

## ЗАДАНИЯ

1. На титрование 1,00 г органической кислоты потребовалось 22,2 мл одномолярного раствора NaOH. Определите формулу этой кислоты и напишите уравнение ее реакции с  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .
2. Зубная эмаль на 75 % состоит из основного фосфата кальция. Приведите брутто-формулу этого соединения, если известно, что его молярная масса равна 502 г/моль. Напишите уравнение реакции основного фосфата кальция с фторидом натрия (важный компонент зубной пасты) в кислой среде. В чем заключается защитное действие фторида натрия на зубную эмаль?
3. 120 лет назад русский химик А. П. Дианов обнаружил, что при взаимодействии фенола с ацетоном в присутствии соляной кислоты образуется новое соединение 2,2-ди(4-гидрокси...)пан состава  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Это соединение взаимодействует с NaOH, давая соль  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}_2$ , реакция которой с фосгеном  $\text{COCl}_2$  позволяет получить *полик...т* с простейшей формулой  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . На сегодняшний день *полик...т* широко используется для производства пластиковых бутылок, DVD дисков и многих других продуктов. Расшифруйте формулы и названия указанных соединений. Напишите реакцию разложения *полик...та* в концентрированной соляной кислоте.
4. Одномолярный раствор вещества X постепенно превращается в вещества Y и Z по следующим уравнениям реакций:  
 $\text{X} \rightarrow \text{Y} \quad (1)$   
 $\text{Y} \rightarrow \text{Z} \quad (2)$   
Приведите графики зависимости концентрации веществ X, Y и Z от времени. Примите, что скорость образования продукта в каждой реакции прямо пропорциональна концентрации реагента и коэффициенты пропорциональности одинаковы для обеих реакций (т.е. кинетическое уравнение каждой реакции имеет первый порядок и константы скорости реакций равны).
5.  $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \dots \rightarrow \dots \rightarrow \dots \rightarrow \dots \rightarrow \text{C}_8\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{10}$   
расшифруйте цепочку превращений, расставив приведенные ниже реагенты в правильном порядке: (a)  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ,  $\text{O}_2$ ; (b) KOH, нагревание; (c)  $\text{H}_2$ , Ni-катализатор; (d)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ; (e)  $\text{Br}_2$ ; (f)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревание. Приведите структурные формулы всех органических продуктов.
6. При взаимодействии двух простых веществ, твердого и газообразного, образовалось темно-красное соединение А. Соединение А массой 1 г ввели в реакцию с избытком металлического магния, продукты реакции растворили в воде, и полученный раствор обработали избытком  $\text{AgNO}_3$ . Выпавший из раствора окрашенный осадок отфильтровали, высушили и взвесили – его масса оказалась равна 2,33 г. В водном растворе остались только  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и избыток  $\text{AgNO}_3$ . Определите вещество А, напишите уравнение его реакции с пропиленом. Изложите краткие логические рассуждения и расчеты, которые привели вас к ответу.

## РЕКОМЕНДАЦИИ К РЕШЕНИЮ

1. Реакция кислоты с NaOH протекает по уравнению:  $\text{RCOOH} + \text{NaOH} = \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O}$ . Зная, что на 1 моль кислоты приходится 1 моль NaOH, рассчитаем молярную массу кислоты:

$M = 1,00 \text{ г} / 0,0222 \text{ моль} \approx 45 \text{ г/моль}$ . Группа COOH сама имеет молярную массу 45 г/моль и получается, что группа R ничего не весит! Однако выход из такого парадоксального положения есть. Для этого необходимо предположить, что кислота двухосновная.

Тогда молярная масса кислоты:  $M = 1,00 \text{ г} / (0,0222 \text{ моль} / 2) \approx 90 \text{ г/моль}$ , что соответствует щавелевой кислоте HOOC-COOH или  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Она может реагировать с  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  по кислотнo-обменному и окислительно-восстановительному типу.

