

Московская олимпиада школьников по химии
Теоретический тур

11 класс

РЕШЕНИЯ

2011 год

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 Ag_2CO_3 по кислотно-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 Ca^{2+} – x, остатков OH^- – y, а остатков 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:

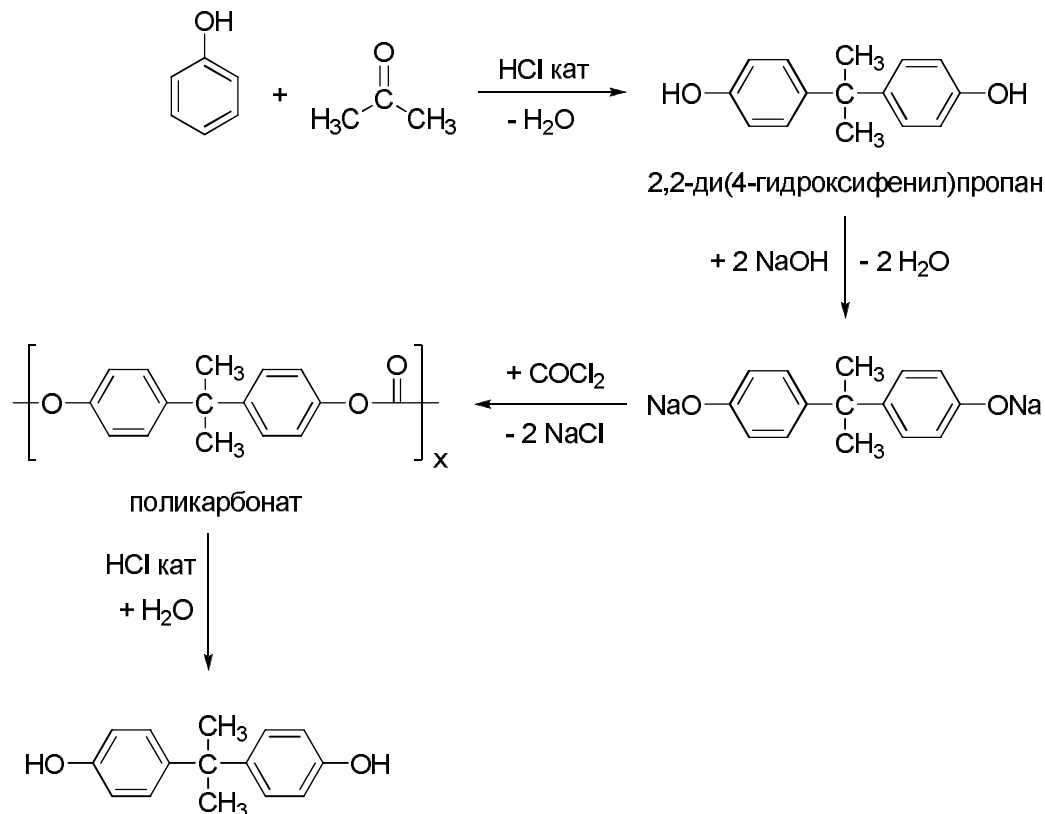
$x \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (фенол) + $y \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ацетон) = $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (2,2-ди(4-гидрокси..)пан) + ?

Видно, что 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:

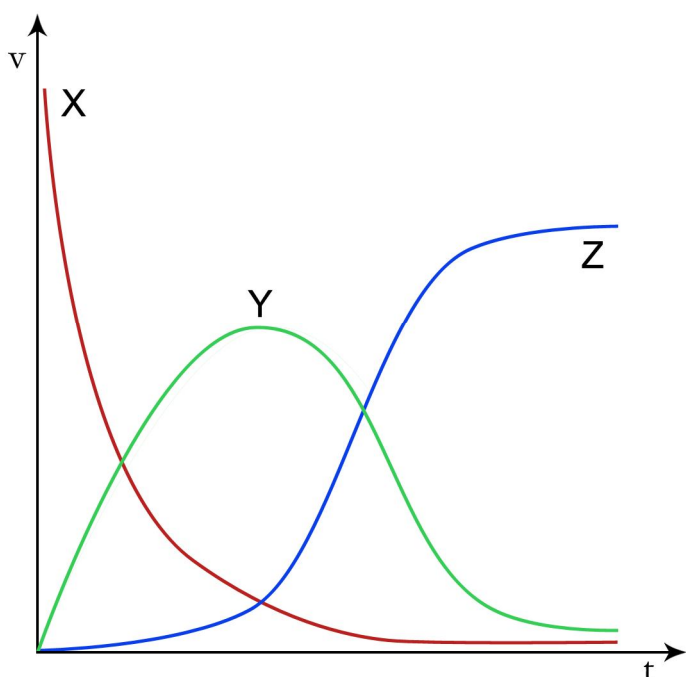
$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH} + 1 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

