

IChO 1973

Теоретические задачи и решения · София, Болгария · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1973/

Задача 1: Продукт нитрования гидроксипроизводного бензола и его электровосстановление

При нитровании гидроксипроизводного бензола образуется соединение, содержащее 49.0 % кислорода по массе. Для полного электровосстановления 0.458 г этого соединения требуется заряд 4350 Кл при выходе по току 80 %.

Задание:

1.1 Определите простейшую и структурную формулы соединения, если продуктом электрохимического восстановления является ароматическое гидроксиаминопроизводное.

F (постоянная Фарадея) = $96\,500\text{ C mol}^{-1}$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1** Простейшая формула — $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Ожидаемый продукт нитрования — **2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота)**, $\text{Oc1c}([N+](=O)[O-])\text{cc}([N+](=O)[O-])\text{cc}1[N+](=O)[O-]$. Его структурная формула — $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, причём гидроксильная группа находится в положении 1, а нитрогруппы — в положениях 2, 4 и 6.

Решение

1.1

Пусть продукт нитрования содержит h гидроксильных групп и n нитрогрупп в бензольном кольце. Тогда он содержит шесть атомов углерода, $6 - n$ атомов водорода, n атомов азота и $h + 2n$ атомов кислорода. При использовании обычных округлённых атомных масс его молярная масса равна

$$M = [6(12) + (6 - n) + 14n + 16(h + 2n)]\text{g mol}^{-1} = (78 + 16h + 45n)\text{g mol}^{-1}.$$

При восстановлении нитрогруппы до аминогруппы степень окисления азота изменяется от +3 до -3, что требует **шести электронов на каждую нитрогруппу**.

Лишь 80 % пропущенного заряда расходуется на требуемое восстановление:

$$Q_{\text{effective}} = 0.80(4350\text{ C}) = 3480\text{ C}.$$

Таким образом, количество вещества израсходованных электронов составляет

$$n(e^-) = \frac{3480 \text{ C}}{96\,500 \text{ C mol}^{-1}} = 0.0360622 \text{ mol}.$$

На каждый моль соединения требуется $6n$ молей электронов, поэтому

$$\frac{0.458 \text{ g}}{M}(6n) = 0.0360622 \text{ mol},$$

откуда

$$\boxed{\frac{M}{n} = 76.20 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Массовая доля кислорода даёт второе соотношение:

$$0.490 = \frac{(16.0 \text{ g mol}^{-1})(h + 2n)}{M}.$$

Следовательно,

$$\frac{h}{n} = \frac{0.490(76.2017)}{16.0} - 2 = 0.33368.$$

Объединяя этот результат с выражением для молярной массы и подставляя численные значения масс в g mol^{-1} , получаем

$$76.2017 = \frac{78}{n} + 16(0.33368) + 45,$$

откуда

$$n \simeq 3.016, \quad h \simeq 1.006.$$

Таким образом, искомые целые числа групп равны

$$\boxed{n = 3, \quad h = 1}.$$

Соединение представляет собой тринитрофенол с молекулярной, а также простейшей формулой

$$\boxed{\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7}, \quad M = 229 \text{ g mol}^{-1}.$$

Соответствующие проверочные расчёты дают

$$w_{\text{O}} = \frac{7(16)}{229} \times 100\% = 48.91\%,$$

и

$$Q = \frac{(0.458/229) \text{ mol} \times 18 \times 96\,500 \text{ C mol}^{-1}}{0.80} = 4342.5 \text{ C},$$

причём оба результата близки к значениям, приведённым в условии.

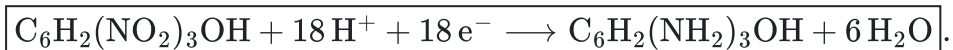
Исходное гидроксипроизводное бензола — **фенол**, Oc1ccccc1. Его гидроксильная группа направляет нитрование в два орто-положения и пара-положение. Поэтому введение трёх нитрогрупп приводит к ожидаемому продукту — **2,4,6-тринитрофенолу**, указанному выше. Чтобы изобразить его структуру, расположите гидроксильную группу у атома углерода 1 бензольного кольца, нитрогруппы — у атомов углерода 2, 4 и 6, а атомы водорода — у атомов углерода 3 и 5.