В первом случае:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Ag}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Во втором случае:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Ag}_2\text{CO}_3 = \text{Ag} + 3 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2. Формулу основного фосфата кальция можно найти перебором, однако разумнее упростить себе задачу. Пусть кол-во атомов  $\text{Ca}^{2+} - x$ , остатков  $\text{OH}^- - y$ , а остатков  $\text{PO}_4^{3-} - z$ . Тогда из условия электронейтральности:  $2x - 1y - 3z = 0$ . Кроме того, отметим, что  $z \leq 5$  поскольку иначе будет превышена молярная масса 502 г/моль.

Перебирая  $z$ , находим подходящее решение:  $x = 5, y = 1, z = 3$ , т.е. формула основного фосфата кальция  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ . Он реагирует с NaF, образуя малорастворимый фторид кальция (см. таблицу растворимости), который защищает поверхность зубов. В простой форме:  $2 \text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 + 2 \text{NaF} + 2 \text{HCl} = \text{CaF}_2 + 2 \text{NaCl} + 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Более точно:  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 + \text{NaF} + \text{HCl} = \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

3. Попробуем сравнить состав исходных и конечных веществ в реакции Дианова:

$x \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (фенол) +  $y \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (ацетон) =  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (2,2-ди(4-гидрокси..)пан) + ?

Видно, для того, чтобы получить 15 атомов углерода в продукте необходимо взять две молекулы фенола ( $x = 2$ ) и одну молекулу ацетона ( $y = 1$ ). Тогда, приводя к равенству количество атомов кислорода и водорода в правой и левой части, получаем:

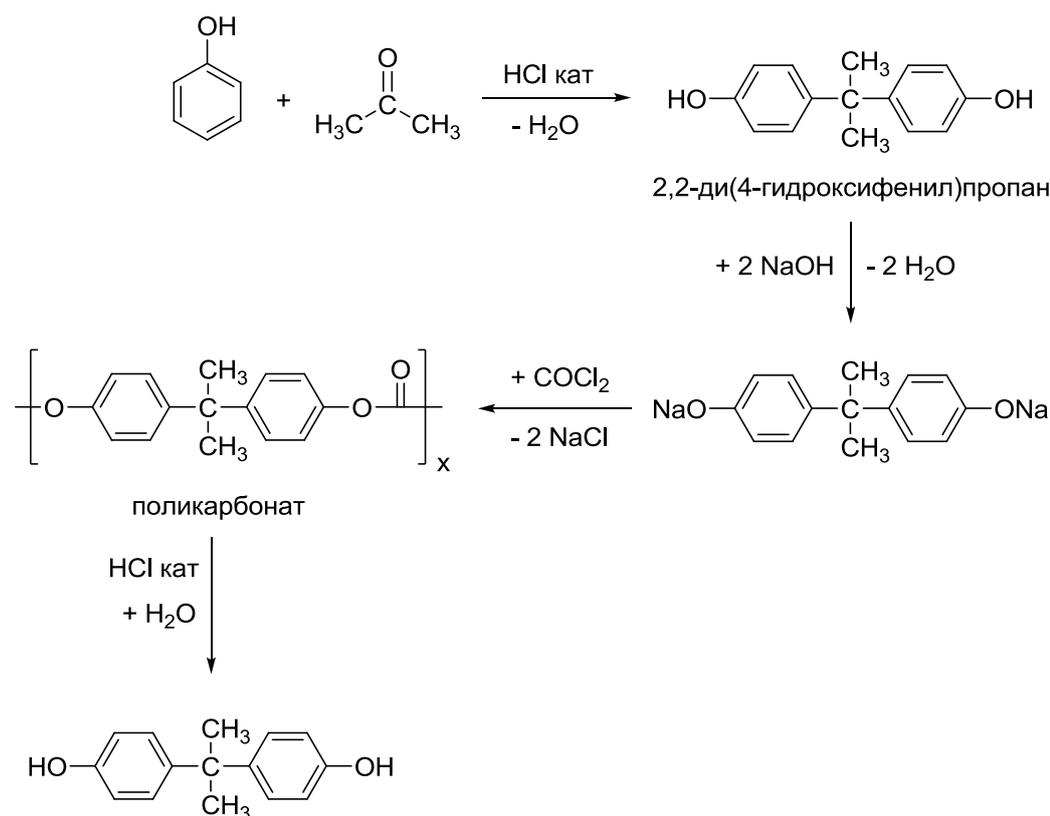
$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 1 \text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Окончание «..пан» в названии 2,2-ди(4-гидрокси..)пан легче всего расшифровать как «пропан», а «4-гидрокси..» - как «4-гидроксифенил», который образовался из фенола.

