

1. Образец полимера белого цвета разложили в инертной атмосфере и отобрали для анализа наибольшую фракцию (вещество А). Так, при сжигании в избытке кислорода соединения А массой 10 г получили 16,0 л (н.у.) CO₂ и 12,87 г H₂O. Известно, что вещество А обесцвечивает водный раствор перманганата калия, не взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра, но способно взаимодействовать с хлором при 500 °С с образованием единственного продукта моногалогенирования – соединения Б. Взаимодействуя с бромом, соединение А даёт соединение В, которое при кипячении в растворе КОН в этиловом спирте даёт газ Г. При нагревании газа Г до 600 °С в закрытом сосуде в отсутствие воздуха, но при наличии активированного угля, получают соединение Д (жидкое при комнатной температуре). Соединение Д окисляется при нагревании кислородом воздуха в растворе уксусной кислоты при давлении 27 атм до вещества Е. Известно, что продукт Е используется в производстве термостойких полимеров, фунгицидов, гербицидов, кубовых красителей, пластификаторов, а также сшивающих агентов для резины. Если пропускать газ Г через раствор сульфата ртути в серной кислоте, образуется соединение Ж. Нагревание Ж в присутствии концентрированной серной кислоты даёт жидкость Д.

- 1) Напишите все химические превращения, представленные в данной задаче, а также взаимодействие вещества А с водным раствором перманганата калия
- 2) Определите строение соединений А – Ж
- 3) Укажите название полимера, о котором говорится в начале задачи, напишите для него реакцию деполимеризации. (15 баллов).

Решение

1) Поскольку известны количества вещества углекислого газа и воды, можно найти соотношение углерода и водорода и понять, к какому классу принадлежит соединение А:

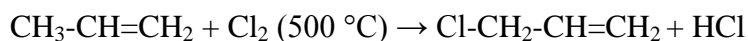
$$n(\text{CO}_2) = 16 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,714 \text{ моль} = n(\text{C})$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 12,87 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 0,715 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 1,430 \text{ моль}$$

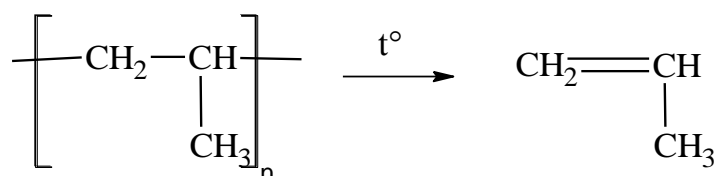
$m(\text{C} + \text{H}) = 0,714 \text{ моль} * 12 \text{ г/моль} + 1,430 \text{ моль} * 1 \text{ г/моль} = 9,998 \text{ г}$ – в веществе кислорода не содержится, а соотношение C:H = 1:2 (1 балл)

2) Т.к. соединение является алкеном, но взаимодействует с хлором при высокой температуре, в составе имеется метильная группа, которая является единственной, поскольку результирующее соединение имеет лишь один изомер, то имеем дело с пропиленом (соединение А). (1 балл)



соединение Б – 3-хлорпропен

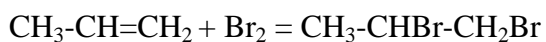
3) Полимер – полипропилен, для него характерна реакция деполимеризации (2 балла):



4) Взаимодействие соединения А с перманганатом калия (2 балла):

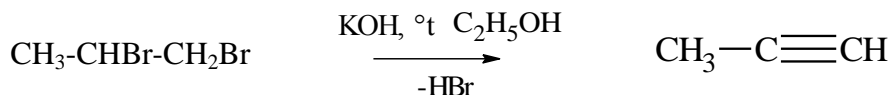


5) Взаимодействие соединения А с бромом (1 балл):



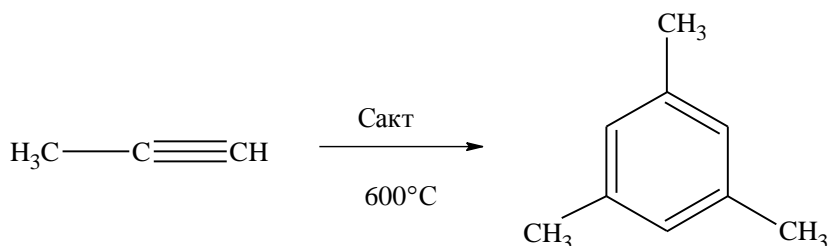
соединение В – 1,2-дибромпропан

6) Реакция со спиртовым раствором щёлочи (2 балла):



