

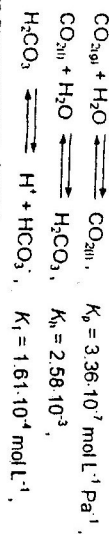
ПОДБОРНО КОНТРОЛНО '2002

(за определене отбора на България за XXXIV МОХ)

Задача 1 Чистата дъждовна вода има слабо кисел характер ($\text{pH} < 7$). Причина за това е разтворения в нея атмосферен въглероден диоксид. Киселинни дъждове се наричат тези, чието pH е по-ниско от това на чиста дъждовната вода.

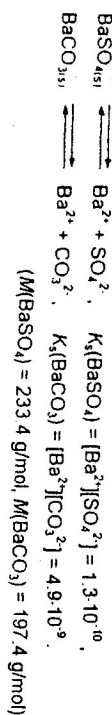
Изчислете pH на чиста дъждовна вода, като имате предвид:

- че обемната част на CO_2 в незамърсен атмосферен въздух е 0.033 % (об.),
- нормалното атмосферно налягане е 101325 Pa
- и равновесиите



(по-нататъшната дисоциация на HCO_3^- е много малка и може да се пренебрегне).

Задача 2 Утайка от BaSO_4 е запята с 15 mL 0.5 M разтвор на K_2CO_3 . Колко милиграма BaSO_4 ще се превърнат в BaCO_3 ?



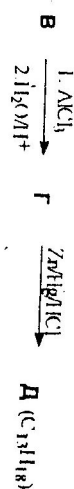
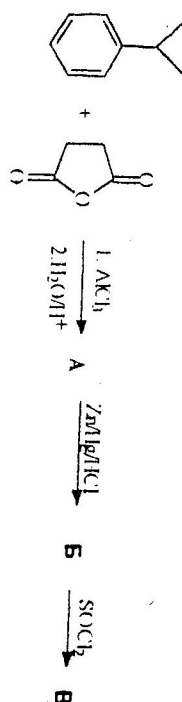
Задача 3 Съединенията **A**, **B** и **V** имат молекулна формула C_6H_{10} . И трите съединения бързо обезцветяват разтвор на бром в тетрапорометан. При взаимодействието на съединенията **A** или **B** с излишък от водород в присъствие на катализатор платина се получава *n*-хексан. В същите условия **V** взаимодейства само с един еквивалент водород като се образува продукт с молекулна формула C_6H_{12} .

Когато **A** се окисли с горещ алкален разтвор на калиев перманганат и полученият разтвор се подкисли, единственият органичен продукт, който се получава е пентанова киселина. При окислението на **B** в същите условия се получава само пропанова киселина. Окислението на **V** в описаните условия води до получаването единствено на хександиова киселина.

- а) Определете структурата на **A**, **B** и **V**, като обосновате отговора си. Наименувайте и трите съединения.

- б) Изразете взаимодействията на **A**, **B** и **V** с бромоводород, с разтвор на бром в тетрапорометан и хидратацията им. Наименувайте получените продукти. Какъв продукт се получава при взаимодействието на **V** с водород в присъствие на катализатор платина? Определете вида на противицните химични реакции.

Задача 4 Дадена е следната схема:



- а) Определете структурите на съединенията **A** – **Д** и ги наименувайте.
- б) Напишете механизма, по който **B** се превръща в **Г** и обяснете ролята на алуминиевия трихлорид.

Примерно решение на задачите от Подборното конгресно събрание

Задача 1

От израза за K_1 следва: $[H^+] = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-] K_1}$, а от дисоциацията на H_2CO_3 – $[HCO_3^-] = [H^+]$

или $[H^+] = K_1 [H_2CO_3] \quad (*)$

От израза за K_2 следва: $[H_2CO_3] = K_2 [CO_3^{2-}]$

От израза за K_2 следва: $[CO_3^{2-}] = K_2 [H_2CO_3]$

$p(CO_3^{2-}) = 101325 \text{ Pa} \cdot 0.033 \cdot 10^{-2} = 33.44 \text{ Pa}$

След заместване в израза (*), се получава:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2 K_3 p(CO_3^{2-})} = \sqrt{1.6 \cdot 10^{-4} \cdot 2.58 \cdot 10^{-3} \cdot 33.44} = 2.16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$pH = -\lg([H^+]) = 5.67$$

Задача 2

При добавяне на K_2CO_3 към утайката от $BaSO_4$ протича реакция и се установява равновесие:



$$K = \frac{[SO_4^{2-}]}{[CO_3^{2-}]} \times \frac{[Ba^{2+}]}{[Ba^{2+}]} = \frac{K_{sp}(BaSO_4)}{K_{sp}(BaCO_3)} = 2.65 \cdot 10^{-2}$$

$$[SO_4^{2-}] + [CO_3^{2-}] = 0.5 \text{ M}$$

$$K = \frac{[SO_4^{2-}]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[SO_4^{2-}]}{0.5 - [SO_4^{2-}]} = 2.65 \cdot 10^{-2} \quad [SO_4^{2-}] = 1.29 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$m(BaSO_4) = [SO_4^{2-}] \cdot M(BaSO_4) \cdot V = 0.0129 \text{ mmol/L} \cdot 233.4 \text{ g/mol} \cdot 15 \text{ mL} = 45.16 \approx 45 \text{ mg}$$

Задача 3

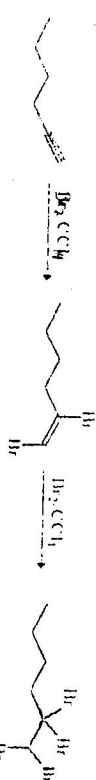
а) Структури на А, Б и В:

- Циол А, Б и В безазотистият разтвор на бром в CCl_4 , те съдържат **стопица** презка
- Тъй като А и Б взаимодействат с излишек от водород в присъствието на катализатор платина, те съдържат повече от една π-връзка
- След като при редукцията ни се получава n-хексан, то А и Б съдържат презка въглеводородна верига
- От окислението на А с горещ алкален разтвор на $KMnO_4$ следва, че А съдържа крайна тройна връзка, следователно А е 1-хексин. (При окисляването на А се получава още въглероден диоксид и вода.)
- При окислението на Б се получава единствено пропанова карбоксилна киселина, в следствие на взаимодействието, ако Б е 3-хексин.

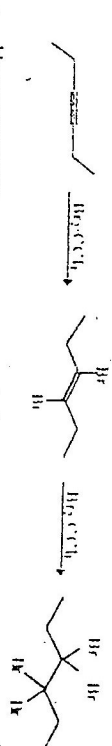
- В взаимодействия с един еквивалент водород Следователно, В съдържа само една π-връзка. При окислителното му разпадане се получава единствено хександинова киселина. От това следва, че В е циклично съединение. Цикличен въглеводород, който съдържа шест въглеродни атома, само една π-връзка и отговаря на молекулната формула C_6H_{10} е циклохексенът

б) Взаимодействия с бром/ CCl_4 :

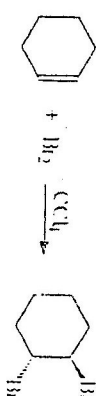
- На 1-хексин – получават се 1,2-дибромо-1-хексин и 1,1,2,2-тетрабромохексан:



- На 3-хексин – получават се транс-3,4-дибромо-3-хексин и 3,3,4,4-тетрабромохексан:



- На циклохексена – получава се транс-1,2-дибромочиклохексан

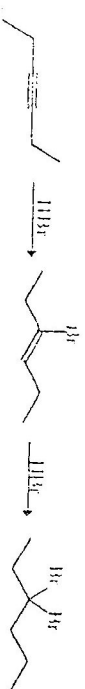


Взаимодействия с бромоводород

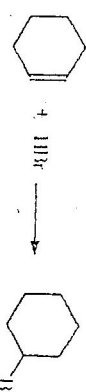
- От 1-хексин се получават съответно 2-бромо-1-хексин и 2,2-дибромохексан



- От 3-хексин се получават съответно 3-бромо-3-хексин и 3,3-дибромохексан



- От циклохексен се получава бромочиклохексан



Хидратация. Хидратацията на алкините се извършва в присъствие на **живачен сулфат** като катализатор, в серникова среда

- От 1-хексин се получава 2-хексанон.



