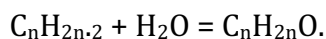
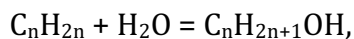


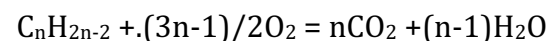
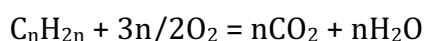
## Решение теоретического тура РХО-1998 для 10 класса

### № 10-1-98респ.

Естественная переменная для этой задачи - число атомов углерода,  $n$ . Как следует из продуктов гидратации, в состав исходной смеси входили алкен  $C_nH_{2n}$  и алкин  $C_nH_{2n-2}$ . причем алкена было в два раза больше:  $\nu(C_nH_{2n}) = 2\nu(C_nH_{2n-2})$ . Запишем уравнения гидратации в молекулярном виде:



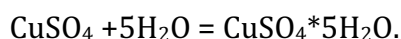
Возьмем два моль алкина. В результате сгорания этой смеси по уравнениям



образуется углекислый газ в количестве  $\nu(CO_2) = 2n+n = 3n$  и вода в количестве  $\nu(H_2O) = 2n + (n-1) = (3n-1)$ . Общая масса продуктов сгорания равна

$$m(\text{прод.}) = m(CO_2) + m(H_2O) = 3n \cdot 44 + (3n-1) \cdot 18 = (186n-18) \text{ г.}$$

Пары воды поглощаются сульфатом меди:

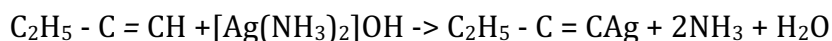


По условию, масса воды 21,21 % от массы исходной смеси:

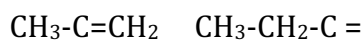
$$(3n-1) \cdot 18 = 0,2121 \cdot (186n-18),$$

откуда  $n=4$ .

Единственный алкин состава  $C_4H_6$ , который дает осадок с  $[Ag(NH_3)_2]OH$ , -бутин-1:



Этот углеводород имеет неразветвленный углеродный скелет, следовательно у алкена - разветвленный скелет. Существует единственный алкен состава  $C_4H_8$  с разветвленным скелетом - 2-метилпропен.



I

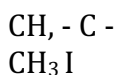
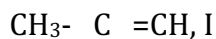
CH<sub>3</sub>

бутин-1

2- метилпропен Уравнения реакции гидратации:

ОН

I



СН<sub>3</sub>

о



I

O

Ответ. 2-метилпропен, бутин-1.

### №10-2-98респ.

Рассчитаем количество (исходное) бромводорода:  $400 - 1,1 \text{ Н}_2 / 100 = 53,28 \text{ (г)}$  или 0,658 моль

Сколько едкого калия израсходовали на нейтрализацию НВг?  $0,658 - 0,058 = 0,6 \text{ (моль)}$   
 $4 \cdot 77 \cdot 1,05 / 100 = 3,23 \text{ г}$  или 0,058 м.

Отсюда можно узнать количество вступившего в реакцию бромводорода:  $0,658 - 0,058 = 0,6$  моль

Узнаем простейшую формулу вещества, полученного при взаимодействии с водным раствором ртути:

Содержание кислорода =  $100 - 62,07 - 210,34 = 27,59 \text{ \%}$

Составляем отношение:  $\text{С}:\text{Н}:\text{О} = 10,34/1 : 27,59/16 : 62,07/12 =$

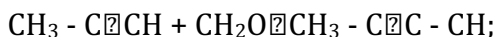
$10,34 : 1,72 : 5,17 = 6 : 1 : 3.$

Простейшая формула  $\text{С}_3\text{Н}_6\text{О}$  - это может быть ацетон (или пропионовый альдегид).

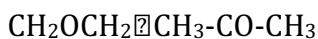
Ацетон может быть получен из пропина или пропадиена



Пропин реагирует с раствором оксида меди (I):



значит, в ацетон превращается аллен;



Количество аллена в смеси  $11,658 = 0,2 \text{ (моль)}$

На 0,2 моль аллена идет 0,4 моль НВг, следовательно, на пропин идет  $(0,6 - 0,4) = 0,2 \text{ моль НВг}$ , т.е. пропина 0,1 моль.

