

**ЗАДАНИЯ**

1. Образец сплава цинка с алюминием массой 10,0 г растворили в избытке соляной кислоты. При этом выделилось 7,03 л газа (приведено к н.у.). Определите массовые доли металлов в сплаве. Какое количество газа выделится при растворении того же сплава в горячем растворе концентрированной щелочи?
2. При бромировании некоторого ароматического соединения в присутствии катализатора  $AlBr_3$  в темноте образуется только одно монобромпроизводное, причем из 1,00 г исходного соединения можно получить 1,57 г этого монобромпроизводного. Определите строение описанных органических веществ, если известно, что выход продукта реакции составляет 90 %.
3. Навеску 3,07 г соединения **Д** растворили в избытке водного раствора  $NaOH$ . Полученный раствор нейтрализовали азотной кислотой до  $pH = 7$  и добавили избыток нитрата кальция. Выпавший белый осадок отфильтровали, высушили и взвесили – его масса составила 3,1 г. К оставшемуся раствору добавили избыток нитрата серебра, что вызвало выпадение еще 8,6 г белого осадка. Определите вещество **Д** и напишите уравнения всех реакций упомянутых в задаче. Какие вещества могут образовываться при реакции **Д** с аммиаком?
4. Вещество **К** является летучей жидкостью с плотностью паров по водороду 42. При обработке **К** разбавленным раствором  $NaOH$  и при последующем подкислении образуется неустойчивая кислота **Л**, которая далее легко декарбоксилируется давая ацетон. Определите вещества **К** и **Л**. Как можно получить вещество **К** в промышленности и лаборатории? Приведите реакции вещества **К** с: а) аммиаком (молярная масса продукта равна 10 г/моль) б) бензолом в присутствии хлорида алюминия (молярная масса продукта равна 162 г/моль).
5. Разбираясь на старых полках в лаборатории, химики обнаружили белое кристаллическое вещество. Вещество хорошо растворялось в воде, образуя кислый раствор. При добавлении к раствору 1,00 г этого вещества по каплям раствора  $AgNO_3$  образовалось 2,73 г белого творожистого осадка. При дальнейшем добавлении  $AgNO_3$  наблюдается выпадение черного осадка и выделение газа с плотностью по водороду 14. Определите, какое вещество нашли химики и напишите уравнения его реакций с  $AgNO_3$ .
6. Органическое вещество **А** при слабом нагревании в концентрированной фосфорной кислоте разлагается, образуя смесь газов с плотностью по водороду 25, причем в растворе не остается органических веществ. Если образовавшуюся смесь газов пропустить через бромную воду, то ее объем уменьшается вдвое, а при последующем пропускании через раствор щелочи ее остаток поглощается полностью. Определите вещество **А**, если известно, что атомы водорода в нем неразличимы. Напишите уравнения упомянутых реакций. Предложите способ получения вещества **А**. Для каких целей вещество **А** широко используется в органическом синтезе? Приведите пример.

## ОТВЕТЫ

"...I didn't say it would be easy. I just said it would be the truth..."  
Morpheus, *The Matrix*

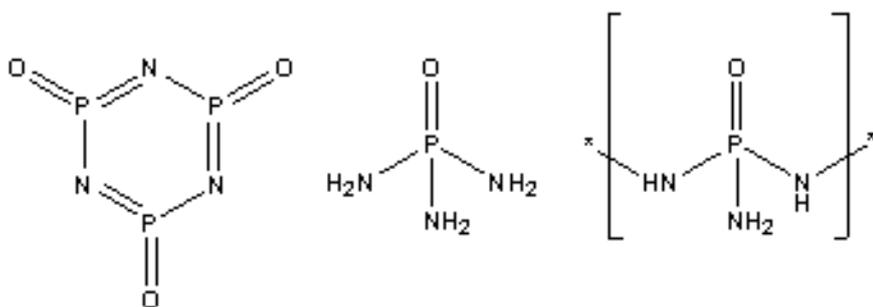
1.  $\omega(\text{Zn}) = 60 \%$

$\omega(\text{Al}) = 40 \%$  (колебания в пределах 2% принимаются за правильный ответ)