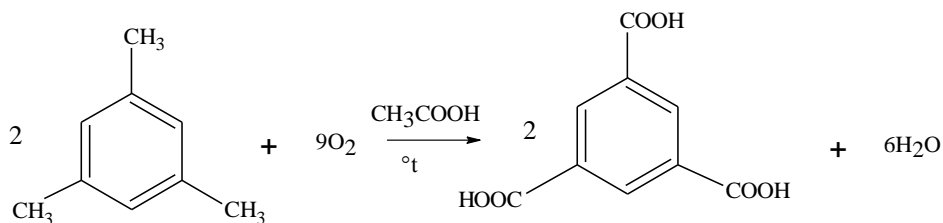
соединение Г – пропин

7) Тримеризация пропина (2 балла):

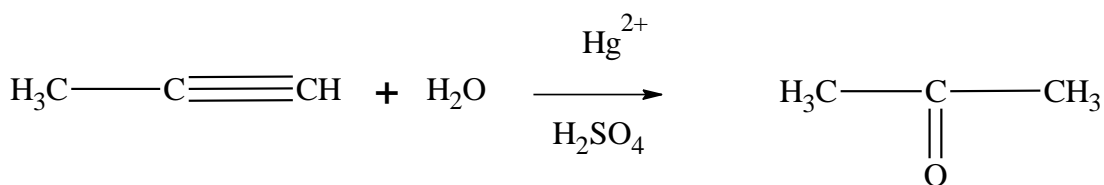


соединение Д – 1,3,5-триметилбензол

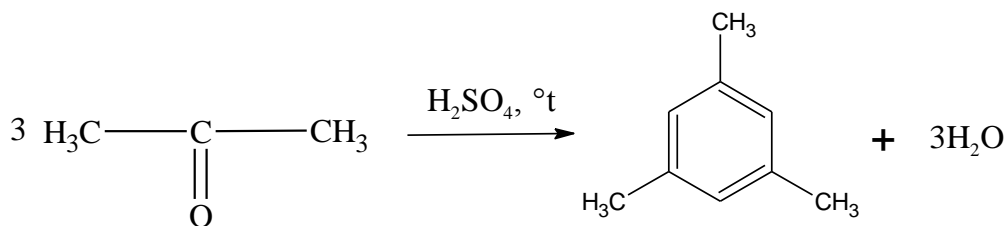
8) Взаимодействие соединения Д с хлором на свету (1 балл):



9) Получение соединения Ж (1 балл):



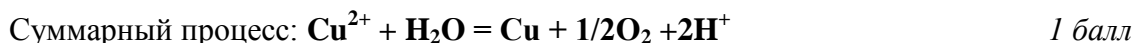
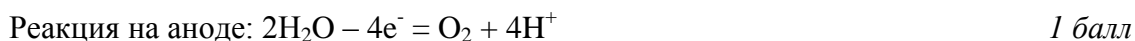
10) Тримеризация ацетона (2 балла):



2. В процессе электролиза 250 г 20% раствора CuSO_4 произошло увеличение массы катода на 9.5 г. Найдите массовую долю соли в растворе после окончания реакции, объем образовавшегося газа, а также уравнения реакций, протекающих на электродах (10 баллов)

Решение

1. Уравнения реакции, протекающих на электродах:



2. Уменьшение массы происходит вследствие осаждения меди и выделения кислорода:

$$\nu_{\text{обр}}(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{9.5}{63.5} = 0.15 \text{ моль}$$

$$\nu_{\text{обр}}(\text{O}_2) = \frac{1}{2}\nu(\text{Cu}) = 0.075 \text{ моль}, m(\text{O}_2) = \nu(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = 0.075 \cdot 32 = 2.4 \text{ г}$$

$$m_{\text{р-ра после реакции}} = m_{\text{исх}} - m_{\text{Cu}} - m_{\text{O}_2} = 250 - 9.5 - 2.4 = 238.1 \text{ г} \quad 1,5 \text{ БАЛЛА}$$