### №10-3-98респ.

Ключевая идея задачи состоит в том, что при гидролизе эфира образуется вещество, реагирующее с аммиачным раствором оксида серебра, то есть альдегид или спирт с тройной связью в конце углеродной цепи. Альдегид образуется при изомеризации непредельных спиртов вида  $\text{HO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ , в которых гидроксильная группа находится при двойной связи. Непредельные спирты такого типа не выделены, поскольку они быстро изомеризуются, однако существуют их простые и сложные эфиры,

применение данного правила еще менее очевидным: можно вывести. Но тогда это будет уже не использование правила, как такого, а основанное на химической логике решение задачи.

3) Решение должно быть логичным и понятным. Для этого следует обозначить за неизвестное искомую величину (или, если это более удобно, другую, близкую к ней) и составить относительно нее математическое уравнение. Для всех величин необходимо использовать принятые обозначения ( $n$ ,  $m$ ,  $M$ ,  $w$  и т.д.) с соответствующими подстрочными индексами, указывающими, к какому веществу (или элементу) данная величина относительно.

Решение (второй вариант).

При смешении растворов произойдет химическая реакция:



(из раствора кислоты)      (из олеума)

Вода вступает в эту реакцию полностью, поскольку получается олеум.

Требуется, получить 10%-ный олеум. Значит, нужно из того, что в конечном растворе  $w_{\text{SO}_3}=0,1$ , т.е. отношение массы оксида серы (VI), содержащегося в растворе, к массе всего раствора равно 0,1:

$$m_{\text{SO}_3}=0,1 \cdot m_{\text{раствора SO}_3} \quad (2)$$

Это ключевое уравнение. Теперь следует выразить входящие в него массы через указанные в условии численные значения и введенную неизвестную величину, за которую в данном случае удобно принять массу 62%-ного раствора серной кислоты (а не его объем).

Масса конечного раствора равна сумме масс исходных растворов (30%-ного олеума и 62%-ной серной кислоты). Масса оксида серы (VI) в конечном растворе будет меньше массы этого вещества в исходном олеуме настолько, сколько оксида серы (VI) прореагирует с водой по реакции 1.

Теперь переведем все это на язык математики: введем обозначения, выразим через них, все необходимые величины составим математическое уравнение.

Для 30 %-ного олеума:

$$m_1=220\text{г}(\text{по условию})(3)$$

$$w_{\text{SO}_3}=w_1=0,3(\text{по условию})(4)$$

$$m_{\text{SO}_3}=m_1 \cdot w_1$$

$$m=0,3 \cdot 220\text{г}=66\text{г}(5)$$

Для 62 %-ной серной кислоты:

$$m_3=x \text{ г}(6)$$

$$w_{\text{SO}_3}=w_1=0,3(\text{по условию})$$

$$W_{H_2O} = 1 - w_{H_2SO_4} = 0,38$$

$$m_{H_2O} = W_{H_2O} * m_3 \quad (8)$$

$$n = m / M \quad (9)$$

$$M_{H_2O} = 1.8 \text{ г/моль}$$

$$\Rightarrow n_{H_2O} = w_{H_2O} * m_3 / M_{H_2O}$$

$$n_{H_2O} = 0,38x / 18 \text{ моль} = (0,0211x) \text{ моль} \quad (10)$$

Для 10%-ного олеума:

$m_4$ -масса конечного раствора

$$m_{SO_3} = m_5$$

### №10-4-98респ.

Пусть простейшая формула углеводорода  $C_xH_y$ . Рассмотрим два случая. Первый случай:  $y$ -четное число. В этом случае нужно найти условие, при котором формула  $C_{mx}H_{my}$  соответствует реальному углеводороду только при каком-то одном значении  $m$ , т.е. условие, при котором формула  $(C_{mx}H_{my})_n$  отвечает реальному углеводороду, если  $n=1$ , и не отвечает, если  $n \neq 1$  ( $m=1, 2, 3, \dots$ ;  $n=1/m, 2/m, 3/m, \dots$ ). Чтобы формула  $(C_{mx}H_{my})_n$  соответствовала некоторому углеводороду при  $n=1$ , должно выполняться условие

$$2mx + 2 \leq my, \text{ или } y \geq 2x + 2/m \quad (1)$$

При  $n \neq 1$  формула  $(C_{mx}H_{my})_n$  не соответствует никакому веществу, если

$$2mnx + 2 < mny, \text{ или } y > 2x + 2/mn \quad n \neq 1 \quad (2)$$

Исследуем систему неравенств (1) и (2).

1)  $m=1, n=2, 3, 4, \dots$

Из системы неравенств (1) и (2) вытекает, что  $2x + 2/n < y \leq 2x + 2$ . При  $n=2$  эта система имеет единственное целочисленное решение:  $y=2x+2$ . При  $n>2$  система имеет два целочисленных решения: а)  $y=2x+1$ ; б)  $y=2x+2$ . Однако решение а) противоречит условию, согласно которому  $y$ -четное число.

2)  $m=2; n=1/2, 3/2, 4/2, 5/2, \dots$

Из системы неравенств (1) и (2) следует, что  $2x + 1/n < y \leq 2x + 1$ . При  $n=1/2$  эта система не имеет решений. При  $n>1/2$  она имеет единственное целочисленное решение:  $y=2x+1$ . Однако это решение противоречит условию о четности  $y$ .

3) При  $m>2$  у системы неравенств (1) и (2) нет целочисленных решений. Таким образом, система неравенств (1) и (2) имеет четное целочисленное решение лишь при  $m=1$ . В этом случае  $y=2x+2$ , и молекулярная формула углеводорода-  $C_xH_{2x+2}$ . Она соответствует общей формуле алканов и совпадает с простейшей формулой.

*Второй случай:*  $y$ -нечетное число. В этом случае, поскольку молекула углеводорода содержит четное число атомов водорода, нужно найти условие, при котором формула  $C_{2mx}H_{2my}$  соответствует реальному углеводороду только при каком-то одном значении  $m$ , т.е. условие, при котором формула  $(C_{2mx}H_{2my})_n$  отвечает реальному углеводороду, если  $n=1$ , и не отвечает, если  $n \neq 1$  ( $m=1, 2, 3, \dots$ ;  $n=1/m, 2/m, 3/m, \dots$ ).

Чтобы формула  $(C_{2m \cdot x}H_{2m \cdot y})_n$  соответствовала некоторому углеводороду при  $n=1$ , должно выполняться условие

$$2 \cdot 2mx + 2 > 2my + 2m, \text{ или } y < 2x + 1/m \quad (3)$$

При  $n \neq 1$  формула  $(C_{2mx}H_{2my})_n$  не соответствует реальному углеводороду, если

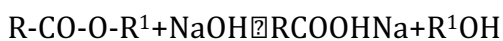
$$2 \cdot 2mnx + 2 < 2mny, \text{ или } y > 2x + 1/mn, n \neq 1 \quad (4)$$

Система неравенств (3) и (4) при  $m=1$  имеет единственное целочисленное решение:  $y=2x+1$ . При  $m>1$  у этой системы нет целочисленных решений. Таким образом, молекулярная формула углеводорода  $C_{2x}H_{4x+2}$ . Она соответствует общей формуле алканов и совпадает с удвоенной простейшей формулой.

Итак, молекулярную формулу углеводорода можно однозначно определить по его простейшей формуле только в случае алканов.

