

11 класс

Задание 1

При нитровании ароматического углеводорода **A** получаются в соотношении 1,4 : 1 : 6,3 три изомерных соединения **A1**, **A2**, **A3**, содержащих 7,8% азота. Бромирование **A** на свету дает единственное органическое вещество, нагревание которого с щелочным водным раствором перманганата калия дает осадок и раствор. Если этот раствор упарить досуха и прокалить твердый остаток, образуется жидкость **Б**, при нитровании которой образуются также три изомера **Б1**, **Б2**, **Б3** в соотношении 3,9 : 1 : 8,1. Если жидкость **Б** подвергнуть бромированию на свету, затем окислению раствором перманганата калия в кислой среде, и, наконец, прокалить полученный при упаривании фильтрата твердый остаток с избытком щелочи, то образуется жидкость **В**, нитрование которой при 30-40°C дает только одно азотсодержащее соединение **Г**.

- 1) Установите формулы соединений **A**, **Б**, **В**, **Г**.
- 2) Напишите уравнения описанных процессов.
- 3) Вычислите минимальный расход перманганата, необходимого для полного превращения 1 моля **A** в **В**.
- 4) Объясните количественное соотношение изомеров при нитровании соединений **A** и **Б**.

Решение

1) Поскольку соединения **A1** – **A3** получаются из **A** в процессе нитрования, то это мононитросоединения. Их молярная масса $M = 14 / 0,078 = 179,5$ г/моль, тогда молярная масса исходного ароматического углеводорода **A**:

$$M = 179,5 - 46 + 1 = 134,5 \text{ г/моль.}$$

Но молярная масса должна иметь целочисленное четное значение, округлим полученное число до 134 и решим уравнение:

$$12x + y = 134$$

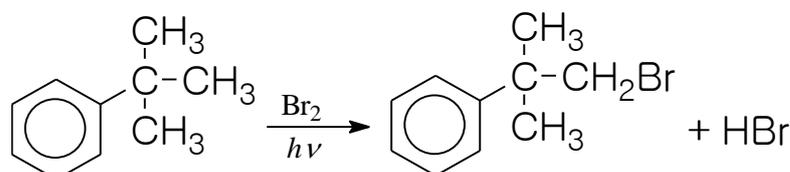
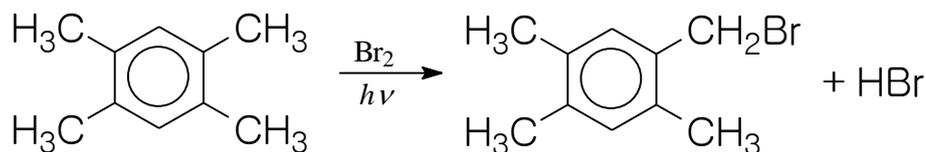
$$X = 10, y = 14$$

Или

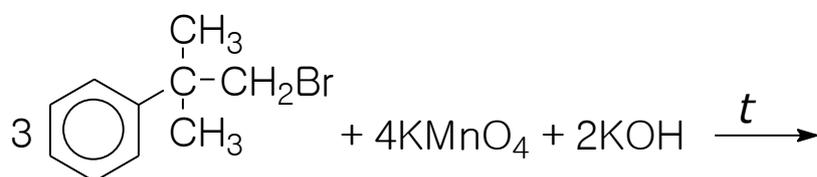
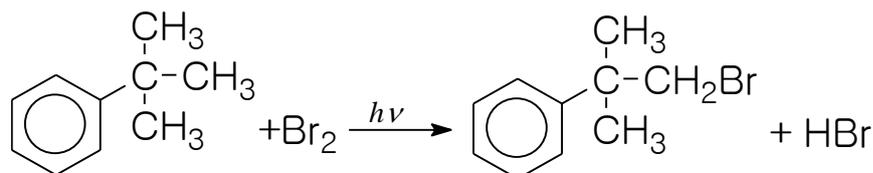
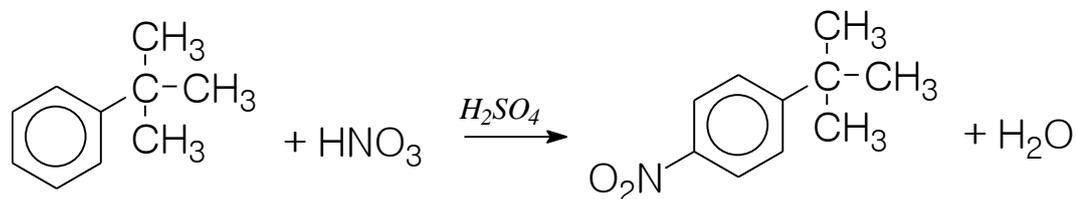
$$12n + 2n - 6 = 134$$