Уравнение нитрования с расставленными коэффициентами имеет вид



Здесь реагентом служит **азотная кислота**, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$, а сопутствующим продуктом является **вода**, O .

При полном электровосстановлении образуется **2,4,6-триаминофенол**, Oc1c(N)cc(N)cc1N , с формулой $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Уравнение полуреакции восстановления с расставленными коэффициентами имеет вид



Ионы водорода в этом уравнении полуреакции в кислой среде представляют собой **протоны**, $[\text{H}^+]$.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Сгорание газообразного углеводорода в закрытом сосуде

Смесь газообразного углеводорода и кислорода находится в сосуде объёмом 1 дм^3 при температуре 406.5 К и давлении $101\,325 \text{ Па}$. Кислорода в смеси в два раза больше, чем необходимо для реакции с углеводородом. После сгорания углеводорода давление в сосуде (при той же температуре) увеличивается на 5% .

Задание:

2.1 Какой углеводород находился в смеси, если масса воды, образовавшейся при сгорании, составила 0.162 г .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1** Молекулярная формула — C_3H_6 . Углеводородом может быть **пропен** $\text{C}=\text{CC}$ или **циклопропан** C1CC1 ; приведённые данные не позволяют различить эти два изомера.

Решение

2.1

Пусть углеводород имеет формулу C_xH_y , а его исходное количество составляет a моль. При его полном сгорании расходуется кислород $\text{O}=\text{O}$ и образуются диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и вода O :



При 406.5 К и указанных давлениях образовавшаяся вода остаётся в газообразном состоянии. Если считать газы идеальными, то при постоянных температуре и объёме давление пропорционально суммарному количеству газов.

Исходное суммарное количество газов равно

$$n_i = \frac{pV}{RT} = \frac{(101325 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(406.5 \text{ K})} \approx 3.00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Количество образовавшейся воды равно

$$n_{\text{water}} = \frac{0.162 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 9.00 \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{ay}{2}.$$

Поскольку исходное количество кислорода в два раза превышает количество, необходимое для сгорания,

$$n_{\text{oxygen},i} = 2a \left(x + \frac{y}{4} \right).$$

Таким образом,

$$n_i = a + 2a \left(x + \frac{y}{4} \right) = a \left(1 + 2x + \frac{y}{2} \right).$$

После сгорания остаётся половина исходного количества кислорода. Складывая количество этого избыточного кислорода с количествами диоксида углерода и воды, получаем

$$n_f = ax + \frac{ay}{2} + a \left(x + \frac{y}{4} \right) = a \left(2x + \frac{3y}{4} \right).$$

Следовательно,

$$n_f - n_i = a \left(\frac{y}{4} - 1 \right) = \frac{n_{\text{water}}}{2} - a.$$

Увеличение давления на 5% даёт

$$n_f - n_i = 0.05n_i \approx 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно, исходное количество углеводорода составляло

$$a = \frac{9.00 \times 10^{-3}}{2} - 1.50 \times 10^{-3} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Индекс при водороде находим по количеству образовавшейся воды:

$$y = \frac{2n_{\text{water}}}{a} = \frac{2(9.00 \times 10^{-3})}{3.00 \times 10^{-3}} = 6.$$

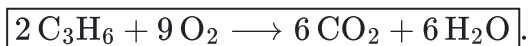
Используя исходное суммарное количество газов, получаем

$$1 + 2x + \frac{y}{2} = \frac{n_i}{a} \approx 10,$$

откуда

$$1 + 2x + 3 = 10 \implies x = 3.$$

Таким образом, молекулярная формула — $\boxed{\text{C}_3\text{H}_6}$, а уравнение сгорания с расставленными коэффициентами имеет вид



Для проверки заметим, что на один моль углеводорода исходная смесь содержит $1 + 9 = 10$ моль газа. После сгорания она содержит $3 + 3 + 4.5 = 10.5$ моль, что даёт в точности указанное увеличение давления на 5%.