### №10-5-98респ.

Щелочной гидролиз обычных сложных эфиров происходит в соответствии с уравнением:

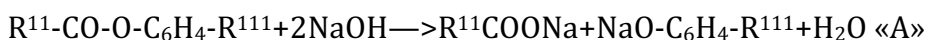


«Б»

Если для реакции гидролиза нужно вдвое больше количество щелочи, то это означает, что  $R^1OH$  реагирует с щелочью, то есть

$R^1OH$  - фенол или его гомолог:

0,0025 моль      0,005 моль



Таким образом, вещество Б - сложный эфир спирта, а вещество А - сложный эфир фенола или его гомолога.

Найдем молярную массу сложного эфира А по второму уравнению:

$$n(NaOH) = c \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} = 0,005 \text{ моль},$$

$$n(R^{11}-CO-O-C_6H_4-R^{11}) = n(NaOH) / 2 = 0,0025 \text{ моль},$$

$$M(R^{11}-CO-O-C_6H_4-R^{11}) = m / n = 0,375 \text{ г} / 0,0025 \text{ моль} = 150 \text{ г/моль},$$

$$M(R^{11} + R^{11}) = 150 - M(CO-O-C_6H_4) = 30 \text{ г/моль}.$$

Возможны три варианта распределения 30 г/моль между радикалами  $R^{11}$  и  $R^{11}$ : 1)  $R^{11} = H$ ,  $R^{11} = C_2H_5$ ; 2)  $R^{11} = CH_3$ ,  $R^{11} = CH_3$ ; 3)  $R^{11} = C_2H_5$ ,  $R^{11} = H$ . Первый вариант отпадает, поскольку эфир не дает реакции серебряного зеркала и, следовательно, не является эфиром муравьиной кислоты.

Рассмотрим второй вариант:  $CH_3-CO-O-C_6H_4-CH_3$ . Оба заместителя в бензольном кольце и

$CH_3-CO-O$  и  $CH_3$ -ортопара-ориентанты. С учетом этого можно определить число мононитропроизводных, образующихся при нитровании эфира. Преимущественные направления нитрования для орто-, мета- и пара- изомеров эфира А показаны стрелочками:

Условию задачи удовлетворяет мета-изомер, то есть сложный эфир уксусной кислоты и мета-крезола.

Третий вариант, в котором вещество А представляет собой сложный эфир пропионовой кислоты и фенола:  $C_2H_5COOC_6H_5$ , не подходит, т.к. при нитровании этого эфира преимущественно образуются только два моонитропроизводных, в которых нитрогруппы находятся в орто- и пара- положениях по отношению к группе  $C_2H_5COO-$ .

В сложном эфире Б бензольное кольцо находится со стороны кислоты. Эфир может быть образован бензойной кислотой и этанолом или метилбензойной кислотой (3 изомера) и метанолом:

### №10-6-98респ.

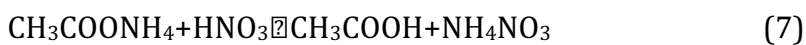
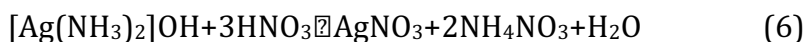
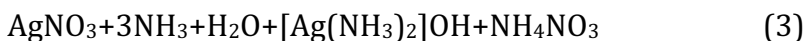
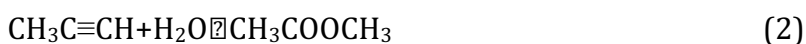
В реакцию гидратации также гидрирования вступают непредельные углеводороды. При гидратации углеводороды ряда этилена образуют спирты, а ряда ацетилен - кетоны и только первый член ряда алкинов ацетилен дает ацетальдегид, способный окисляться в водно-аммиачном растворе оксида серебра. Следовательно, в состав смеси углеводородом входят два алкина



ацетилен

(этин) пин)

С участием этих углеводородов и указанных реагентов протекают следующие реакции (уравнения реакций приведены в той последовательности, в какой (описаны в условии задачи):



Для расчета количественного состава исходной газовой смеси и части каждого углеводорода. Прореагировавшей с водой, сначала найдем количества углеводородов, вступивших в реакцию гидрирования (9) и (10).