$$n = 10, \Rightarrow C_{10}H_{14}$$

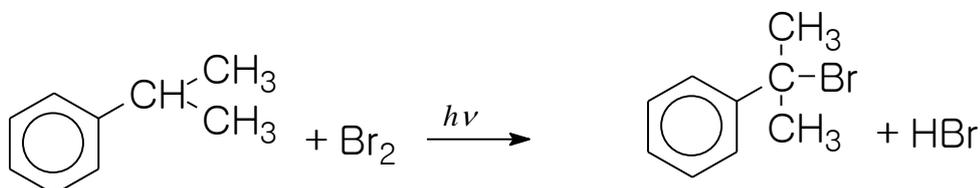
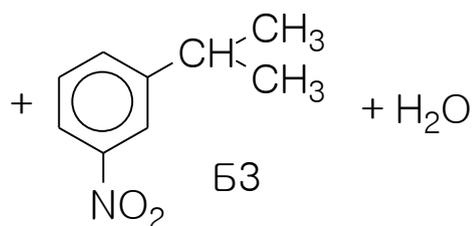
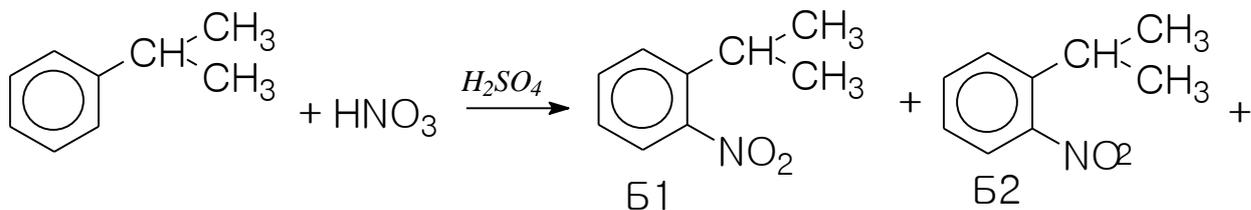
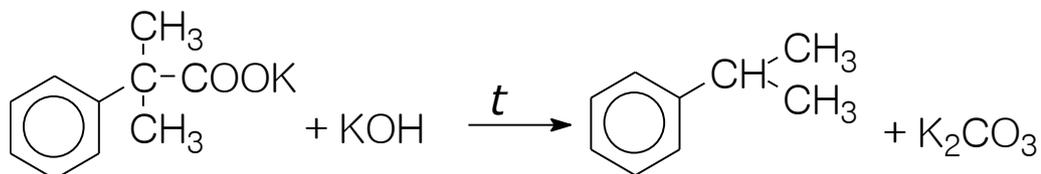
Бромирование гомологов бензола на свету протекает по боковой цепи. Образование только одного бромпроизводного возможно при наличии в структуре гомолога либо 4-х метильных радикалов CH_3 или одного *трет*-бутильного радикала, поэтому **A** это либо 1,2,4,5-тетраметилбензол или *трет*-бутилбензол.

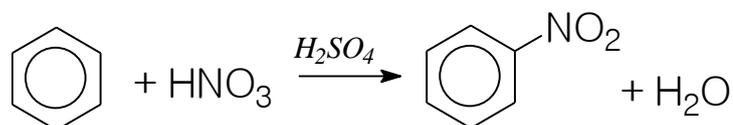
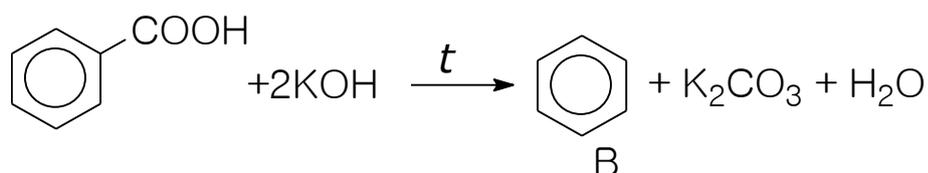
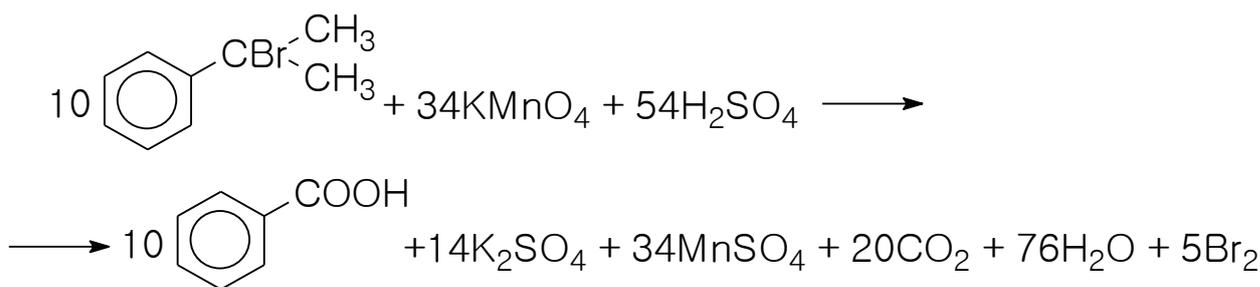


При окислении бромированного тетразамещенного бензола перманганатом калия в щелочной среде получится соль тетракарбоновой кислоты. Нагревание соли с избытком щелочи даст бензол. Но бензол не вступает в реакцию с бромом по свободно-радикальному механизму, а при нитровании дает одно мононитросоединение. Поэтому соединение А может быть только *трет*-бутилбензолом.



(в щелочной среде трет-бутильный радикал не окисляется до конца, т.к. не содержит связей C – H).





3) Исходя из написанных уравнений, на окисление 1 моль исходного *трет*-бутилбензола и образующегося 1 моль кумола с образованием 1 моль бензола расходуется $4/3 + 3,4 = 4,73$ моль перманганата калия.

4) Нитрование алкилбензолов по правилам ориентации преимущественно дает *о-п*-изомеры. Но алкильные заместители активируют ядро в целом и поэтому вместе с ожидаемыми *о-п*-изомерами всегда образуется некоторое количество *м*-изомера. Относительное количество *о*-изомера будет уменьшаться при наличии пространственно объемистого заместителя (*трет*-бутильной или *изо*-пропильной группы). Нитрование *трет*-бутилбензола дает по приведенным данным 1,4 части *о*-изомера и 6,3 части *п*-изомера на 1 часть *м*-изомера. При нитровании кумола было получено 3,9 части *о*-изомера, 8,1 часть *п*-изомера на 1 часть *м*-изомера, что вполне согласуется с правилами ориентации.

Критерии оценивания:

| | |
|--|------------------------|
| 1) Выведена формула соединения А | 1,5 балла |
| 2) Приведена структурная формула А с доказательством без доказательства | 1,5 балла 0,5 балла |
| 3) Написано 7 уравнений превращений веществ А, Б, В по 1 баллу, кроме ОВР с перманганатом | 7 баллов |
| 2 ОВР взаимодействия с перманганатом калия по 2 балла | 4 балла |
| 4) Приведены формулы соединений Б, В, Г по 1 баллу - | 3 балла |
| 5) Сделан расчет количества перманганата калия | 1 балл |
| 6) Дано объяснение количественному соотношению изомеров в реакции нитрования <i>трет</i> -бутил- и <i>изо</i> -пропилбензолов | 2 балла |
| ИТОГО | 20 баллов |

Задание 2

В таблице 1 приведены теплоты сгорания в кДж/моль углерода, водорода, этанола, уксусной кислоты и этилацетата (вода во всех случаях образуется жидкая).

Таблица 1

| С (тв.) | H ₂ (г.) | C ₂ H ₅ OH (ж.) | CH ₃ COOH (ж.) | CH ₃ COOC ₂ H ₅ (ж.) |
|---------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------|---|
| 393,5 | 285,8 | 1366,8 | 873,7 | 2247,7 |

В таблице 2 приведены энтропии в Дж/(моль · град) четырех из тех же соединений:

Таблица 2

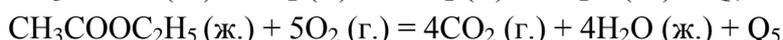
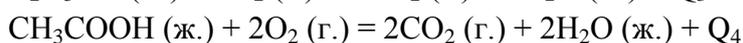
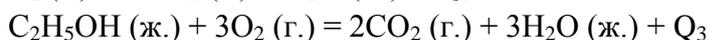
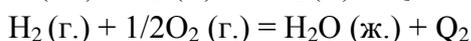
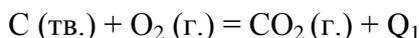
| H ₂ O (ж.) | C ₂ H ₅ OH (ж.) | CH ₃ COOH (ж.) | CH ₃ COOC ₂ H ₅ (ж.) |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------|---|
| 70,0 | 160,7 | 159,8 | 259 |

- 1) Вычислите теплоты образования (энтальпии образования) органических соединений.
- 2) Установите, является ли реакция этерификации экзо- или эндотермической.
- 3) Вычислите константу равновесия реакции этерификации для этилацетата.
- 4) Вычислите возможное содержание этилацетата в равновесной смеси, которое может быть получено при взаимодействии 100 мл 96%-ного этанола (плотностью 0,80 г/мл) и 200 мл 80%-ной уксусной кислоты (плотность 1,07 г/мл).

Все термодинамические характеристики приведены для стандартных условий – 25⁰С.

Решение

- 1) Термохимические уравнения сгорания указанных веществ:



Поскольку теплота сгорания равна разности теплот образования продуктов сгорания и теплот образования исходных веществ,

$$Q_3 = 2Q_1 + 3Q_2 - Q_{\text{обр.}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}), \Rightarrow$$

$$Q_{\text{обр.}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2Q_1 + 3Q_2 - Q_3 = 2 \cdot 393,5 + 3 \cdot 285,8 - 1366,8 = 277,6 \text{ (кДж/моль)}$$

Аналогично:

$$Q_{\text{обр.}} (\text{CH}_3\text{COOH}) = 2Q_1 + 2Q_2 - Q_4 = 2 \cdot 393,5 + 2 \cdot 285,8 - 873,7 = 484,9 \text{ (кДж/моль)}$$

$$Q_{\text{обр.}} (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 4Q_1 + 4Q_2 - Q_5 = 4 \cdot 393,5 + 4 \cdot 285,8 - 2247,7 = 469,5 \text{ (кДж/моль)}$$

- 2) Теплота реакции этерификации:



равна разности теплот образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$Q_6 = 469,5 + 285,8 - 277,6 - 484,9 = - 7,2 \text{ кДж/моль}, \Rightarrow \text{реакция этерификации слабо эндотермический процесс (реакция гидролиза сложного эфира экзотермична).}$$

- 3) Константа равновесия может быть выражена через изменение свободной энергии:

$$- \Delta G = RT \ln K,$$

а изменение свободной энергии ΔG – через изменение энтальпии ΔH ($\Delta H = - \Delta Q$) и энтропии ΔS :

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S.$$

Для реакции этерификации изменение энтальпии $\Delta H = 7,2$ кДж/моль, а изменение энтропии при стандартных условиях (298 К):

$$\Delta S^0 = S^0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + S^0(\text{H}_2\text{O (ж.)}) - S^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - S^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 259 + 70 - 160,7 - 159,8 = 8,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)} = 0,0085 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{град)}$$

$$\Delta G^0 = 7,2 - 298 \cdot 0,0085 = 4,7 \text{ кДж/моль}$$

Из выражения, связывающего свободную энергию и константу равновесия выразим константу:

$$\ln K = \Delta G^0 / RT \text{ или } 2,3 \lg K = \Delta G^0 / RT$$

$$K = 10^{-\Delta G^0 / 2,3RT} = 10^{-4,7 / 2,3 \cdot 0,00831 \cdot 298} = 0,15$$

4) Исходная смесь содержит:

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = V \cdot \rho \cdot \omega / M = 100 \cdot 0,8 \cdot 0,96 / 46 = 1,67 \text{ моль}$$

$$v(\text{CH}_3\text{COOH}) = 200 \cdot 1,07 \cdot 0,8 / 60 = 2,85 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = (100 \cdot 0,8 \cdot 0,04 + 200 \cdot 1,07 \cdot 0,2) / 18 = 2,56 \text{ моль}$$

В состоянии равновесия образуется по x моль $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и H_2O .