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 SOCl_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:



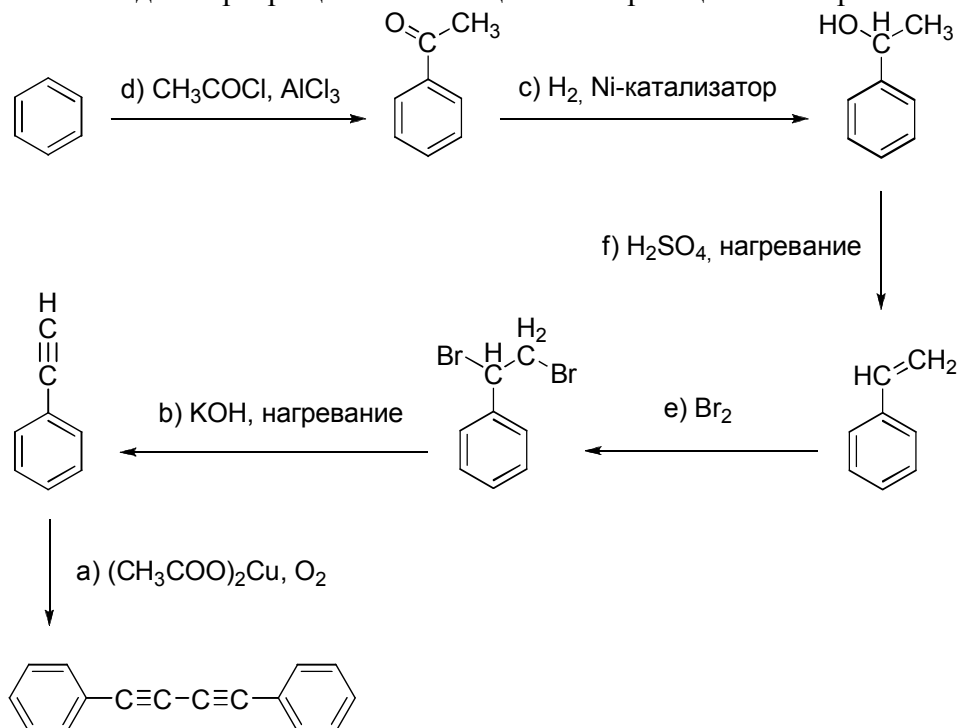
4. При протекании реакции концентрация вещества **X** постоянно уменьшается, поэтому скорость его расходования также будет уменьшаться (по условию скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагента). Таким образом график концентрации **X** будет представлять гиперболу (см. график ниже). Обратите 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

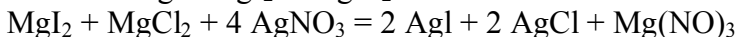
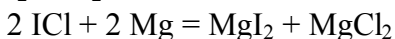
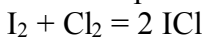
фенилацетилен. Таким образом, необходимо расставить реагенты так, чтобы получить фенилацетилен из бензола (см. схему ниже).

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



7. Выпавший из раствора окрашенный осадок – это соль серебра или смесь нескольких солей, например, галогенидов серебра. Тогда можно предположить, что вещество А – соединение двух галогенов: иода (твердого) и хлора (газообразного). Фтор не подходит, так как AgF растворим в воде. Проверим версию, что А самое простое из возможных соединений – ICl . Кол-во вещества ICl равно: $1,00 \text{ г} / 162 \text{ г/моль} = 0,00617 \text{ моль}$. Тогда масса осадков равна:
 $\text{AgCl}: 0,00617 \text{ моль} * 144 \text{ г/моль} = 0,888 \text{ г}$
 $\text{AgI}: 0,00617 \text{ моль} * 236 \text{ г/моль} = 1,46 \text{ г}$
 суммарно: $0,888 \text{ г} + 1,46 \text{ г} = 2,35 \text{ г}$.

Таким образом, ICl удовлетворяет условиям задачи. Реакции:



Присоединение ICl к пропилену протекает аналогично Br_2 или HBr . При этом, более электроположительный атом иода присоединяется к крайнему атому углерода (аналогично HBr и в соответствии с правилом Марковникова):