3. Нахождение массовой доли CuSO_4 после окончания реакции:

$$\nu_{\text{прореаг}}(\text{CuSO}_4) = \nu_{\text{обр}}(\text{Cu}) = 0.15 \text{ моль}$$

$$\nu_{\text{исх}}(\text{CuSO}_4) = \frac{m_{\text{исх}} \cdot \omega_{\text{исх}}}{M_{\text{исх}}} = \frac{250 \cdot 0.2}{159.6} = 0.31 \text{ моль}$$

$$\nu_{\text{ост}}(\text{CuSO}_4) = \nu_{\text{исх}}(\text{CuSO}_4) - \nu_{\text{прореаг}}(\text{CuSO}_4) = 0.31 - 0.15 = 0.16 \text{ моль}$$

$$m_{\text{ост}}(\text{CuSO}_4) = \nu_{\text{ост}}(\text{CuSO}_4) \cdot M(\text{CuSO}_4) = 0.16 \cdot 159.6 = 25.5 \text{ г}$$

$$\omega_{\text{ост}}(\text{CuSO}_4) = \frac{m_{\text{ост}}(\text{CuSO}_4)}{m_{\text{р-ра после реакции}}} \times 100 = \frac{25.5}{238.1} \times 100 = 10.7\% \quad 3,5 \text{ БАЛЛА}$$

4. Объем выделившегося газа рассчитывается по уравнению:

$$V_{\text{обр}}(\text{O}_2) = \nu_{\text{обр}}(\text{O}_2) \cdot V_m = 0.075 \cdot 22.4 = 1.7 \text{ л} \quad 2 \text{ БАЛЛА}$$

3. Лекарственный препарат А, состоящий из: С – 67 %; Н – 7,26 %; О – 17,9 %; N – 7,82 %, представляет собой белый мелкокристаллический порошок без запаха, слегка горьковатого вкуса. Порошок труднорастворим в воде и эфире, растворяется в этаноле, образуя нейтральные растворы. При встряхивании крупинок препарата с разбавленной азотной кислотой раствор сперва окрашивается в желтый цвет, при дальнейшем встряхивании образуется желтый осадок. При нагревании исходного препарата А с соляной кислотой образуется уксусная кислота и соединение Б, которое под действием азотистой кислоты может перейти в соль диазония В. Щелочной гидролиз В дает соль производного (моноэфира) гидрохинона Г – сильного восстановителя. Установите строение лекарственного препарата А, назовите данное соединения и предложите способ его получения из доступных реагентов (бензол и другие доступные органические и неорганические реагенты). Объясните очередность реакций нитрования и хлорирования бензола при получении соединения А. Изобразите схемы реакций, написанных в условии задания. (15 баллов)

Решение:

1. Определим брутто-формулу соединения **A**.

Пусть масса соединения **A** будет равна 100 г, тогда массы элементов будут равны:

$$m(\text{C}) = m(\text{вещество A}) * W(\text{C}) = 100 \text{ г} * 0,67 = 67 \text{ г.}$$

$$m(\text{H}) = m(\text{вещество A}) * W(\text{H}) = 100 \text{ г} * 0,0726 = 7,26 \text{ г.}$$

$$m(\text{O}) = m(\text{вещество A}) * W(\text{O}) = 100 \text{ г} * 0,179 = 17,9 \text{ г.}$$

$$m(\text{N}) = m(\text{вещество A}) * W(\text{N}) = 100 \text{ г} * 0,0782 = 7,28 \text{ г.}$$

Тогда количество вещества данных элементов будут равны:

$$v(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{67 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} = 5,58 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{7,26 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} = 7,26 \text{ моль}$$

$$v(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{17,9 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 1,1 \text{ моль}$$

$$v(\text{N}) = \frac{m(\text{N})}{M(\text{N})} = \frac{7,28 \text{ г}}{14 \text{ г/моль}} = 0,52 \text{ моль}$$

