

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

② $R-COOCH_3$, CH_3MgBr 1 вариант
 Запрещается реагировать с реактивами Гриньяра
 потому что гидролиз, титрование водным...
 А реагирует с $LiAlH_4 \Rightarrow$ либо альдегид,
 либо метил кетон, но т.к. реагирует с
~~водным~~ CH_3MgBr , то это метил кетон
 $R-C(=O)-CH_3$ 25

В реагирует с пробой Лукаса \Rightarrow
 третичный спирт ~~спирт~~ $R-C(CH_3)_2-OH$ 25
 Титрование водным...
 $V(KMnO_4) = 32,5 \text{ мл}$
 $C(KMnO_4) = 0,2$
 Реактив Гриньяра в воде \rightarrow переходит в
 основные соли магния

$Mg(OH)Br + HCl \rightarrow MgClBr + H_2O$
 $n(HCl) = n(Mg) \text{ в водн. р-ре} = CV = 0,2 \cdot 0,0325 =$
 $= 0,0065 \text{ моль} = 6,5 \text{ ммоль} \Rightarrow n(PT) = 6,5 \text{ ммоль}$) 0,5 + 1,5

Образование А: $R-COOCH_3 + 1 CH_3MgBr \xrightarrow{H_2O} R-COOCH_3 +$
 $+ Mg(OH)Br + CH_3OH$ (расход PT 1:1)

Образование Б
 $R-COOCH_3 + 2 CH_3MgBr \xrightarrow{H_2O} \text{алкоголят } R-C(OCH_3)(CH_3)_2$

| | | | | |
|---|------|----|----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 0 | 14,5 | 18 | 20 | 18 |

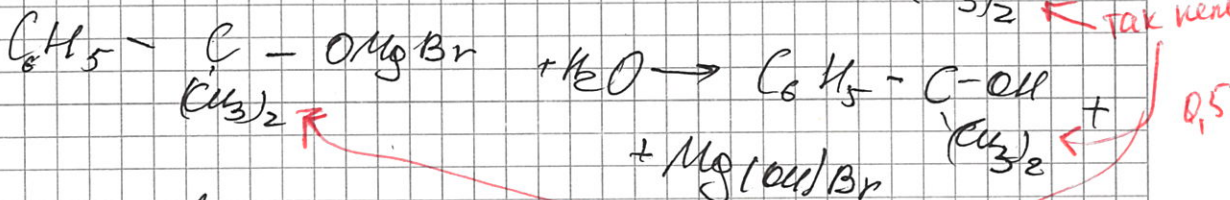
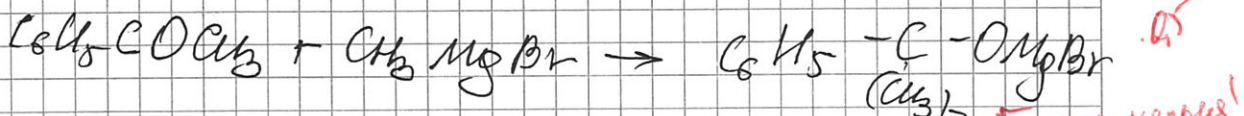
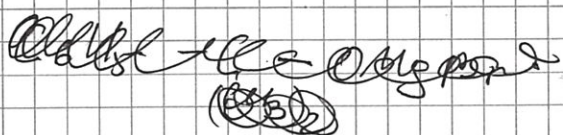
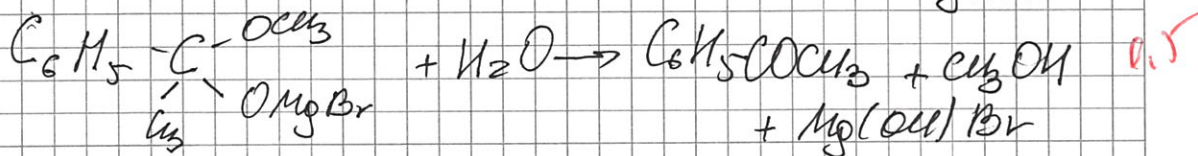
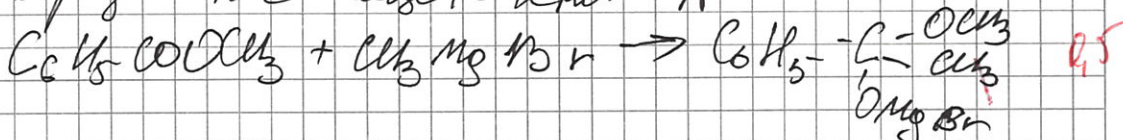
5/19
 65,5