И пропен $C=CC$, и циклопропан $C1CC1$ имеют эту формулу и удовлетворяют условиям задачи.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Диссоциация уксусной и хлорноватистой кислот в смеси

Равные объёмы (10 cm^3) 0.01 -молярных растворов CH_3COOH и $HClO$ смешали, а затем разбавили до общего объёма 100 cm^3 . Константа диссоциации CH_3COOH равна 1.8×10^{-5} , а для $HClO$ она составляет 3.7×10^{-8} .

Задания:

Рассчитайте:

3.1 степень диссоциации каждой из кислот в растворе,

3.2 степень диссоциации $HClO$, если бы разбавленный раствор не содержал CH_3COOH ,

3.3 значение pH раствора, содержащего одновременно CH_3COOH и $HClO$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1** В смеси:
 - Уксусная кислота, $CC(=O)O$: $\alpha = 0.125$, или 12.5% .
 - Хлорноватистая кислота, $OSCl$: $\alpha = 2.94 \times 10^{-4}$, или 0.0294% .
- **3.2** Хлорноватистая кислота в отсутствие уксусной кислоты: $\alpha = 6.06 \times 10^{-3}$, или 0.606% .
- **3.3** Для смеси $pH = 3.90$.

Решение

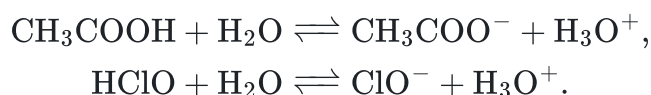
Используем концентрации вместо активностей и пренебрегаем автопротолизом воды. Помимо двух названных выше кислот, в системе присутствуют вода, O ; ион гидроксония, $[OH_3^+]$; ацетат-ион, $CC(=O)[O^-]$; и гипохлорит-ион, $[O^-]Cl$.

3.1 Степень диссоциации каждой кислоты в смеси

После разбавления аналитическая концентрация каждой кислоты одинакова:

$$C = (0.01\text{ mol dm}^{-3}) \frac{10\text{ cm}^3}{100\text{ cm}^3} = 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}.$$

Равновесия диссоциации имеют вид



В обоих равновесиях концентрация ионов гидроксония одна и та же:

$$h = [H_3O^+].$$

Пусть α_1 и α_2 — степени диссоциации уксусной и хлорноватистой кислот соответственно. Их равновесные концентрации равны

$$\begin{aligned} &= C\alpha_1, & [\text{CH}_3\text{COOH}] &= C(1 - \alpha_1), \\ [\text{ClO}^-] &= C\alpha_2, & [\text{HClO}] &= C(1 - \alpha_2). \end{aligned}$$

Следовательно,

$$K_1 = \frac{h\alpha_1}{1 - \alpha_1}, \quad K_2 = \frac{h\alpha_2}{1 - \alpha_2},$$

откуда

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{h + K_1}, \quad \alpha_2 = \frac{K_2}{h + K_2}.$$

Здесь и далее концентрации, входящие в выражения для констант равновесия, выражены в mol dm^{-3} .

Условие электронейтральности требует

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{ClO}^-] = C(\alpha_1 + \alpha_2).$$

Таким образом, h удовлетворяет уравнению

$$h = C \left(\frac{K_1}{h + K_1} + \frac{K_2}{h + K_2} \right).$$

Подставляя $C = 1.0 \times 10^{-3}$, $K_1 = 1.8 \times 10^{-5}$ и $K_2 = 3.7 \times 10^{-8}$, получаем положительное решение

$$h = 1.25623 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.25623 \times 10^{-4} + 1.8 \times 10^{-5}} = 0.125328 \approx \boxed{12.5\%}, \\ \alpha_2 &= \frac{3.7 \times 10^{-8}}{1.25623 \times 10^{-4} + 3.7 \times 10^{-8}} = 2.94446 \times 10^{-4} \approx \boxed{0.0294\%}. \end{aligned}$$

Уксусная кислота диссоциирует в достаточной степени, поэтому учёт уменьшения её концентрации с помощью множителя $1 - \alpha_1$ заметно повышает точность расчёта.