По относительной плотности  $D_{H_2}$ , газовой смеси, оставшейся после гидратации, можно определить ее молярную массу:  $M(\text{смеси}) = D_{H_2} M(H_2) = 14,4 * 2 = 28,8$  г/моль. Полученная величина - промежуточная между значениями молярных масс ацетилен  $M = 26$  г/моль и метилацетилен ( $M = 40$  г/моль); что указывает на наличие в оставшейся после гидратации смеси одновременно двух газов. Долю каждого газа в смеси можно вычислить по ее средним

молярной массе. Примем, что 1 моль смеси содержит  $x^1$  моль ацетилена и  $y^1$  моль метилацетилена, тогда массу 1 моль смеси можно выразить так:

$$x^1 + y^1 = 1; M(\text{смеси}) = 26x^1 + 40y^1 = 28,8,$$

Откуда  $x^1=0,8$  и  $y^1=0,2$ .

В соответствии со следствием из закона Авогадро объемные доли газов пропорциональны мольным долям, значит, в смеси после гидратации содержится 80% (об.) ацетилена и 20% (об.) метилацетилена.

Из закона Авогадро также следует, что объемные соотношения между реагирующими газами соответствуют стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакций. Сопоставление уравнений реакций (9) и (10) показывает, что 1 объем газообразного алкина реагирует с 2 объемами водорода, что

дает 1 объем газообразного алкана. 3 объема  $H_2$  и 1 объем газовой смеси, то по окончании гидрирования образующееся газовая смесь будет содержать 1 объем избыточного водорода или 50% углеводородов и 50%  $H_2$ . По условию задачи известен суммарный объем газов после гидрирования (11,2 л). Отсюда находим объем смеси алкинов, вступивших в реакцию гидрирования:

$$V(\text{смеси}) = 11,2/2 = 5,6 \text{ л}$$

По известной объемной доле каждого алкина в этой смеси можно рассчитать объем и количество ацетилена  $C_2H_2$  и метилацетилена  $C_3H_4$  вступивших в реакцию гидрирования:

$$V'(C_2H_2) = 5,6 * 0,8 = 4,48 \text{ л}; \quad n'(C_2H_2) = 4,48/22,4 = 0,2 \text{ моль } n''$$

$$V'(C_3H_4) = 5,6 * 0,2 = 1,12 \text{ л}; \quad n'(C_3H_4) = 1,12/22,4 = 0,05 \text{ моль}$$

Далее переходим к расчету количества ацетилена и метилацетилена, прошедших реакцию гидратации (1) и (2). Суммарное количество углеводородов в исходной смеси объемом 16,8 л равно:

$$n(\text{смеси}) = 16,8/22,4 = 0,75 \text{ моль}$$

Количество ацетилена, вступившего в реакцию гидратации, можно определить по результатам последующего окисления ацетальдегида реакция (4); ацетон - продукт гидратации метилацетилена в этих условиях не окисляется.

Исходное количество  $AgNO_3$ , содержащееся в 70 мл раствора нитрата серебра составляет:

$$n(AgNO_3) = 1 * 0,07 = 0,07 \text{ моль}$$

По массе осадка бромида серебра рассчитываем количество  $AgBr$ , полученное в реакции (8):

$$n(AgBr) = m(AgBr)/M(AgBr) = 9,4/188 = 0,05 \text{ моль}$$

Отсюда находим эквивалентное количество  $AgNO_3$ , израсходованное в реакции (8), и по разности количество  $Ag(NO_3)$ , пошедшее на окисление ацетальдегида в реакции (4):

$$\text{в реакции (8)} \quad n(AgNO_3) = 0,05 \text{ моль}$$

$$\text{в реакции (4)} \quad n(AgNO_3) = 0,07 - 0,05 = 0,02 \text{ моль}$$

Согласно уравнению (4) на окисление 1 моль  $CH_3CHO$  требуется 2 моль ионов  $Ag^+$ , значит, в условиях опыта с 0,02 моль  $Ag^+$  прореагировало 0,01 моль  $CH_3CHO$ . Так как на окисление было