Разделим полученные значения на 0,52, чтобы получить целые числа, при этом будем иметь следующие значения:

$$v(\text{C}) = 5,58 \text{ моль} / 0,52 = 10 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}) = 7,26 \text{ моль} / 0,52 = 14 \text{ моль}$$

$$v(\text{O}) = 1,1 \text{ моль} / 0,52 = 2 \text{ моль}$$

$$v(\text{N}) = 0,52 \text{ моль} / 0,52 = 1 \text{ моль}$$

Из этого следует, что соотношение элементов в соединении **A** будет равно:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} : \text{N} = 11 : 14 : 2 : 1 \Rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$$

2. Определим строение соединения **A** по продуктам реакций:

Из условий задания известно, что нагревание соединения **A** с соляной кислотой приводит к образованию уксусной кислоты и продукта **B**:

Исходя из этого, можно сделать вывод, что исходное соединение **A** гидролизруется в кислой среде и содержит в своей структуре фрагмент уксусной кислоты.

Соединение **B**, по условиям задачи, вступает в реакцию с азотистой кислотой, что приводит к образованию соли диазония **B**. Из этого мы можем сделать вывод о том, что соединение **B** содержит в своей структуре аминогруппу:

Проанализировав вышеописанное, можно прийти к выводу, что исходное соединение **A**, содержит в своей структуре фрагмент ацилированного амина.

Далее в условии задачи говорится о том, в соль диазония **B**, можно легко превратить в соединение **Г**, щелочной гидролиз которого дает соль двухатомного фенола.

Принимая во внимание информацию о том, что щелочной гидролиз соединения **B** приводит к соли двухатомного фенола **Г**, мы делаем вывод – исходное соединение **A** представляет собой ароматическое соединение.

По условию задания, соединение **Г** вступает в реакцию щелочного гидролиза, при этом образуется соль двухатомного фенола, значит мы можем записать следующее уравнение:

Подведя итоги вышеописанного, можно сделать вывод, что исходное соединение **A** имеет следующее строение:

Для того, чтобы определить оставшийся фрагмент молекулы, мы можем обратиться к расчетам, которые сделали в первой части решения. Брутто-формула соединения **A**, по расчетным данным, имеет следующий вид $C_{10}H_{13}O_2N$. Отсюда можно сделать вывод, что неизвестным фрагментом является C_2H_5 - (этил-).

Таким образом, структурная формула исходного соединения **A** имеет следующий вид:

Данная структурная формула полностью соответствует брутто формуле, которую мы рассчитали, а соединение в свою очередь, обладает всеми теми химическими свойствами, которые были описаны в условиях задания.

Таким образом **A** – это *1-этокси-4-ацетоминобензол* или *фенацетин*.

3. Предложение способа получения соединения **A** из доступных реагентов.

В качестве исходного соединения для синтеза вещества **A** можно взять бензол (C_6H_6). На первой стадии можно провести хлорирование.

Следующей стадией будет являться нитрование. При этом стоит отметить, что менять местами данные стадии нельзя, так как нитрогруппа является ориентантом 2 рода, и в случае хлорирования нитрометана, мы будем получать мета-продукт, в то время как нам необходимо получить пара-продукт.

Следующей стадией является нуклеофильное замещение атома хлора на этоксигруппу:

Далее проводится восстановление нитрогруппы. Возможно использовать сульфиды щелочных металлов или цинк в уксусной / соляной кислоте.

Последней стадией является ацилирование при помощи уксусной кислотой.

Критерии оценивания:

Определение брутто формулы соединения	1 балл
---------------------------------------	--------

А	
Написание схемы гидролиза соединения А . Написание структуры соединения Б .	1 балл
Написание схемы образования соли диазония. Написание структуры соединения В .	1 балл
Установление фрагмента	1 балл
Написание реакции щелочного гидролиза ароматической соли диазония. Написание структуры соединения Г .	1 балл
Установление строения фрагмента Р	1 балл
Установление полной структурной формулы соединения А	1 балл
Установление названия соединения А	1 балл
Написание уравнения хлорирования бензола	1 балл
Написание уравнения нитрования хлорбензола	1 балл
Написание уравнения нуклеофильного замещения	1 балл
Написание уравнения восстановления нитрогруппы	1 балл
Реакция ацилирования аминогруппы	1 балл
Объяснение очередности реакций нитрования и хлорирования при получении А с позиции заместителей 1го и 2го рода.	2 балла