3.2 Степень диссоциации хлорноватистой кислоты в отсутствие уксусной кислоты

Её аналитическая концентрация остаётся равной

$$C = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

В отсутствие уксусной кислоты положим

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}^-].$$

Тогда $[\text{HClO}] = C - x$, откуда

$$K_2 = \frac{x^2}{C - x}.$$

Преобразуя уравнение и выбирая положительный корень, получаем

$$x^2 + K_2x - K_2C = 0,$$

$$x = \frac{\sqrt{K_2^2 + 4K_2C} - K_2}{2} = 6.06429 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{x}{C} = 6.06429 \times 10^{-3} \approx \boxed{0.606\%}.$$

Более высокая степень диссоциации в этом случае иллюстрирует влияние общего иона: ионы гидроксония, образующиеся при диссоциации уксусной кислоты, подавляют диссоциацию хлорноватистой кислоты в смеси.

3.3 pH смеси

Используя концентрацию ионов гидроксония, полученную в пункте 3.1, находим

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = -\log_{10}(1.25623 \times 10^{-4}) = 3.90093.$$

Таким образом,

$$\boxed{\text{pH} = 3.90}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Осадок и сухой остаток из двух неизвестных растворов

При смешивании растворов двух неизвестных веществ в стехиометрическом соотношении образуется 1.25 г осадка, содержащего соль двухвалентного металла М. При нагревании до 1100 °С осадок разлагается с образованием 0.70 г твёрдого оксида металла МО и другого, газообразного оксида. После выпаривания фильтрата остаётся сухой остаток массой 2.0 г, который при термическом разложении при 215 °С даёт два продукта: газообразный оксид и 0.90 г водяного пара. Общий объём газообразной смеси составляет 1.68 дм³ (при нормальных условиях).

Задание:

4.1 Определите неизвестные соединения и напишите химические уравнения упомянутых выше реакций.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 4.1** Исходные растворённые вещества — **нитрат кальция** и **карбонат аммония**.
Металл — **кальций**, осадок — **карбонат кальция**, сухой остаток — **нитрат аммония**.

Роль	Соединение	Формула	SMILES
Исходное растворённое вещество	Нитрат кальция	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	<chem>[Ca+2].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-]</chem>

Роль	Соединение	Формула	SMILES
Исходное растворённое вещество	Карбонат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	<chem>[NH4+] . [NH4+] . [O-]C(=O)[O-]</chem>
Осадок	Карбонат кальция	CaCO_3	<chem>[Ca+2] . [O-]C(=O)[O-]</chem>
Твёрдый продукт разложения	Оксид кальция	CaO	<chem>[Ca+2] . [O-2]</chem>
Газ, выделяющийся из осадка	Диоксид углерода	CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Сухой остаток фильтрата	Нитрат аммония	NH_4NO_3	<chem>[NH4+] . [O-][N+](=O)[O-]</chem>
Оксид, образующийся из сухого остатка	Оксид азота(I)	N_2O	<chem>N#[N+] [O-]</chem>
Другой продукт разложения	Вода	H_2O	<chem>O</chem>

Записи SMILES с несвязанными компонентами указывают ионы, из которых состоят соли; они не описывают их кристаллические решётки.

Решение

4.1

Используем общепринятое значение молярного объёма при нормальных условиях $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ и округлённые атомные молярные массы. В промежуточных расчётах сохраняем дополнительные значащие цифры.

Определение сухого остатка

Рассматривая указанный объём как эквивалентный объём обоих продуктов разложения сухого остатка, приведённый к нормальным условиям, получаем

$$n_{\text{общ}} = \frac{1.68 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol}.$$

Количество образовавшейся воды равно

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.90 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

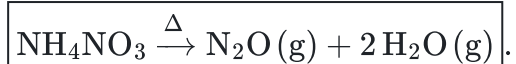
Следовательно, количество и масса газообразного оксида составляют

$$\begin{aligned} n_{\text{оксида}} &= 0.0750 - 0.0500 = 0.0250 \text{ mol}, \\ m_{\text{оксида}} &= 2.0 - 0.90 = 1.1 \text{ g}, \end{aligned}$$

а его молярная масса равна

$$M_{\text{оксида}} = \frac{1.1 \text{ g}}{0.0250 \text{ mol}} = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Молярное соотношение оксида и воды составляет 1 : 2. Разложение при 215°C с образованием оксида с молярной массой 44 g mol^{-1} и воды в таком соотношении позволяет определить сухой остаток как **нитрат аммония**, дающий **оксид азота(I)**:



Его молярная масса составляет 80.0 g mol^{-1} , поэтому остаток содержит

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{2.0 \text{ g}}{80.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

При этом образуется 0.0500 mol , или 0.90 g , воды, а общий эквивалентный объём газов составляет

$$(0.0250 + 0.0500) \times 22.4 = 1.68 \text{ dm}^3,$$

как и требуется.