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

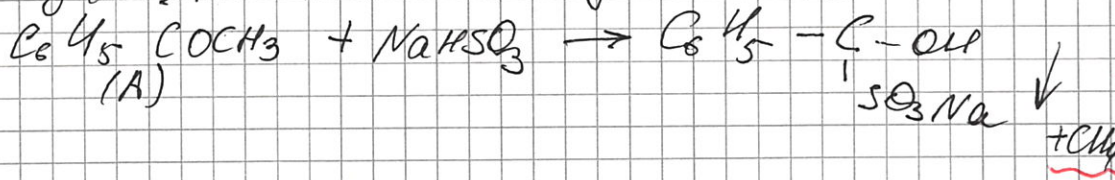
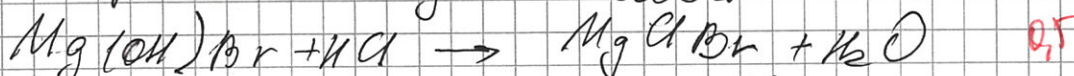
$+ 2 \text{Mg}(\text{OH})\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$ (расход CH_3MgBr 1:2)
 пусть $n(\text{A})$ $n(\text{B})$; у-е: $n(\text{A}) + 2n(\text{B}) = 0,0065$
 Оксидок С: бесульфитное производное А
 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{SO}_3\text{Na}$
 $M(\text{C}) = M(\text{R}) + 147$
 $n(\text{C}) = n(\text{кетона}) \Rightarrow n(\text{C}) = n(\text{A}) = \frac{0,65}{M(\text{R}) + 147}$
 Подбор: R-фенил (C_6H_5) → 25
 $M(\text{C}) = 77 + 147 = 224$ 2 моль
 $n(\text{A}) = \frac{0,55}{224} = 0,0025$ моль $\Rightarrow 2,5$ ммоль
 $0,0025 + 2n(\text{B}) = 0,0025$
 $0,004 n(\text{B}) = 0,0025$ моль $\Rightarrow 2,0$ ммоль
 R-фенил C_6H_5 и карбонил эфир $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOCH}_3$
 метилбензоат
 А - ~~метилбензоат~~ ацетобензол
 Б - ~~2-фенилпропан~~ 2-фенилпропан $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$
 третицил бензилат
 С - дисульфит производное ацетобензола
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOCH}_3 + \text{CH}_3\text{MgBr} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OMgBr}$

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

1) Образование ацетобензола



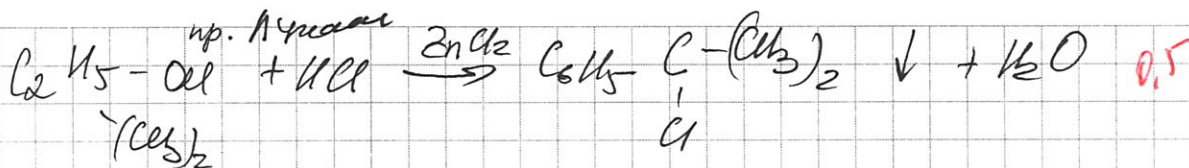
Титрование водного раствора:



~~Blank lines for additional work~~

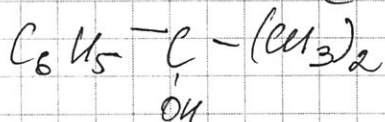
ур-ис 2,5 3
структури: 2,5

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА



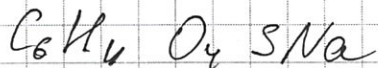
А: метил бензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$

Б: 2-фенил-2-пропанол



С: натриевая соль

1 молекула 1-фенил этановой сульфок-ты



черновик



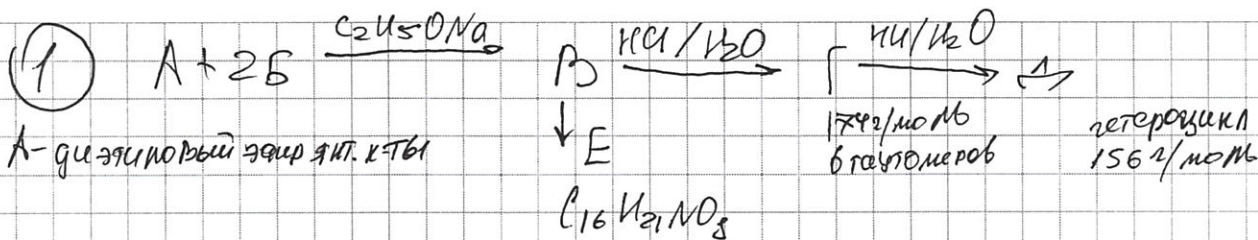
чистовик

(поставьте галочку в нужном поле)