Состав равновесной смеси в молях:

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1,67 - x$$

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2,85 - x$$

$$v(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = x$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 2,56 + x$$

Если объем смеси принять постоянным, то концентрации в выражении для константы равновесия можно заменить на количество вещества:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{x \cdot (2,56 + x)}{(1,67 - x)(2,85 - x)} = 0,15$$

Раскрыв скобки, получаем уравнение:

$$0,85x^2 + 3,24x - 0,57 = 0$$

$$x = 0,17 \text{ (моль)}$$

Т.о., в смеси содержится 0,17 моль $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($m = 0,17 \cdot 88 = 0,15$), что соответствует 10% превращения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 6% превращения CH_3COOH .

Критерии оценивания:

| | | | |
|--|---------------------------|---|------------------|
| 1) Написаны термохимические уравнения горения С, Н ₂ , С ₂ Н ₅ ОН, CH ₃ COOH, CH ₃ COOC ₂ H ₅ | - по 1 баллу за уравнение | - | 5 баллов |
| 2) Вычислены теплоты образования С ₂ Н ₅ ОН, CH ₃ COOH, CH ₃ COOC ₂ H ₅ | | - | 6 баллов |
| 3) Вычислена теплота реакции этерификации | | - | 2 балла |
| 4) Вычислена ΔG^0 реакции этерификации | | - | 2 балла |
| 5) Вычислена константа равновесия реакции | | - | 2 балла |
| 6) Записано выражение для константы равновесия и найдено равновесное количество этилацетата | | - | 3 балла |
| ИТОГО | | - | 20 баллов |

Задача 3

Соединение **A** состава C_4H_8O реагирует с водным раствором перманганата калия, бромной водой и газообразным бромоводородом, образуя соединения **Б, В, Г**. При нагревании **Б, В, Г** с водой во всех трех реакциях образуется органическое соединение **Д**. При этом в двух водных растворах содержится вещество **Е**, в третьем – вещество **Ж**; одно из веществ (**Е** или **Ж**) при взаимодействии с **Д** в присутствии кислоты образует соединение **Х** и **У** состава $C_4H_{10}O_2$ и $C_6H_{14}O_2$.

1) Напишите структурные формулы всех устойчивых ациклических соединений состава C_4H_8O .

2) Выберите из этих изомеров формулы тех соединений, которые будут реагировать со всеми тремя названными реагентами.

3) Установите структурную формулу **A**.

4) Напишите схемы описанных в задании превращений.

5) Предложите 1 – 2 способа получения вещества **A**.

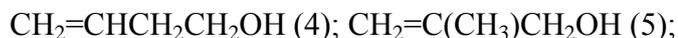
Решение

1) Вещества состава C_4H_8O принадлежат к гомологическим рядам $C_nH_{2n}O$ и должны иметь либо двойную связь $C=C$ или $C=O$, либо иметь циклическое строение.

Ациклические соединения могут относиться к классу карбонильных соединений:



Непредельных спиртов:



Цис- и транс- $CH_3CH=CHCH_2OH$ (6, 7); $CH_2=CHCH(OH)CH_3$ (8);

Непредельных эфиров: $CH_2=CHCH_2-O-CH_3$ (9);

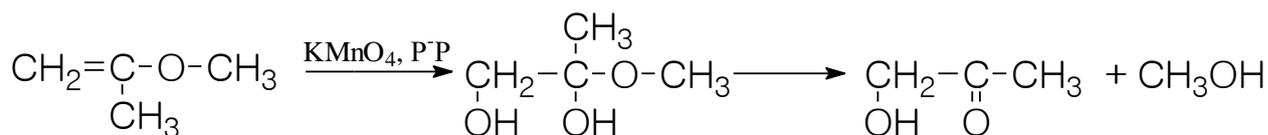
Цис- и транс- $CH_3CH=CH-O-CH_3$ (10, 11);

$CH_2=C(CH_3)-O-CH_3$ (12); $CH_2=CH-O-CH_2CH_3$ (13).