взято 10 мл (на 350 мл) раствора продуктов гидратации, следовательно, во всем объеме раствора, содержащегося ацетальдегида имеется 0,35 моль  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Соответственно такое же количество ацетилен ( $n''$ ) пойдет на реакцию гидратации. Тогда количество метилацетилена, вступившего в реакцию гидратации, определяется по разности между суммарным количеством углеводов в исходном смеси и рассчитанными количествами прореагировавших углеводов:

$$n''(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,35 \text{ моль}$$

$$n''(\text{C}_3\text{H}_4) = n(\text{смеси}) - n'(\text{C}_2\text{H}_2) - n'(\text{C}_3\text{H}_4) - n''(\text{C}_3\text{H}_4)$$

$$n''(\text{C}_3\text{H}_4) = 0,75 - 0,2 - 0,05 - 0,35 = 0,15 \text{ моль}$$

Гидратация	Гидрирование		Всего
$\text{C}_2\text{H}_2$	0,35 моль	0,20 моль	0,55 моль
$\text{C}_3\text{H}_4$	0,15 моль	0,05 моль	0,20 моль

$$0,75 \text{ моль}$$

Таким образом, сходная газовая смесь и количественный состав:

$$\square n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,35 + 0,2 = 0,55 \text{ моль}$$

$$\square n(\text{C}_3\text{H}_4) = 0,15 + 0,15 + 0,05 = 0,2 \text{ моль}$$

$$\square (\text{C}_2\text{H}_2) = 0,55 / 0,75 = 733 \text{ или } 73,3 \%$$

$$\square (\text{C}_3\text{H}_4) = 0,15 / 0,75 = 0,267 \text{ или } 26,7\%$$

Степень превращения каждого углеводорода при гидратации составляет :

$$\square (\text{C}_2\text{H}_2) = 0,35 / 0,55 = 0,636 \text{ или } 63,6 \%$$

$$\square (\text{C}_3\text{H}_4) = 0,15 / 0,20 = 0,75 \text{ или } 75\%$$

### №10-7-98респ.

Решение: Определение простейших формул веществ А, Б, Г. По условию Б содержит только углерод, водород и кислород и образуется из а при его взаимодействии с этанолом. Значит, в состав А также входят только эти три элемента.

А:

$$\% \text{O} = 100\% - 41,38\% - 3,45\% = 55,17\%$$

Пусть  $m_A = 100 \text{ г}$  тогда

$$m'_C = 41,38 \text{ г} \quad m'_H = 3,45 \text{ г} \quad m'_O = 55,17 \text{ г}$$

$$n = m / M \quad (1)$$

$$n'_C = 41,38 \text{ г} / 12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 3,45 \text{ моль}$$

$$n'_H = 3,45 \text{ г} / 1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 3,45 \text{ моль}$$

$$n'_O = 55,17 \text{ г} / 16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 3,45 \text{ моль}$$



$$n'_c : n'_H : n'_O = 3,45 : 3,45 : 3,45 = 1 : 1 : 1$$

$$\Rightarrow A - (CHO)_p \text{ или } C_p H_p O_p \quad (2)$$

Б:

$$\% O = 100\% - 55,81\% - 6,97\% = 37,22\%$$

Пусть  $m_B = 100$  г тогда

$$m''_C = 55,81 \text{ г} \quad m''_H = 6,97 \text{ г} \quad m''_O = 37,22 \text{ г}$$

в соответствии с уравнением (1)

$$n''_C = 55,81 \text{ г} / 12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 4,65 \text{ моль}$$

$$n''_H = 6,97 \text{ г} / 1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 6,97 \text{ моль}$$

$$n''_O = 37,22 \text{ г} / 16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 2,32 \text{ моль}$$

$$n''_C : n''_H : n''_O = 4,65 : 6,97 : 2,32 = 2 : 3 : 1$$

$$\Rightarrow B - (C_2H_3O)_f \text{ или } C_{2f}H_{3f}O_f \quad (3)$$

Г:

$$\% O = 100\% - 35,82\% - 4,48\% = 59,70\%$$

Пусть  $m_G = 100$  г тогда

$$m'''_C = 35,82 \text{ г} \quad m'''_H = 4,48 \text{ г} \quad m'''_O = 59,70 \text{ г}$$