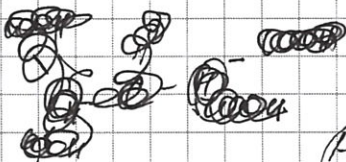
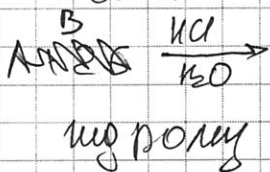
Страница № 4 из 14 стр.

(нумеруются только чистовики)

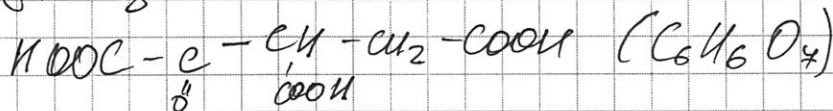
ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА



Решение:

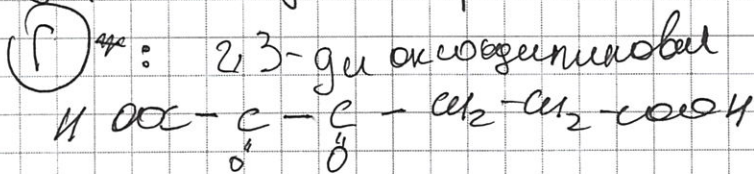


2-оксопропан-1,1,3-карбоновая к-та
 1-оксобутан-1,2,4-карбоновая к-та

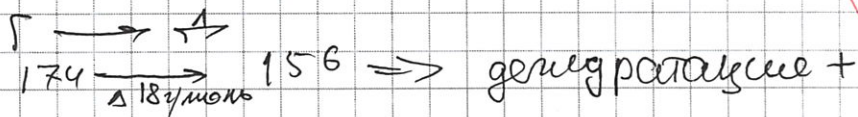


$M(\Gamma) = 174 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ 2,3-диоксопентановая к-та
 2-3-диоксогексановая к-та

у Г в таутомере (кетонильная таутомерия)



$M(\Delta) = 156$



у - пиромовое производное: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5 \rightarrow$ каменовая к-та
 $M(D) = 156 \text{ г/моль}$

5 шуролу 1-оксо-ци-пиром - 2 карбоновая к-та

(шестиэлементный гетеросекл)



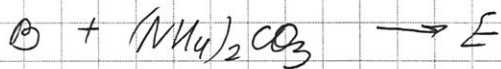
черновик



чистовик



ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА



1,4-дикарбоновая кислота \Rightarrow криолит (водный раствор) (соединение Райно-Клема)

E - пятигетероциклическая гетероцикла $C_6H_7NO_3$

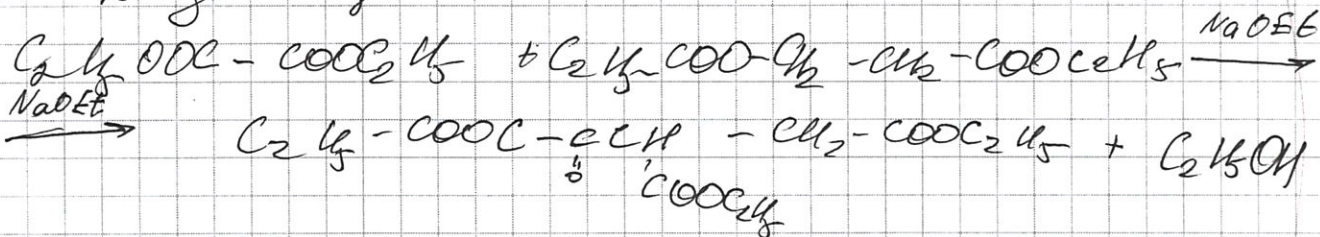
замещенный пириол $C_6H_7NO_3$

$M(E) = 141$

4-карбоксил-3-пироксан-5-метилпириол (или ее изомер (замещение кислорода в цикле)).

Рекристаллизация отгонкой из группы.