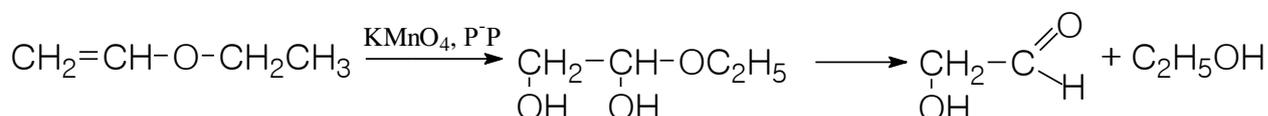
2) Все непредельные соединения 4 – 13 будут реагировать с перманганатом калия, бромоводородом и бромом (карбонильные соединения 1 – 3 в присутствии бромоводорода могут вступать в реакцию конденсации).

3) Непредельные спирты 4 - 8 и непредельные эфиры 9 – 11 не полностью удовлетворяют условиям задачи в отношении дальнейших превращений продуктов **Б, В, Г**. Только эфиры 12 и 13 в реакциях с перманганатом калия образуют полуацетали, претерпевающие дальнейшие превращения:

(12)



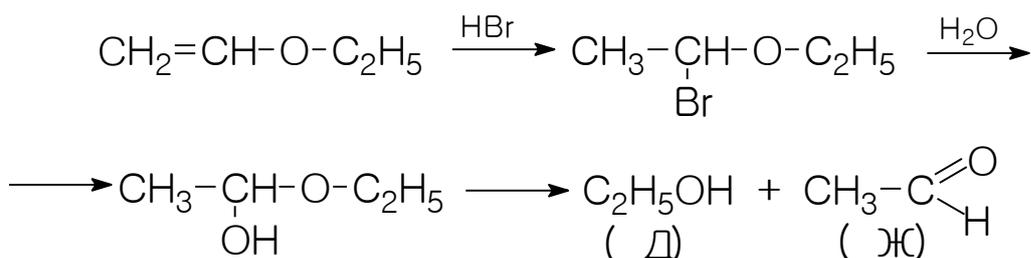
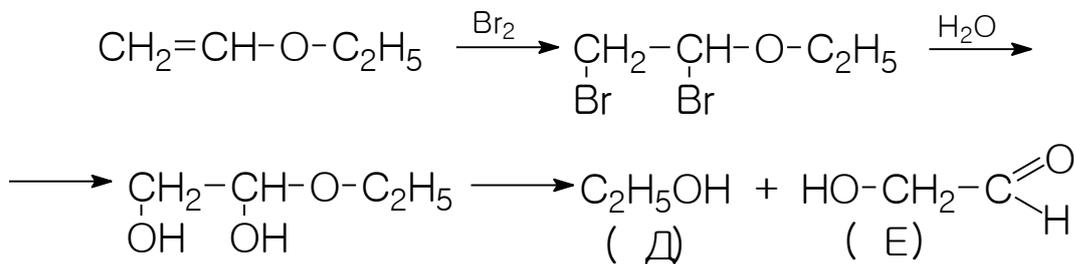
(13)



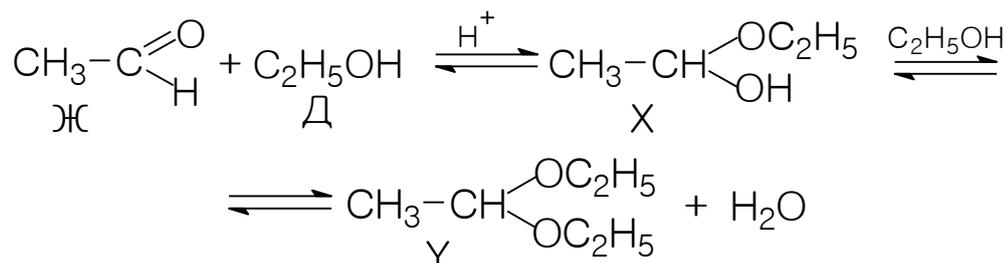
Формулы соединений А и Х отличаются от формулы Y на два атома углерода. Этому требованию отвечают превращения эфира (13).