Определение металла и осадка

Растворимый продукт — нитрат аммония. Поскольку нитраты и соли аммония растворимы, исходными растворёнными веществами являются нитрат двухвалентного металла и аммонийная соль аниона, образующего осадок.

Каждый моль нитрата металла даёт две нитратные группы и, следовательно, приводит к образованию двух молей нитрата аммония. Таким образом,

$$n(\text{MO}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{2} = 0.0125 \text{ mol}.$$

Молярная масса оксида металла равна

$$M(\text{MO}) = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 56 \text{ g mol}^{-1}.$$

Вычитая вклад кислорода, получаем

$$M(\text{M}) = 56 - 16 = 40 \text{ g mol}^{-1},$$

что позволяет определить металл как **кальций**.

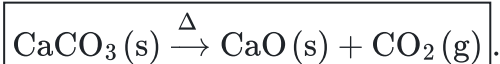
Масса осадка в расчёте на один моль кальция составляет

$$\frac{1.25 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это соответствует карбонату кальция:

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3(16) = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

При 1100°C он разлагается согласно уравнению



Расчётные массы составляют

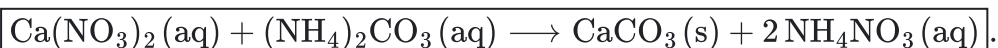
$$m(\text{CaO}) = 0.0125 \times 56 = 0.70 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.0125 \times 44 = 0.55 \text{ g}.$$

Их сумма равна 1.25 g , что подтверждает определение осадка.

Исходная реакция

Следовательно, два неизвестных соединения — нитрат кальция и карбонат аммония:



При выпаривании фильтрата растворитель удаляется и остаётся твёрдый нитрат аммония.
Расчётная масса остатка равна

$$2(0.0125 \text{ mol})(80.0 \text{ g mol}^{-1}) = 2.0 \text{ g},$$

что согласуется с условием задачи.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Кратчайшие пути синтеза этилбензоата и аминокислот

Используя свои знания о свойствах бензола и его производных, напишите уравнения химических реакций, с помощью которых можно кратчайшим путём получить этиловый эфир бензойной кислоты, а также о-, м- и п-аминобензойные кислоты.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Если взять **бензол** в качестве общего исходного вещества, обычные короткие пути синтеза имеют следующий вид:

- **Этилбензоат**, CCOC(=O)c1ccccc1: бензол → толуол → бензойная кислота → этилбензоат. **Три реакции.**
- **о-Аминобензойная кислота (2-аминобензойная кислота, антраниловая кислота)**, Nc1ccccc1C(=O)O: бензол → толуол → 2-нитротолуол → 2-нитробензойная кислота → 2-аминобензойная кислота. **Четыре реакции.**
- **м-Аминобензойная кислота (3-аминобензойная кислота)**, Nc1cccc(C(=O)O)c1: бензол → толуол → бензойная кислота → 3-нитробензойная кислота → 3-аминобензойная кислота. **Четыре реакции.**
- **п-Аминобензойная кислота (4-аминобензойная кислота)**, Nc1ccc(C(=O)O)cc1: бензол → толуол → 4-нитротолуол → 4-нитробензойная кислота → 4-аминобензойная кислота. **Четыре реакции.**

Физическое разделение изомеров не считается химической реакцией.

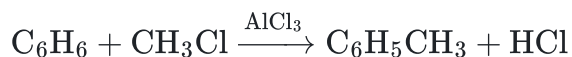
Решение

Ключевой выбор — **на каком этапе проводить нитрование**. Метильная группа направляет электрофильное замещение преимущественно в **орто- и пара-положения**, тогда как карбоксильная группа направляет его преимущественно в **мета-положение**. При синтезе каждой из аминокислот восстанавливайте нитрогруппу после окисления метильной группы, чтобы аминогруппа не подвергалась действию сильного окислителя.