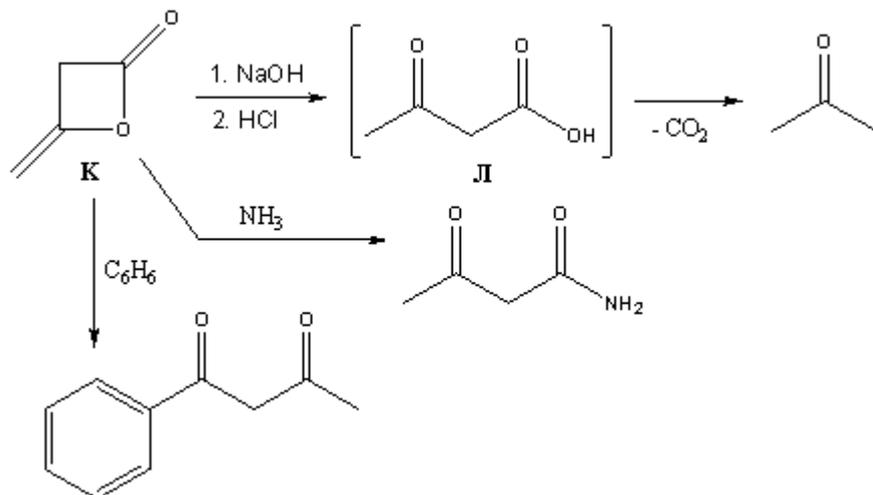
При растворении в щелочи выделится 14,06 л (0,626 моль) газа.

2. Ароматическое соединение – *n*-ксилол (молярная масса = 106),  
продукт бромирования – 1-бром-2,5-диметилбензол (молярная масса = 185).

3. Вещество Д –  $\text{POCl}_3$  (молярная масса = 153,5) Продукты реакции Д с аммиаком могут быть такие:

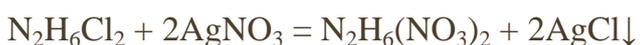


4.



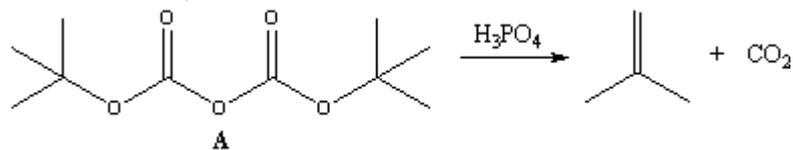
5. Обнаруженное вещество – дигидрохлорид гидразина  $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$  (молярная масса катиона =  $17 \times n$ , где  $n$  – число атомов хлора).

Реакции:

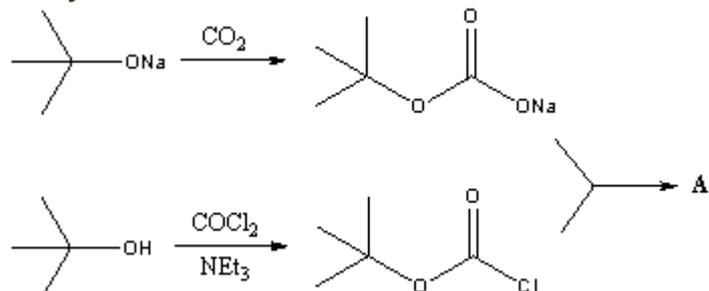




### 6. Реакция



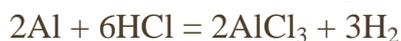
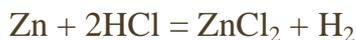
### Получение



A (распространенное сокращение –  $\text{Boc}_2\text{O}$ ) используется в качестве защиты спиртовых групп в органическом синтезе.

## РЕКОМЕНДАЦИИ К РЕШЕНИЮ

1. Запишем уравнения реакции растворения металлов в кислоте:



Пусть  $x$  – массовая доля цинка в сплаве, а  $y$  – массовая доля алюминия. Тогда можно составить систему уравнений:

$$x + y = 1$$

$$10 \cdot x / 65 + (10 \cdot y / 27) \cdot 3/2 = 7,03 / 22,4$$

Решая ее, получаем ответ:  $\omega(\text{Zn}) = 60\%$ ;  $\omega(\text{Al}) = 40\%$

Для того, чтобы определить сколько водорода выделится при растворении 20,0 г этого сплава в щелочи, не обязательно проводить расчет. Поскольку растворение как в кислоте, так и в щелочи является, по сути, восстановлением водорода, то объем выделившегося газа на массу металла не изменится. Следовательно, при растворении 20,0 г выделится вдвое большее количество водорода – 14,06 л.

2. Молярная масса ароматического соединения в результате реакции бромирования изменяется следующим образом:

$$M(\text{монобромпроизводного}) = M(\text{соединения}) + 80(\text{бром}) - 1(\text{замещенный водород})$$

Обозначим молярную массу ароматического соединения за  $x$  и составим уравнение:

$$1,57 \cdot 0,9 / (x + 80 - 1) = 1,00 / x$$

Откуда  $x = 106$ .