- От 3-хексин се получава 3-хексанон.



- Хиралитата на пропансвръз се използва в пропансвръз за получаване на хирален продукт.

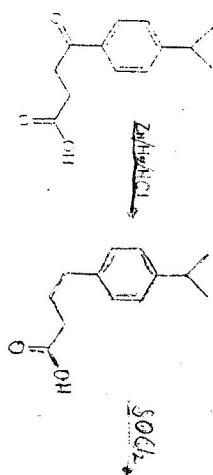
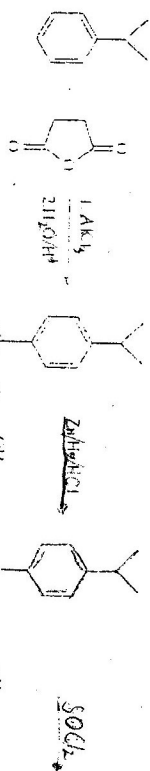


При редуцирането на триоксиди с водород в присъствието на катализатори, се получава триоксиди.

Всички реакции са реакции на пропансвръз.

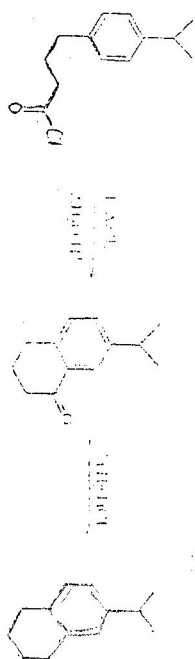
Задача 4

а) Структура на съединенията:



А

Б



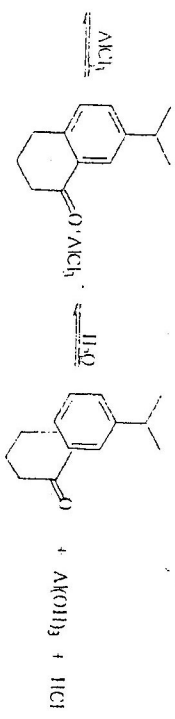
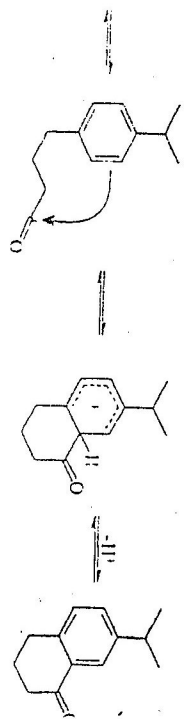
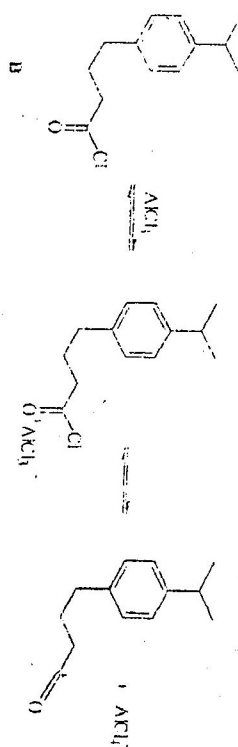
В

Г

Д

- А - 4-(4-изопропилфенил)-4-оксобутанова киселина;
- Б - 4-(4-изопропилфенил)бутанова киселина;
- В - 4-(4-изопропилфенил)бутанол хлорид;
- Г - 7-изопропил-3,4-дихидро-2Н-нафтаген-1-он;
- Д - 6-изопропил-1,2,3,4-тетрахидронафтаген.

Механизъмът, по който В се превръща в Г е следният:



Г

Акумилният трихлорид е Лунсова киселина и образува комплекс с киселиния хлорид, от който се получава силно реактивоспособният ацилпиев катион.