1. Конденсация

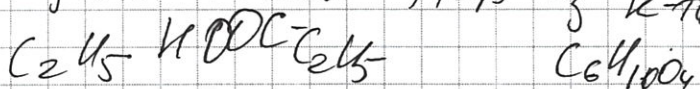


B - этил оксалилсукциноат

3-этиловый эфир оксабута-1,2,4-дикарбоновой к-ты

Самое начало решения задачи №1

B - диэтиловый эфир из к-ты диэтил оксалат



1) $A + 2B \xrightarrow{C_2H_5ONa}$ реакция Клайзема нет H-водорода \Rightarrow электрофила



черновик



чистовик



ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

В → 3-этиловый эфир изавелевой к-ты
 3-этил оксоил сукцинат
 $EtCOOC \rightarrow COOEt + EtCOOC-CH_2-CH_2$

Продолжение хода решения

В гидролизе В → 174 г/моль
 $H-COOC-\underset{\delta}{C}-\underset{\delta}{C}-CH_2-CH_2-COONa$ (Г)

$M(G) = 174$

Г: 2,3-диоксидэтиленовая к-я (или ее эмольная форма)

Сокращение В Д
 $H-COOC-\underset{\delta}{C}-\underset{\delta}{C}-CH_2-CH_2-COONa \xrightarrow{HCl} D + H_2O$

$M(D) = 156$ г/моль капроновая к-та

Образование Е

Сокращение В и пропановая кислота
 $B + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow C_6H_7NO_3 (E)$

4 карбокси 3-гидро 5-метил пирок

ИУРАС:

В - 3-этил-1-оксобутан 1,4-3-карбоксилат
 или 3-этил 3-этилокси карбоксил 2-нитрогидрокси



черновик



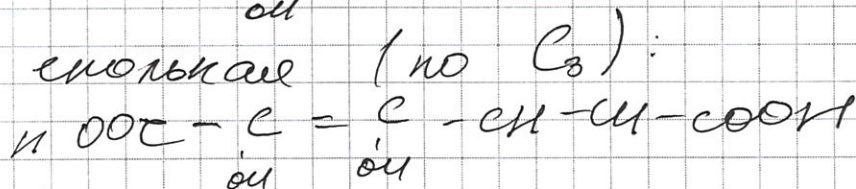
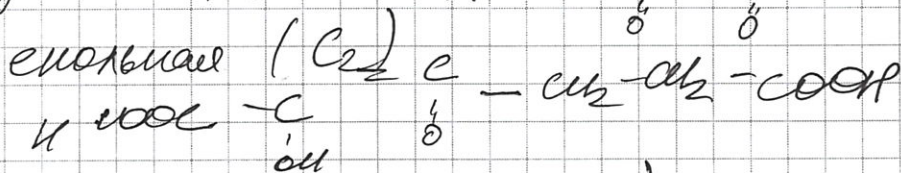
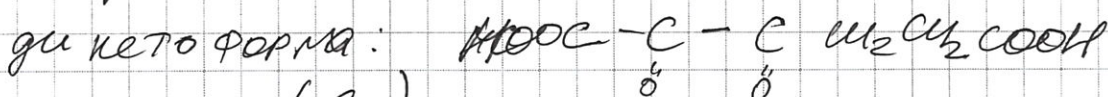
чистовик



ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

Е - 3 гидрокси-5 метил пиридин-4 карбоновая к-та ^{РКР}

3) Г - 2-3 диоксид адениновой к-та $C_6H_6O_6$
 структура к таушерин т.к. есть соседнее карбонильное г-лы.

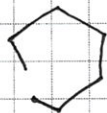


максимальная фуранозная

взгляди молекулу атака гидроксила на кето-группу:

В - 3 этилоксалил сульфидат $C_{14}H_{26}O_8$

Г - 2-3 диоксид адениновой к-та $C_6H_4O_5$



Е - 3 гидрокси-5 метил пиридин-4 карбоновая
 пятиз членовая к-та $C_6H_7NO_3$



черновик



чистовик

(поставьте галочку в нужном поле)

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

3) $A \rightleftharpoons B$ элементарная реакция

$T_1 = 20^\circ C = 293 K$

$P_1 = 1 \text{ атм}$

$V_1 = 0,005 \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$

$T_2 = 313 K$

$P_2 = 2 \text{ атм}$

Степень превращения = 0,2

$\gamma = 3,153 \quad R = 0,083 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К}$

~~C_{B_2} - ?~~

Решение:

т.к. $A \rightleftharpoons B$ элементарная: $V = k[A]$ в м.м.вр

$V_{0,1} = k_1 [A_{0,1}] \Rightarrow k_1 = \frac{V_{0,1}}{[A_{0,1}]}$

Подставим $[A_{0,1}]$: $PV = nRT$

$[A_{0,1}] = \frac{P_1}{RT_1} = \frac{1}{0,082 \cdot 293} \approx 0,416 \text{ моль/л} \quad 28.$

$k_1 = \frac{0,005}{0,416} \approx 0,1202 \text{ мин}^{-1} \quad 28.$

При T_2 : по правилу Вант-Гоффа: $28.$

$k_2 = k_1 R \frac{T_2 - T_1}{T_0} = 0,1202 \cdot 313 \frac{10}{10} = 0,1202 \cdot 10 = 1,202 \text{ мин}^{-1} \quad 48.$

$\frac{1}{\text{К} \cdot \text{м}(\text{л} \cdot \text{атм})}$

$[A_0]$ - нач. конц
 $[A_2]$ - тек. конц

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

Когда: $A_1 [A_2] \cdot [1 - A] = 0,8 \cdot [A_0]$ 25.

$$\frac{1}{K_2} \ln \frac{[A_0]}{[0,8 A_0]} = \frac{1}{K_2} \ln 1,25 = \frac{1}{1,202 \cdot 0,2221} \approx 0,1856 \text{ мин}$$

(Р-е 1-го порядка)

Переведем в сек: $t \approx 0,1856 \cdot 60 \approx 11,1 \text{ с}$ 25.

Ответ: ~~11,1 с~~ 11,1 с

(4) Дано: $Zn(NH_3)_2Cl_2$ 25.

$m(\text{комплекса}) = 25,5 \text{ г}$
 $K_{р-р} = 1 \text{ л}$
 $C_{р-р} = 0,12 \text{ моль/л}$
 $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$
 $t = 230^\circ \text{C}$

Р-р-а: $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$ 25.
 $M(\text{гидрокарбонат}) = 170 \text{ г/моль}$
 $n(\text{комплекса}) = \frac{25,5}{170} = 0,15 \text{ моль}$

Уе: $[Zn(NH_3)_2Cl_2] \xrightarrow{t} 2NH_3 \uparrow + ZnCl_2$
 $\Rightarrow n(NH_3) = 0,3 \text{ моль}$ (изб) 25.

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
 $n(HCl) = CV = 1 \cdot 0,12 = 0,12 \text{ моль}$ (недост)
 $n(NH_4Cl) = 0,12 \text{ моль} \Rightarrow n_{ост}(NH_3) = 0,3 - 0,12 = 0,18 \text{ моль}$

~~Р-р~~ Р-р буфера: слабое основание и NH_4Cl
 аммонийной буферной Р-р. $K_{р-р} = 1 \text{ л}$

$C_{осн} = 0,18 \text{ моль/л}$ $C_{соли} = 0,12 \text{ М}$ 48.

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_{осн}}{C_{осн}}$$

$$[OH^-] = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,13}{0,12} =$$

$$p[OH^-] = -\lg [OH^-] = 5 - \lg 2,625 = 5,0,413 \approx 4,581$$

$$p[H^+] = 14 - p[OH^-] = 14 - 4,581 = 9,419 \approx 9,42$$

Гибридизация
 Центральным атом = Zn²⁺
 $Zn^{2+} [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^0$
 Тип: коор. число = 4 (2 лиганда NH₃ и 2 лиганда)
 3d подуровень заполнен (10e) - внутренние орбитали не образуют связи
 По Д.А.М. орбитали внешней оболочки: 1·4s + 3·4p орбитали ⇒ sp³ гибридизация
 тетраэдр d¹⁰ - тетраэдрическое окружение
 Ответ: pH = 9,42; sp³ гибридизация; тетраэдр

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

$\Delta H^{\circ} = 5 \text{ H атом} + 3 \text{ H атом} = -3 E(\text{P-F}) = -919 \text{ Дж}$ 28.
 $315,5 + 238,5) - 3E(\text{P-F}) = -919 = 553,75 - 3E(\text{P-F})$
 $3E(\text{P-F}) = 553,75 + 919 = 1442,75$
 $E(\text{P-F}) = 480,9 \text{ кДж/моль}$ 38.