в соответствии с уравнением (1)

$$n'''_C = 35,82 \text{ г} / 12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 2,98 \text{ моль}$$

$$n'''_H = 4,48 \text{ г} / 1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 4,48 \text{ моль}$$

$$n'''_O = 59,70 \text{ г} / 16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 3,73 \text{ моль}$$

$$n'''_C : n'''_H : n'''_O = 2,98 : 4,48 : 3,73 = 2 : 1,50 : 1,25 = 4 : 6 : 5$$

$$\Rightarrow G - (C_4H_6O_5)_t \text{ или } C_{4t}H_{6t}O_{5t} \quad (4)$$

## 2. Определение молекулярных формул Ф, Б, Г.

Взаимодействие А с эталоном в присутствии кислоты с образованием соединения Б, в котором отношение  $n_C : n_H$  меньше, чем в А, дает основание предположить, что А - карбоновая кислота, а Б - соответствующий сложный эфир. Присоединение бромоводорода свидетельствует о наличии в молекуле А по меньшей мере одной кратной углерод-углеродной связи. При кипячении В с водой образовалось вещество, в котором бром отсутствует, но не А (с более высоким, чем в А, содержанием кислорода). Значит, произошло не отщепление бромоводорода, а что другое, возможно, замещение атома брома на гидроксильную группу. Существенно, что в реакциях  $A \rightarrow B \rightarrow G$  число атомов углерода в молекуле не изменяется.

Отсюда следует важные выводы:

1) число атомов углерода в молекулах веществ А и Г одинаково:

$$4t = p$$

$$5$$

число карбоксильных групп в молекулах веществ А и Г одинаково.

Наличие в молекулах Г карбоксильных - групп подтверждается тем, что оно реагирует с разбавленным раствором щелочи.

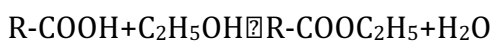
Обозначим число карбоксильных групп в молекуле А через  $x$ . Одна карбоксильная группа содержит 2 атома кислорода. Поэтому (см. формулу 2)

$$2x \quad 6$$

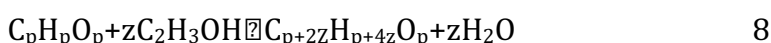
Пусть в реакции А с этанолом  $z$  карбоксильных групп превратились в сложноэфирные:

$$z \quad 7$$

Запишем в общем виде уравнение реакции этерификации этанолом монокарбоновой кислоты:



Из приведенного уравнения видно, что молекула сложного эфира содержит на 2 атома углерода и на 4 атома водорода больше, чем молекула карбоновой кислоты. Значит, если этерификации подвергнется  $z$  карбоксильных групп, то по составу молекулы сложного эфира будут отличаться от исходных молекул кислоты на  $(C_2H_4)_z$ . На основании этого составим уравнение реакции А с этанолом, приводящей к Б:



Сравнивая полученную формулу Б с формулой 3, составляем систему уравнений:

$$2f = p + 2z \quad 9$$

$$3f = p + 4z \quad 10$$

$$f = p \quad 11$$

Эти три уравнения не являются независимыми, так что определить численные значения неизвестных нельзя. Но можно найти соотношения между ними. Подставляем  $f = p$  в уравнение 9:  $2p = p + 2z$

$$p = 2z \quad 12$$

Подставляем  $p = 2z$  в неравенство 6:

$$2x \geq z$$

Получаем неравенство

$$x \geq z$$

Однако в соответствии с неравенством 7

$$x \leq z$$

$$\Rightarrow x = z$$

Это означает, что этерификации подверглись все карбоксильные группы молекулы А.