Приведённые ниже уравнения окисления представляют собой **сокращённые ионные уравнения с расставленными коэффициентами** для реакций с дихроматом в кислой среде при нагревании.

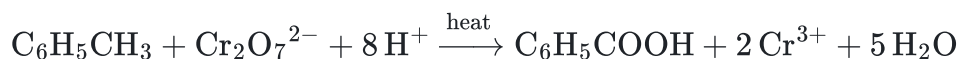
Этиловый эфир бензойной кислоты

Сначала получите толуол, Cc1ccccc1, метилированием бензола, c1ccccc1, хлорметаном, CCl, по реакции Фриделя–Крафтса в присутствии безводного хлорида алюминия:

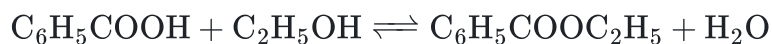


Используйте избыток бензола, чтобы ограничить дальнейшее метилирование.

Окислите боковую метильную группу для получения бензойной кислоты, O=C(O)c1ccccc1:



Наконец, проведите этерификацию этанолом, CCO, при нагревании в присутствии каталитического количества серной кислоты:

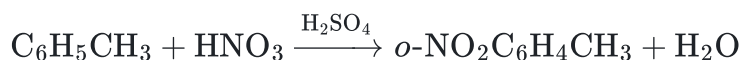


Избыток этанола или удаление воды смещает равновесие в сторону образования этилбензоата.

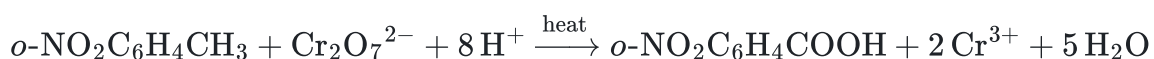
о-Аминобензойная кислота

Получите толуол описанным выше метилированием, затем проведите его нитрование концентрированными азотной и серной кислотами. При нитровании образуются преимущественно орто- и пара-изомеры, а также небольшое количество мета-изомера. Отделите необходимый орто-изомер — **2-нитротолуол**, Cc1ccccc1[N+](=O)[O-].

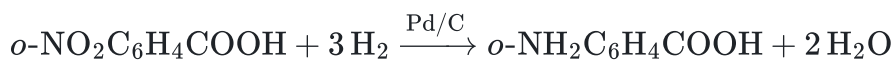
Уравнение образования орто-продукта:



Окислите его метильную группу с получением **2-нитробензойной кислоты**, O=C(O)c1ccccc1[N+](=O)[O-]:



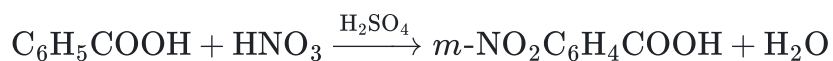
Затем селективно гидрируйте нитрогруппу, например водородом в присутствии палладия на угле:



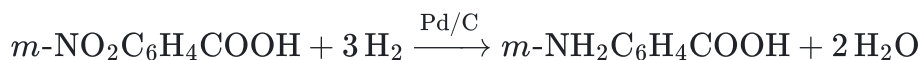
В ходе окисления и восстановления заместители сохраняют свои положения, и образуется 2-аминобензойная кислота.

м-Аминобензойная кислота

Получите бензойную кислоту с помощью первых двух реакций пути синтеза этилбензоата. Проведите её нитрование концентрированными азотной и серной кислотами при нагревании, поскольку карбоксильная группа дезактивирует кольцо:



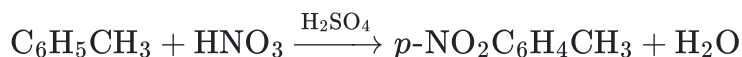
Карбоксильная группа является мета-ориентантом, поэтому основной продукт — **3-нитробензойная кислота**, O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1. Выделите этот продукт и восстановите его нитрогруппу:



В результате образуется 3-аминобензойная кислота.

