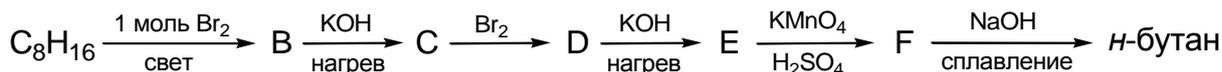
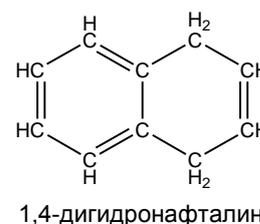


ЗАДАНИЯ

- Приведите примеры реакций между двумя кислотами при условии, что: а) обе кислоты – неорганические, б) одна кислота органическая, другая – неорганическая. Решите аналогичную задачу для двух оснований. Для каждого случая напишите не более двух уравнений реакций.
- Расшифруйте цепочку превращений (напишите структурные формулы веществ), если известно, что вещество **F** является единственным органическим продуктом реакции окисления **E**:



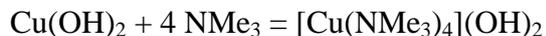
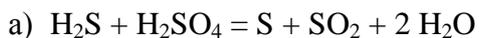
- В водный раствор неорганического вещества добавили избыток соляной кислоты. При этом наблюдалось выпадение осадка и выделение газа. Осадок был отфильтрован и фильтрат упарен досуха. Сухой остаток содержал только KCl. Какое вещество могло находиться в исходном растворе? Напишите уравнение его реакции с соляной кислотой.
- Хорошо известно, что, из-за эффекта сопряжения, при полном гидрировании бензола выделяется значительно меньше энергии, чем при гидрировании трех изолированных двойных связей, например, трех молекул циклогексена. Определите эту разницу, если известно, что при сгорании 1 моль водорода, циклогексана, циклогексена и бензола выделяется, соответственно, 286, 3930, 3752 и 3276 кДж тепла. Используя эти же данные, приблизительно оцените теплоту сгорания 1,4-дигидронафталина.



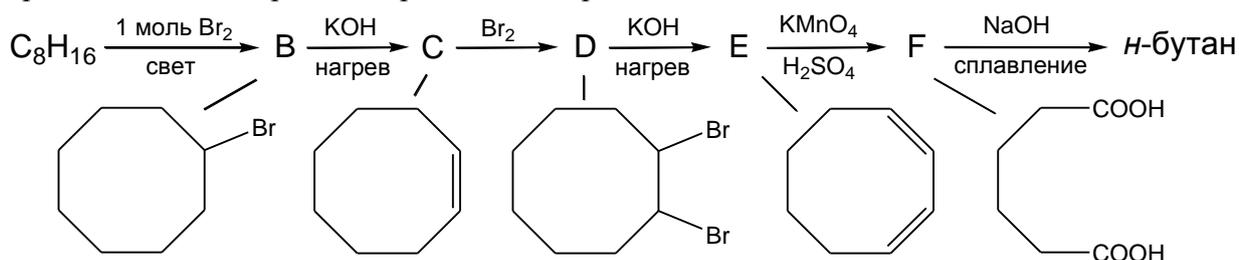
- Некоторое вещество массой 15,2 г сожгли в избытке кислорода. Образовались только газообразные продукты. Эту смесь газов разделили на две равные части. Первую часть пропустили через избыток водного раствора NaOH, а вторую через аналогичный раствор с добавлением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. К полученным растворам прибавляли нитрат бария до прекращения выпадения белого осадка. Масса осадка, выпавшего из второго раствора, оказалась больше на 3,2 г. Какое вещество было сожжено? Ответ подтвердите уравнениями реакций и расчетами.
- Лимонная кислота (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота) – играет большую роль в энергетическом цикле живых организмов. При осторожном нагревании лимонная кислота переходит в цитраконовую кислоту, которая имеет молекулярную формулу C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Цитраконовая кислота при перегонке легко образует цитраконовый ангидрид, а при нагревании с раствором NaOH и последующем подкислении переходит в изомерную мезаконовую кислоту. Мезаконовая кислота при перегонке или нагревании ангидрид не образует. Известно также, что при *неселективной* реакции с HBr и цитраконовая, и мезаконовая кислоты образуют 6 изомерных оптически-активных монобромпроизводных. Изобразите структурные формулы упомянутых в задаче веществ.