3) Найдём $M(\text{комплекса})$.
 $M(\text{N}_2) = 28$
 $M(\text{комплекс}) = 20,714 \cdot 28 = 579,932 \approx 580$
 Me, лиганды PF_3 $[\text{Me}(\text{PF}_3)_n]$
 $M(\text{PF}_3) = 31 + 3 \cdot 19 = 88 \text{ г/моль}$
 $580 = 88 \cdot n + M(\text{Me})$
 Поэбер корр. числа: 4, 5, 6 при $n=4$:
 $A_{\text{r}}(\text{Me}) = 580 - 4 \cdot 88 = 228$
 $n=5$: $M(\text{Me}) = 580 - 5 \cdot 88 = 140$
 $n=6$: $580 - 6 \cdot 88 = 52 \Rightarrow \text{Cr}$ - образует комплекс $[\text{Cr}(\text{PF}_3)_6]$, аналог карбонил хрома $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
 $\text{Me} - \text{Cr}$ 28.
 Комплекс $[\text{Cr}(\text{PF}_3)_6]$ - гексафторид хрома
 где $\text{C.O} = 0 \Rightarrow$ один лиганд / замещаемое место
 м. след мст \Rightarrow всех лигандов

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

5) PF_3

Дано: 1) $\Delta_f H^\circ [PF_3] = -919 \text{ кДж/моль}$

2) $PF_4(g) \rightarrow PF_4(l) = 55 \text{ кДж}$ сублимация

3) $E_{PF_4(P-F)} = 201 \text{ кДж/моль}$

4) $E_{F_2(F-F)} = 159 \text{ кДж/моль}$ $D_{N_2} = 10,7/4$

Решение:

$PF_4 - \text{гв}$, $F_2 - \text{гв}$, $PF_3 - \text{гв}$. (Все н.у.)

~~ТХУ:~~

ТХУ: $\frac{1}{4} PF_{4(гв)} + \frac{3}{2} F_2 \rightarrow PF_3$ *

$PF_3(g) \Delta_f H^\circ = -919 \text{ кДж/моль}$, по 3-й крессе

Антальпия: $\Delta_f H^\circ = \text{сумма образования} - \text{связи}$

$PF_4(гв) \rightarrow PF_4$ сублимация. $E = \frac{1}{4} \cdot 55 = 13,75$ 28.

PF_4 - тетраэдр, Гсв $\frac{1}{4} \cdot 6 \cdot 201 = 301,5 \text{ кДж}$ 48.

$13,75 + 301,5 = 315,25 \text{ кДж}$

$F_{2(гв)} \rightarrow F_2(l)$ из * $\frac{3}{2} \text{ моль}$

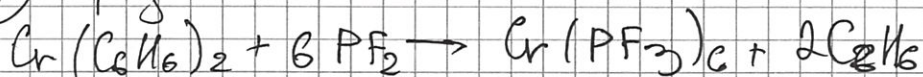
$\frac{3}{2} \cdot 159 = 1,5 \cdot 159 = 238,5 \text{ кДж}$ 28.

3 связи P-F в PF_3 ,

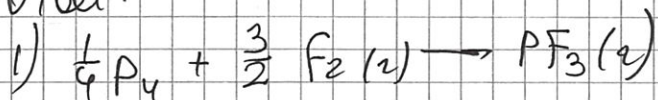
$E_{ср} = -3 \cdot E_{P-F}$

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

5) продолжение



Ответ:



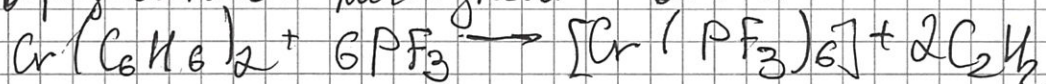
± 30 .

$$f_{\text{PF}_3}^{\text{II}} = -919 \text{ кДж/моль}$$

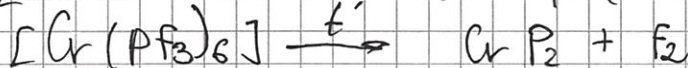
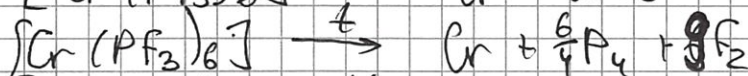
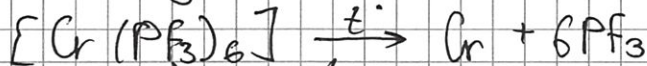
$$E(\text{P-F}) \approx 491 \text{ кДж/моль}$$

3. Металл- хром Cr
Комплексе $[\text{Cr}(\text{PF}_3)_6]$

образование: магнетит обимет:



разложение:



черновик



чистовик

(поставьте галочку в нужном поле)

Страница № 14 из 14 стр.

(нумеруются только чистовики)