4. Известно, что реакция нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью в разбавленных растворах происходит с одинаковым тепловым эффектом ($\Delta H = -55,6$ кДж/моль). Почему в случае концентрированных растворов этот эффект будет отличаться, и в какую сторону (станет больше или меньше)? Рассчитайте, сколько выделится теплоты в Дж, если к раствору гидроксида калия с молярной концентрацией (C_M), равной 0,17 М и объёмом 125 мл прилить 66 мл 0,20 М раствора серной кислоты. В какой цвет окрасится полученный раствор, если добавить к нему пару капель фенолфталеина? Сколько мл щёлочи (KOH) или кислоты (HCl) концентрацией $C_M = 0,10$ М нужно добавить для нейтрализации оставшихся H^+ или OH^- ионов? Рассчитайте молярные концентрации неорганических солей в полученном растворе. (10 баллов)

Ответ с разбалловкой:

Ответ	Баллы
В концентрированных растворах существует теплота разбавления, она будет увеличивать суммарный эффект тепловой реакции.	0,5 0,5
Уравнения реакций: $2 \text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$;	0,75
$2 \text{OH}^- + 2 \text{H}^+ = 2 \text{H}_2\text{O}$;	0,75
$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + 55,6 \text{ кДж}$.	0,5
Найдём количество (моль) исходных веществ: $\nu(\text{KOH}) = C_M * V = 0,17 \text{ М} * 0,125 \text{ л} = 0,02125 \text{ моль} \approx 0,0213 \text{ моль}$;	0,5
$\nu(\text{OH}^-) = \nu(\text{KOH})$;	0,5
$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,20 \text{ М} * 0,066 \text{ л} = 0,0132 \text{ моль}$.	0,5
$\nu(\text{H}^+) = 2 \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 * 0,0132 \text{ моль} = 0,0264 \text{ моль}$.	0,5
Видно из вычислений, что щёлочь была в недостатке, значит, она прореагировала полностью. Раствор останется прозрачным, так как среда кислая (кислота в избытке), а в такой среде фенолфталеин бесцветный.	0,5
Составим пропорцию: если в результате образования 1 моль вещества выделяется 55,6 кДж теплоты, то в результате образования 0,0213 моль вещества выделяется: $Q = (0,0213 \text{ моль} * 55,6 \text{ кДж}) / 1 \text{ моль} = 1,18428 \text{ кДж} \approx 1,184 \text{ кДж}$ или 1184 Дж.	1,5
После реакции нейтрализации в растворе осталось некоторое количество H^+ : $\nu(\text{H}^+) = 0,0264 \text{ моль} - 0,0213 \text{ моль} = 0,0051 \text{ моль}$.	0,75
Так как в растворе остались ионы водорода, для нейтрализации необходимо добавить 0,10 М щёлочь объёмом: $V(\text{KOH}) = 0,0051 \text{ моль} / 0,1 \text{ М} = 0,051 \text{ л} = 51 \text{ мл}$.	0,5
В растворе, за исключением фенолфталеина, остался только сульфат калия. Определить количество (моль) соли можно двумя способами: по количеству внесённых ионов калия или сульфат-ионов. $\nu(\text{K}^+) = (0,0213 \text{ моль} + 0,0051 \text{ моль}) / 2 = 0,0132 \text{ моль}$ $\nu(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0132 \text{ моль}$	1 (за любой способ или оба)
Конечный объём раствора равен:	

$V(\text{p-ра}) = 125 \text{ мл} + 66 \text{ мл} + 51 \text{ мл} = 242 \text{ мл} = 0,242 \text{ л}$	0,25
Молярная концентрация соли в растворе равна:	
$C_M = \nu / V = 0,0132 \text{ моль} / 0,242 \text{ л} = 0,05454... \text{ М} \approx 0,0545 \text{ М}$	1