Соединение А – виниловый эфир $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$.

4)

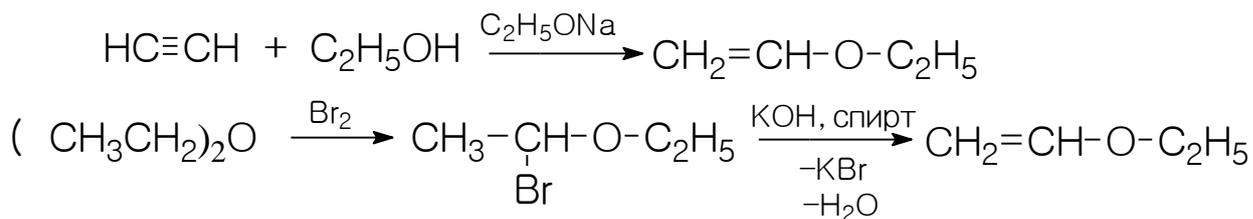


В реакциях А с KMnO_4 , Br_2 и HBr образуется этанол (Д), в реакции в Br_2 образуется ацетальдегид (Ж), а в реакциях с KMnO_4 и HBr образуется 2-гидроксиэтаналь (гликолевый альдегид) (Е).



(Гликолевый альдегид Е реагирует в этих условиях более сложным образом).

5) Синтез винилового эфира может быть осуществлен двумя способами:



Критерии оценивания:

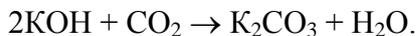
- | | | | |
|--|--------------|--------------|------------------|
| 1) Написаны 11 структурных формул всех устойчивых ациклических соединений | по 0,5 балла | - | 5,5 балла |
| 2) Приведено обоснование, что вещество А – виниловый эфир | | - | 0,5 балла |
| 3) Приведены структурные формулы всех указанных в задаче веществ А, Б, В, Г, Д, Е, Ж, Х, Y | | - по 1 баллу | - 9 баллов |
| 4) Приведены превращения винилового эфира под действием KMnO_4 , HBr , Br_2 | | - по 1 баллу | - 3 балла |
| 5) Приведено 2 способа получения винилового эфира | | | - 2 балла |
| ИТОГО | | | 20 баллов |

Задание 4

22,4 литра смеси CO и CO₂ с относительной плотностью по водороду 16 пропустили через 224 г раствора KOH с массовой долей 10%. Какая соль и в каком количестве получилась в результате реакции? Рассчитайте массовые доли веществ в получившемся растворе.

Решение

1) CO – несолеобразующий оксид, значит, в реакцию вступает только CO₂.



2) Найдем объем CO₂ в смеси:

Молярная масса $M = 2 \cdot 16 = 32$ г/моль. Количество смеси 1 моль, тогда количество CO = x моль, а количество CO₂ = $(1 - x)$ моль.

$$28x + 44(1 - x) = 32$$

$$28x + 44 - 44x = 32$$

$$16x = 12$$

$$x = 0,75 \text{ (моль)}, \text{ тогда } \nu(\text{CO}_2) = 0,25 \text{ (моль)}$$

3) Рассчитаем количество KOH:

$$m(\text{KOH}) = 224 \cdot 0,1 = 22,4 \text{ г}$$

$$\nu(\text{KOH}) = 22,4/56 = 0,4 \text{ моль.}$$

KOH – в недостатке, => реагирует полностью. Получившаяся при этом средняя соль будет далее реагировать с оставшимся углекислым газом.



$$\nu(\text{K}_2\text{CO}_3) = \nu(\text{KOH})/2 = 0,2 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{CO}_2)_{\text{прореагир.}} = 0,2 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{CO}_2)_{\text{ост.}} = 0,25 - 0,2 = 0,05 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{K}_2\text{CO}_3)_{\text{прор.}} = \nu(\text{CO}_2) = 0,05 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{KHCO}_3) = 0,1 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{K}_2\text{CO}_3)_{\text{ост.}} = 0,2 - 0,05 = 0,15 \text{ моль}$$