Среди производных бензола этой молярной массе соответствуют этилбензол, ксилолы и бензальдегид. Из этих веществ только одно монобромпроизводное могут образовывать *para*-

ксилол (вследствие эквивалентности всех положений) и бензальдегид (вследствие преимущественного замещения в *мета*-положения). Однако, значительная часть бензальдегида окисляется при бромировании в указанных условиях, а также образуются (в меньших количествах) *орто*- и *пара*-бромзамещенные продукты. Поэтому максимальный балл в этой задаче ставился за ответ *пара*-ксилол.

3. Осадок, выпавший при добавлении нитрата серебра, вероятно, AgCl. Представим вещество Д формулой ACl<sub>x</sub>. Тогда молярная масса А равна:

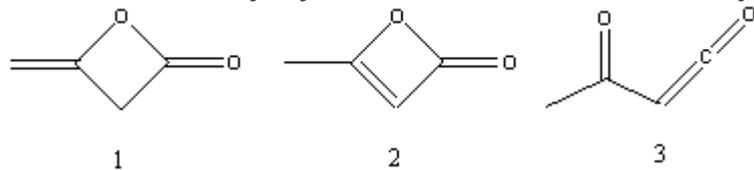
$$M(A) = 3,07 / (8,61/x * 143,5) - 35,5 * x = x * (3,07 / (8,61/143,4) - 35,5)$$

где 143,5 - молярная масса AgCl. Отсюда находим А = 47 и x = 3 (при других x получаются нецелочисленные значения А).

Осадок, выпавший при добавлении нитрата кальция, может быть фторидом, карбонатом или фосфатом (сульфат кальция выпадает только при нагревании раствора). Таким образом, А должно содержать С, F или P. Разумный ответ получается только в последнем варианте, когда А = PO. Таким образом Д = POCl<sub>3</sub>.

При реакции Д с аммиаком наиболее вероятно замещение атомов хлора (кислород более прочно связан с фосфором).

4. Кислота, которая при декарбоксилировании образует ацетон - CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>COOH (ацетоуксусная кислота). Она имеет молярную массу 102 г/моль, что отличается от молярной массы вещества К (42\*2=84) на 18 г/моль, то есть на молекулу воды. Отщепляя молекулу воды от ацетоуксусной кислоты, можно получить следующие структурные формулы:



Формулы 1 и 2 по сути могут являться таутомерами. Формула 3 является менее предпочтительной, поскольку содержит нестабильный алленовый фрагмент. Верная структура вещества К, определить которую можно, опираясь в основном на знания, формула 1 – дикетен. Получают дикетен димеризацией кетена CH<sub>2</sub>=C=O, а его в свою очередь – отщеплением HCl от хлорангидрида уксусной кислоты CH<sub>3</sub>COCl под действием третичных аминов (в лаборатории) или пиролизом самой уксусной кислоты (в промышленности). Основным направлением реакций дикетена является нуклеофильная атака по карбонильной группе. Реакции с аммиаком и бензолом протекают именно по такому механизму, что и объясняет строение продуктов (см. ответы).

5. Белый творожистый осадок, образовавшийся после прибавления нитрата серебра – это AgCl. По формуле, аналогичной той, что приведена в решении задачи 3, находим молярную массу катиона А исследуемого вещества:

$$M(A) = x * (1,00 / (2,73/143,4) - 35,5), M(A) = 17 * x$$

Прибавлением избытка AgNO<sub>3</sub> к раствору, очевидно, происходит окисление (выпадает осадок серебра), который имеет молярную массу 28 =(14\*2).

Это может быть CO, N<sub>2</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Сопоставляя с молярной массой катиона, находим подходящее решение для исследуемого вещества – N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> - дигидрохлорид гидразина. Катион имеет молярную массу 34 = (17\*2), а при окислении образует азот.

6. Смесь газов, образующаяся при разложении **A**, имеет молярную массу 25\*2=50 г/моль, причем один из газов, вероятно, является алкеном или алкином (поглощается бромной водой), а второй - CO<sub>2</sub> (поглощается щелочью). Зная, что соотношение газов в смеси 1:1 (объем уменьшается вдвое при пропускании через бромную воду), найдем молярную массу первого газа: M(газа) = 50\*2 – 44 = 56, что соответствует молярной массе бутена. Учитывая то, что в исходном соединении все атомы водорода должны быть эквивалентны, разумно предположить, что в ней содержатся *tert*-бутильные заместители, а газ, соответственно, является изобутиленом. Он, в свою очередь, может образовываться при дегидратации *tert*-бутилового спирта. Комбинацией фрагментов CO<sub>2</sub> и (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO- получаем формулу вещества **A** - Boc<sub>2</sub>O:

