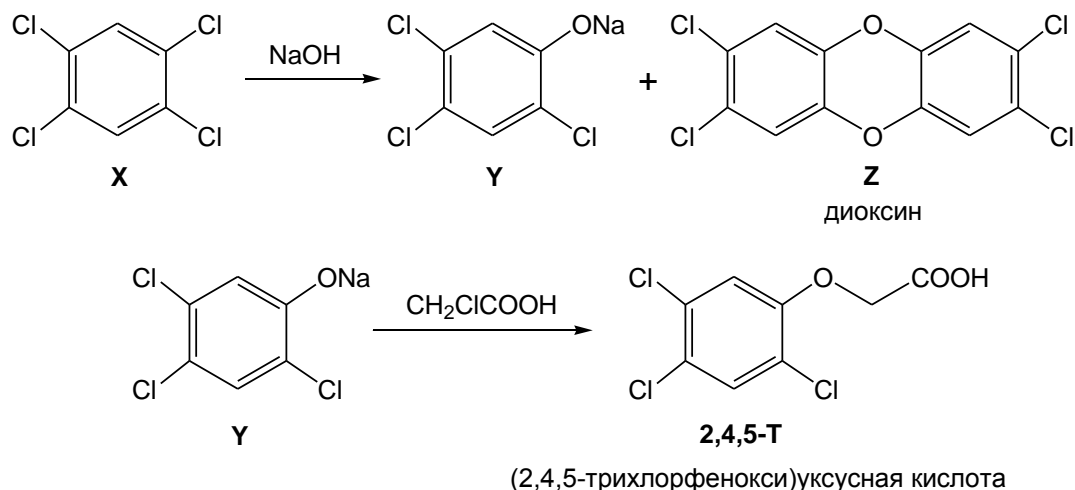
Дальнейшее опускание в этот раствор железной монеты приводит к вытеснению меди из $CuCl_2$ (согласно ряду активности металлов) и осаждению ее на монете по уравнению:



Для того, чтобы покрыть медью золотую монету необходимо опустить ее в раствор вместе с железной так, чтобы они касались ребром. При этом образуется гальванический элемент Au/Fe и железо, окисляясь, переходит в раствор, а медь, восстанавливаясь, осаждается на золоте.

4. Исходя из состава и метода получения, логично предположить, что вещество **Y** является трихлорзамещенным фенолятом натрия. Положения атомов хлора 2,4,5 определяются либо по названию **2,4,5-Т**, либо по строению вещества **X**, которое очевидно является тетрахлорбензолом. При последовательном хлорировании бензола, согласно правилам ароматического замещения, должен преимущественно образовываться 1,2,4,5-изомер. Состав вещества **Z** указывает на наличие в нем двух бензольных колец, в каждом из которых находится 2 хлорных заместителя. Легко заметить, что состав **Z** можно получить при удвоении состава **Y** и вычитании 2 $NaCl$, исходя из чего строится структурная формула **Z**. Тривиальное название этого вещества – диоксин, один из сильнейших ядов

и канцерогенов. Структурная формула **2,4,5-Т** получается замещением атома хлора в хлоруксусной кислоте на радикал **Y**.



X - 1,2,4,5-тетрахлорбензол

Y - 2,4,5-трихлорфенолят натрия

Z - диоксин

2,4,5-Т: (2,4,5-трихлорфенокси)уксусная кислота

5. Наиболее вероятным жидким оксидом является вода. Исходя из этого, определим молярную массу газообразного оксида: $0,0866 / (0,0354 / 18) = 44$. Наиболее вероятный оксид с такой массой – CO_2 . Тогда первоначальная соль является основным карбонатом тяжелого металла, разлагающимся по уравнению: $(\text{MOH})_2\text{CO}_3 = 2\text{MO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (для двухвалентного металла). Определим молярную массу оксида металла: $0,878 / (0,0354 / 18) = 446,4 \times n$. В случае двухвалентного металла n (соотношение между коэффициентами перед водой и оксидом металла в уравнении разложения соли) составляет 0,5. Получаем молярную массу оксида металла 223,2, которая соответствует PbO .

Ответ: $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3 = 2\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

6. Целевое вещество – соль LiBr с 12-краун-эфиром-4. Выделить чистый краун-эфир можно с помощью электролиза раствора или (что существенно хуже) с помощью перевода Li в нерастворимые соли.