## РЕКОМЕНДАЦИИ К РЕШЕНИЮ

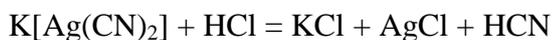
1. Наиболее простые реакции между двумя кислотами – окислительно-восстановительные, а между двумя основаниями – комплексообразования. Например:



2. Все реакции, используемые в цепочке, очень простые, но для решения задачи необходимо предположить декарбоксилирование дикарбоновой кислоты.



3. Как и в первой задаче, самое простое решение – окислительно-восстановительная реакция. Поскольку необходимо образование двух компонентов (осадок и газ) можно предположить, что это реакция диспропорционирования нестабильного соединения, образующегося при добавлении соляной кислоты. Например:



4. Для определения разницы в энергии гидрирования бензола и трех молекул циклогексена достаточно применить закон Гесса. Поскольку все описанные вещества при сжигании образуют одни и те же продукты ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), можно использовать данные теплоты сгорания как теплоты образования веществ. Тогда

$$Q_{\text{гидрирования}}(\text{C}_6\text{H}_6) = Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) - 3 Q_{\text{сгор}}(\text{H}_2) - Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$Q_{\text{гидрирования}}(\text{C}_6\text{H}_{10}) = Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) - Q_{\text{сгор}}(\text{H}_2) - Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{10})$$

$$\Delta E = Q_{\text{гидрирования}}(\text{C}_6\text{H}_6) - 3 Q_{\text{гидрирования}}(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 120 \text{ кДж/моль}$$

Для точного расчета теплоты сгорания 1,4-дигидронафталин данных недостаточно, однако нам нужно сделать только ее приблизительную оценку. Для этого можно представить 1,4-дигидронафталин как бензол + циклогексен – 2/6 циклогексана (две  $\text{CH}_2$ -группы).

Тогда:  $Q_{\text{сгор}}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}) \approx Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_6) + Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{10}) - 2/6 \cdot Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 5718 \text{ кДж/моль}$

Принимался приблизительный ответ  $\pm 300 \text{ кДж}$  при правильной общей идее.

5. В школьной таблице растворимости приведены всего четыре нерастворимые соли бария –  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ . Последний никак не может образоваться в опытах, описанных в задаче, поскольку оксиды фосфора не летучи. Наиболее вероятно, что осадок, выпавший в первом растворе, это  $\text{BaSO}_3$  или смесь  $\text{BaSO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ . Во втором растворе  $\text{SO}_3^{2-}$

ион должен окисляться пероксидом водорода с образованием  $\text{SO}_4^{2-}$  и, после добавления  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , осаждаться в виде  $\text{BaSO}_4$ . Таким образом, разница между массами осадка, выпавшего из первого и второго раствора, приходится на разницу между  $\text{BaSO}_3$  и  $\text{BaSO}_4$ . Исходя из этого, определим количество молей сульфата и сульфита:

$n(\text{BaSO}_4) = [3,2 \text{ г} / (\text{M}(\text{BaSO}_4) - \text{M}(\text{BaSO}_3))] = 0,2$  Поскольку продукты сжигания исходного вещества были разделены надвое, то его количество равно:

$n(\text{вещества}) = n(\text{BaSO}_4) \cdot 2/m = 0,4/m$ , где  $m$  – число атомов серы в исходном веществе.

А молярная масса вещества равна  $\text{M}(\text{вещества}) = 15,2 \cdot m/0,4 = 38 m$

Откуда перебором значений  $m$  находим решение –  $\text{CS}_2$  – сероуглерод.

6. Для начала найдем разницу между брутто-формулами лимонной и цитраконовой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 = \text{CH}_2\text{O}_3$ , т.е.  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, лимонная кислота подверглась дегидратации и декарбоксилированию. Поскольку в результате дегидратации образуется двойная связь, можно предположить что цитраконовая и мезаконовая кислоты являются *цис*- и *транс*-изомерами. Для того чтобы определить, какая из карбоксильных групп лимонной кислоты отщепилась при нагревании, выпишем возможные формулы цитраконовой кислоты и определим, какое количество изомерных оптически-активных монобромпроизводных из них может образоваться.

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2\text{COOH}$  эта кислота не имеет *цис*- и *транс*-изомеров, и следовательно не подходит под условие задачи.

$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  эта кислота образует 3 изомерных монобромпроизводных

$\text{HOOC}-\text{CMe}=\text{CH}-\text{COOH}$  эта кислота образует 6 изомерных монобромпроизводных

Таким образом, цитраконовой кислотой является 1-метилмалеиновая (1,2-дикарбокси-1-метилэтилен).