В соответствии с уравнением 12

$$p = 2x \quad 13$$

Значит, все атомы кислорода в молекуле А входят в состав карбоксильных групп и молекулярную формулу А можно записать так:

$$C_xH_x(COOH)_x \quad 14$$

Перейдем к реакции Г с раствором Щелочи. Сначала определим количество гидроксида калия в этом растворе:

$$n_{\text{KOH}} = C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{раствора KOH}}$$

$$n_{\text{KOH}} = 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,020 \text{ л} = 0,04 \text{ моль} \quad 16$$

Число карбоксильных групп в молекулах А и Г одинаково, и оно обозначено буквой х (см. уравнение 7). Запишем в общем виде уравнение реакции Г с гидроксидом калия:



$$n_{\text{Г}} = 1/x \cdot n_{\text{KOH}} \quad 18$$

В соответствии с уравнением 1

$$m_{\text{Г}} = 1/x \cdot n_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{Г}} \quad 19$$

По условию

$$m_{\text{Г}} = 2,68 \text{ г} \quad 20$$

В соответствиями 16,18. и 19

$$M_{\text{Г}} \cdot 0,04/x = 2,68 \text{ г/моль} \quad 21$$

$$M_{\text{Г}} = 2,68/0,04 \cdot x = (67x) \text{ г/моль} \quad 22$$

В соответствии с формулой 4

$$M_{\text{Г}} = t \cdot M_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5}$$

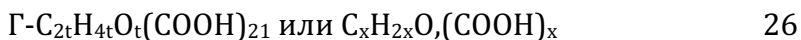
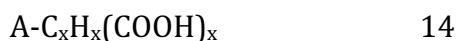
$$M_{\text{Г}} = (134t) \text{ г/моль} \quad 23$$

В соответствии с уравнениями 22 и 23

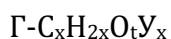
$$67x = 134t \quad 24$$

$$x = 2t \quad 25$$

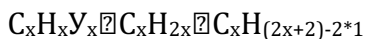
Учитывая, что число карбоксильных групп в молекуле Г равно х или (в соответствии с уравнением 25) 2t, запишем молекулярную формулу Г 4 в виде, аналогичном формуле 14:



Теперь проанализируем для обоих веществ характер той части молекулы, к которой присоединены карбоксильные группы. Каждую такую группу можно рассматривать как одновалентный заместитель У



Мысленно заменяем одновалентные группы У на водород и определяем степень ненасыщенности состава полученных соединений. В случае А



$$\Rightarrow k=1$$

Значит, в молекуле А имеется только одна двойная связь C=C, по которой может присоединиться только одна молекула бромоводорода (с образованием В). Последующий гидролиз В приведет к появлению в молекуле только одного атома кислорода, который в составе гидроксильной группы заместит атом брома.

Вывод: в формуле 26  $t=1$ . Однако этот ответ пока нельзя считать достоверным, поскольку он получен исходя из предположения о том, что при нагревании В с водой происходит замещение брома на гидроксил. Проверим ответ независимым путем. Для этого осуществляем операцию мысленной замены карбоксильных групп на водород в случае Г:



Предельному составу отвечает формула  $C_xH_{2x+1}O_t$ :

$$\Rightarrow 3x \geq 2x+2 \quad 27$$

$$x \geq 2 \quad 28$$

В соответствии с уравнением 25

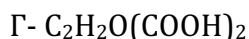
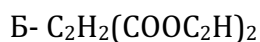
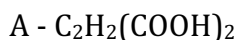
$$2t \geq 2$$

$$\Rightarrow t \geq 1$$

Поскольку  $t$  - натуральное число, решение оказывается единственным:

$$t=1$$

Молекулярные формулы веществ:



Определение структурных формул А, В, Б, Г. Итак А — этандикарбоновая кислота. Из двух возможных пространственных изомеров только цис-изомер (малеиновая кислота) при нагревании теряет воду, превращаясь в циклический ангидрид:

$\Rightarrow$  А - малеиновая кислота Уравнения реакций:

В-2-Бромбутандиновая кислота

Г- яблочная (2-гидроксипутандиновая кислота)