п-Аминобензойная кислота

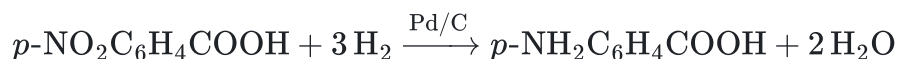
Получите толуол и проведите его нитрование, как описано выше, выделив пара-фракцию — **4-нитротолуол**, Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1:



Окислите метильную группу для получения **4-нитробензойной кислоты**, O=C(O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1:



Наконец, восстановите нитрогруппу:



Таким образом получают 4-аминобензойную кислоту без введения защитной группы для аминогруппы.

Для полноты приведём SMILES остальных молекул и ионов, использованных в этих уравнениях:

Частица	SMILES
Хлороводород, HCl	<chem>Cl</chem>
Азотная кислота, HNO ₃	<chem>O=[N+](O-)=O</chem>
Серная кислота, H ₂ SO ₄	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Вода, H ₂ O	<chem>O</chem>
Водород, H ₂	<chem>[H][H]</chem>
Ион водорода, H ⁺	<chem>[H+]</chem>
Дихромат-ион, Cr ₂ O ₇ ²⁻	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
Ион хрома(III), Cr ³⁺	<chem>[Cr+3]</chem>
Хлорид алюминия, AlCl ₃ , мономерное представление	<chem>Cl[Al](Cl)Cl</chem>

Эти представления не учитывают сольватацию в водном растворе; представление хлорида алюминия также не учитывает его возможную димеризацию.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Гидратация смеси двух углеводородов одного гомологического ряда

Газообразная смесь двух соседних членов одного гомологического ряда углеводородов была в 14.4 раза плотнее водорода. Эту смесь объёмом 16.8 дм³ подвергли гидратации, а при поглощении продуктов гидратации водой получили 350 г раствора. Отобрали десять граммов этого раствора и нагрели в присутствии оксида серебра(I), полученного из 70 см³ 1 н. раствора нитрата серебра(I). Непрореагировавший Ag₂O растворили в водном растворе аммиака, а оставшийся осадок отфильтровали. Фильтрат подкислили азотной кислотой; при добавлении к нему избытка бромида натрия образовалось 9.4 г осадка.

Когда смесь непрореагировавших углеводородов смешали с водородом, взятым с 50 % избытком, и пропустили над нагретым Pt-катализатором, её объём уменьшился до 11.2 дм³. Объёмы газов измеряли при нормальных условиях.

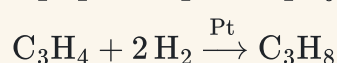
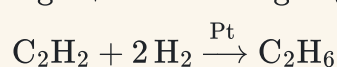
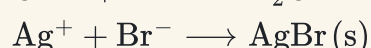
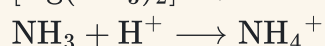
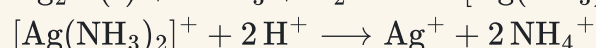
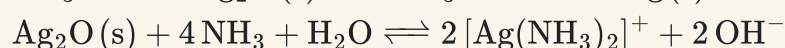
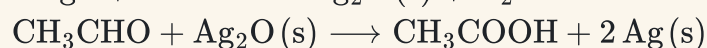
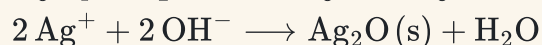
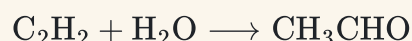
Задания:

- 6.1 Какие углеводороды входили в исходную смесь?
- 6.2 Напишите уравнения указанных выше реакций.
- 6.3 Рассчитайте состав исходной смеси в объёмных процентах.
- 6.4 Какая доля (в %) каждого углеводорода подверглась гидратации?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 6.1 **Этин (ацетилен), C₂H₂, с#с, и пропин (метилацетилен), C₃H₄, сс#с.**
- 6.2 Уравнения реакций с расставленными коэффициентами приведены ниже; аналитические реакции записаны в сокращённой ионной форме.



- 6.3 Исходная смесь содержала **80.0% этина и 20.0% пропина по объёму.**

- 6.4 Гидратации подверглись **58.3% этина** и **100% пропина**.