4) Рассчитаем массу полученного раствора:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{KOH})_{\text{р-ра}} + m(\text{CO}_2)$$

$$m(\text{CO}_2) = 0,25 \cdot 44 = 11 \text{ г}$$

$$m(\text{р-ра}) = 224 + 11 = 235 \text{ г}$$

5) Рассчитаем массовые доли полученных солей в растворе:

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,15 \cdot 138 = 20,7 \text{ г}$$

$$m(\text{KHCO}_3) = 0,1 \cdot 100 = 10 \text{ г}$$

$$\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 20,7/235 = 0,088 \text{ (8,8\%)}$$

$$\omega(\text{KHCO}_3) = 10/235 = 0,042 \text{ (4,2\%)}$$

Критерии оценивания:

- | | | |
|--|--------------|--------------------|
| 1) Определено, что со щелочью будет взаимодействовать только CO, написаны 2 уравнения реакций | - по 2 балла | - 4 балла |
| 2) Рассчитан количественный состав смеси | | - 4 балла |
| 3) Напйдены количества солей в конечном растворе | | - 4 балла |
| 4) Рассчитана масса конечного раствора | | - 4 балла |
| 5) Найденны массы солей в конечном растворе и рассчитаны их массовые доли | | - 4 балла |
| ИТОГО | | - 20 баллов |

Задание 5

Дана цепочка превращений следующих веществ:

1. $A = B + B$
2. $B + C_2H_5Cl = \Gamma$
3. $\Gamma + C_2H_5Cl = Д + A$
4. $B + TiCl_4 = A + E$
5. $B + C_4H_8Cl_2 = A + Ж$
6. $B + N_2O_4 = И + NO$

1. Расшифруйте вещества **A – И**, если известно, что вещество **A** придает горький вкус морской воде. **B, B** и **E** являются простыми веществами. Реакции 1 и 4 проходят при высокой температуре. Реакция 1 идет под действием электрического тока. Реакцию 2 проводят в диэтиловом эфире.

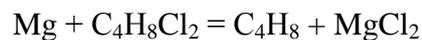
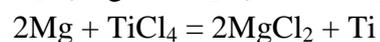
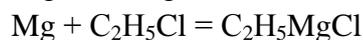
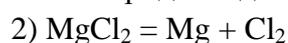
2. Напишите уравнения реакций 1 – 6.

3. Что может представлять из себя вещество **Ж**? Обсудите все возможные варианты, назовите продукты реакций.

Решение

1) Горький вкус воде придают соединения магния. Очевидно, что реакция 1 – это электролиз расплава. В результате ее получают два простых вещества, \Rightarrow , вещество **A** – галогенид магния, а именно его хлорид (это следует из реакции 4).

При взаимодействии с хлорэтаном идет реакция присоединения. Галогены с предельными углеводородами могут вступать только в реакции замещения, поэтому **B** – это магний, а **Г** – это магний-органическое соединение – реактив Гриньяра – этилмагнийхлорид. Тогда **B** – хлор, **Д** – бутан, **E** – титан, **И** – нитрат магния.



3) В зависимости от взаимного расположения атомов хлора в молекуле $C_4H_8Cl_2$ могут получаться различные продукты. В случае, если атомы хлора расположены у одного атома углерода может в заметных количествах образовываться октен. Если атомы хлора расположены у двух соседних атомов углерода, получают непредельные углеводороды – бутен-1 ($CH_2=CH-CH_2-CH_3$) или бутен-2 ($CH_3-CH=CH-CH_3$). Когда атомы хлора расположены через два атома углерода, получится циклический углеводород – циклобутан – в незначительных количествах. Теоретически. Если атомы хлора расположены через один, то должен получаться метилциклопропан.

Критерии оценивания:

| | | | |
|--|------------|---|-----------|
| 1) За установление состава веществ A и Г | по 2 балла | - | 4 балла |
| 2) За установление веществ B, B, Д, E, Ж, И | по 1 баллу | - | 6 баллов |
| 3) За написание уравнений реакций | по 1 баллу | - | 6 баллов |
| 4) За обсуждение состава и названия вещества Ж | | - | 4 балла |
| ИТОГО | | - | 20 баллов |