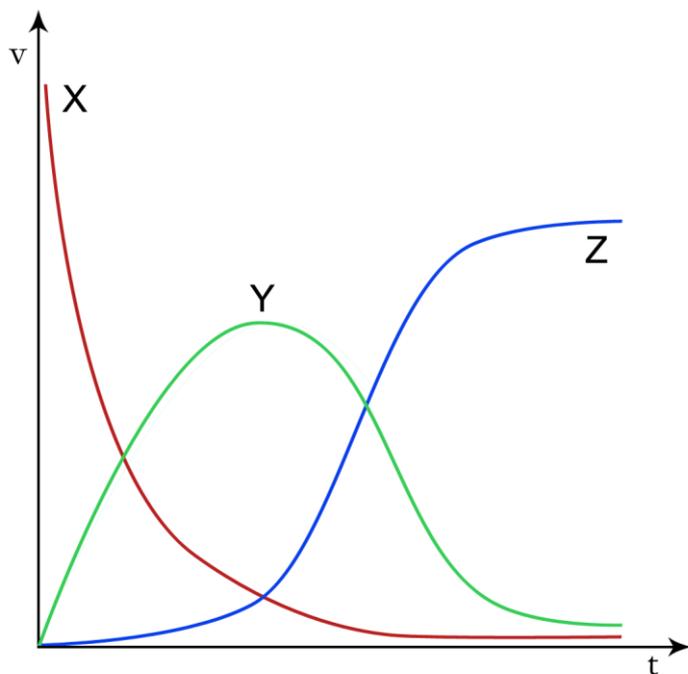
Таким образом, Дианов при взаимодействии фенола с ацетоном получил 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропан (см. схему ниже).

Также как и фенол, это соединение реагирует с NaOH, давая соль  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}_2$ . Дальнейшая реакция такого фенолята с фосгеном  $\text{COCl}_2$  (хлорангидридом угольной кислоты) должна давать сложный эфир угольной кислоты и NaCl. Из названия «полик...т», можно догадаться, что этот эфир имеет полимерное строение, а само название можно расшифровать как «поликарбонат».

При разложении поликарбоната в концентрированной соляной кислоте происходит гидролиз сложного эфира и выделение углекислого газа:

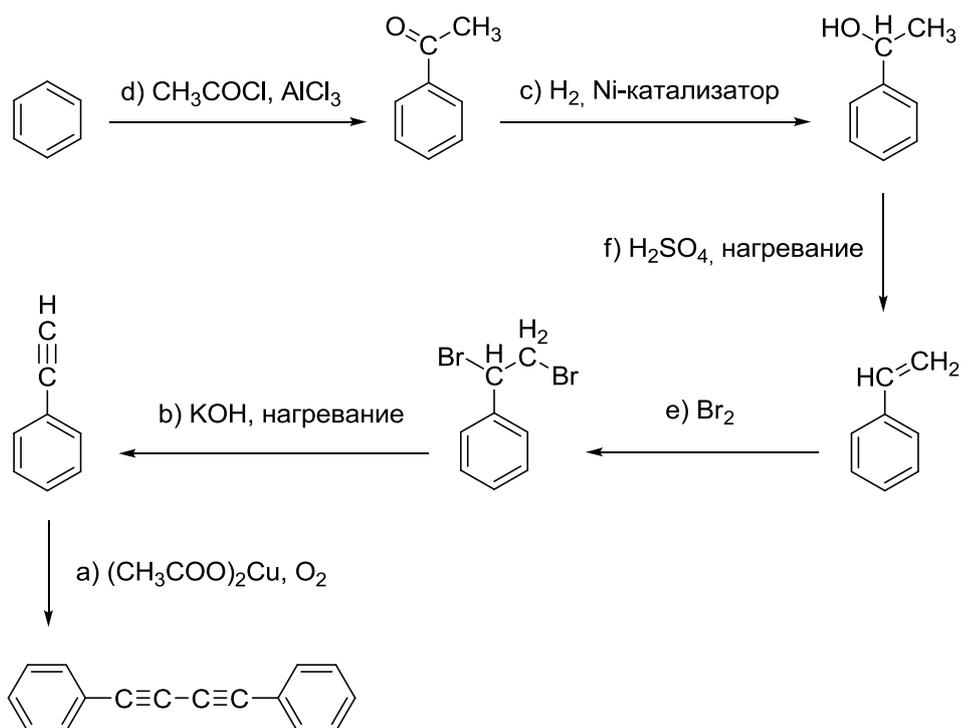


4. При протекании реакции концентрация вещества **X** постоянно уменьшается, поэтому скорость его расходования также будет уменьшаться (по условию скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагента). Таким образом, график концентрации **X** будет представлять гиперболу (см. график ниже). Обратите внимание, что концентрация **X** никогда не достигнет нуля. Одновременно с расходом **X** вещество **Y** будет накапливаться. Однако, через некоторое время скорость образования **Y** из **X** сравняется со скоростью превращения **Y** из **Z** (последняя будет расти с ростом концентрации **Y**). В этом месте концентрация **Y** достигнет максимума и далее начнет убывать также и концентрация **X**. Вещество **Z** не расходуется, поэтому с течением времени будет только накапливаться. Однако, обратите внимание, что при уменьшении **Y** скорость накопления **Z** также начнет уменьшаться и на графике концентрации **Z** возникнет перегиб.



5. Проще всего предположить, что соединение  $C_6H_6$  – это бензол. Как правило, в процессе цепочки превращений бензольное кольцо не разрушается, поэтому предпоследний продукт  $C_8H_6$  – это фенилацетилен. Таким образом, необходимо расставить реагенты так, чтобы получить фенилацетилен из бензола (см. схему ниже).

Последнее превращение в этой цепочке – реакция Глайзера – окислительное сдвигание алкинов.



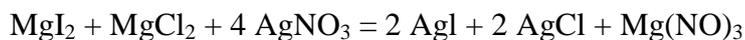
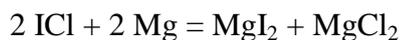
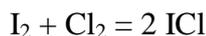
6. Выпавший из раствора окрашенный осадок – это соль серебра или смесь нескольких солей, например, галогенидов серебра. Тогда можно предположить, что вещество **A** – соединение двух галогенов: иода (твердого) и хлора (газообразного). Фтор не подходит, так как  $\text{AgF}$  растворим в воде. Проверим версию, что **A** самое простое из возможных соединений –  $\text{ICl}$ . Кол-во вещества  $\text{ICl}$  равно:  $1,00 \text{ г} / 162 \text{ г/моль} = 0,00617 \text{ моль}$ . Тогда масса осадков равна:

$$\text{AgCl}: 0,00617 \text{ моль} \times 144 \text{ г/моль} = 0,888 \text{ г}$$

$$\text{AgI}: 0,00617 \text{ моль} \times 236 \text{ г/моль} = 1,46 \text{ г}$$

$$\text{суммарно: } 0,888 \text{ г} + 1,46 \text{ г} = 2,35 \text{ г}.$$

Таким образом,  $\text{ICl}$  удовлетворяет условиям задачи. Реакции:



Присоединение  $\text{ICl}$  к пропилену протекает аналогично  $\text{Br}_2$  или  $\text{HBr}$ . При этом, более электроположительный атом иода присоединяется к крайнему атому углерода (аналогично  $\text{HBr}$  и в соответствии с правилом Марковникова):