Решение

Используем общепринятые округлённые атомные массы, соответствующие точности этих данных:

$$A_r(\text{H}) = 1, \quad A_r(\text{C}) = 12, \quad A_r(\text{Ag}) = 108, \quad A_r(\text{Br}) = 80,$$

и молярный объём газа при нормальных условиях

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

6.1 Определение углеводов

Относительная плотность по водороду, $[\text{H}][\text{H}]$, позволяет найти среднюю молярную массу смеси:

$$\overline{M} = 14.4 M(\text{H}_2) = 14.4(2.00) = 28.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Опыт с серебром показывает, что один из продуктов гидратации восстанавливает серебро(I). Первоначально присутствовало 0.070 mol серебра(I), тогда как в конечном осадке бромида серебра содержится лишь

$$\frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

Разность соответствует серебру, восстановленному до металла.

При обычной гидратации алкенов образуются спирты, которые не вступают в эту реакцию окисления альдегидов. При обычной гидратации алкинов из этина образуется альдегид — **этаналь (уксусный альдегид)**, $\text{CC}=\text{O}$; из высших алкинов образуются кетоны. Следовательно, этин обязательно присутствует в смеси.

Соседний с ним член того же гомологического ряда — пропин. Их молярные массы,

$$M(\text{C}_2\text{H}_2) = 26.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{C}_3\text{H}_4) = 40.0 \text{ g mol}^{-1},$$

лежат по разные стороны от наблюдаемого среднего значения 28.8 g mol^{-1} , как и требуется.

6.2 Объяснение реакций

Уравнения реакций с расставленными коэффициентами приведены в пункте 6.2 раздела «Ответы».

При гидратации этина образуется этаналь, а при гидратации пропина — **пропанон (ацетон)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$. При обычной гидратации алкинов в присутствии кислотного катализатора за присоединением воды следует енол-карбонильная таутомеризация.

Этаналь окисляется до **этановой кислоты (уксусной кислоты)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. Каждый моль этанала восстанавливает один моль оксида серебра(I) с образованием **двух молей металлического серебра**. Пропанон не вступает в эту реакцию окисления альдегидов.

Оксид серебра(I) можно получить добавлением гидроксид-ионов к раствору нитрата серебра(I). После окисления аммиак растворяет оставшийся оксид, образуя растворимый **ион диамминсеребра(I)**, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] \leftarrow [\text{NH}_3]$. Этот ион имеет линейное координационное

окружение серебра; запись SMILES указывает донорно-акцепторные связи, но не задаёт эту геометрию. Металлическое серебро остаётся в виде осадка, который отфильтровывают.

При подкислении **азотной кислотой**, $O=[N^+]([O^-])O$, аммиак протонируется и аммиачный комплекс серебра разрушается. При последующем добавлении **бромид натрия**, $[Na^+].[Br^-]$, оставшееся серебро(I) осаждается в виде бромида серебра.

Другие молекулярные и ионные частицы, фигурирующие в уравнениях аналитических реакций:

Частица	SMILES
Вода	O
Аммиак	N
Ион серебра(I)	[Ag+]
Гидроксид-ион	[OH-]
Ион водорода, используемый как сокращённое обозначение в кислотно-основных реакциях в водном растворе	[H+]
Ион аммония	[NH4+]
Бромид-ион	[Br-]
Оксид серебра(I), ионная формульная единица	[Ag+].[O-2].[Ag+]
Бромид серебра, ионная формульная единица	[Ag+].[Br-]

Записи SMILES формульных единиц твёрдых веществ не отображают их кристаллические решётки.

При полном гидрировании над нагретой платиной из этина образуется **этан**, C_2H_6 , а из пропина — **пропан**, C_3H_8 . На каждый моль алкина требуется два моля водорода. Расчёт в пункте 6.4 покажет, что к этой стадии фактически остаётся только этин.

6.3 Состав исходной смеси

Пусть x — мольная доля этина. Для газов, измеренных при одинаковых условиях, мольная доля равна объёмной доле. Поэтому

$$26.0x + 40.0(1 - x) = 28.8,$$

откуда

$$x = \frac{40.0 - 28.8}{40.0 - 26.0} = 0.800.$$

Следовательно, объёмный состав смеси:

80.0% этин,	20.0% пропин.
-------------	---------------

Исходное суммарное количество вещества составляло

$$n_0 = \frac{16.8 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.750 \text{ mol}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} n_0(C_2H_2) &= 0.800(0.750) = 0.600 \text{ mol}, \\ n_0(C_3H_4) &= 0.200(0.750) = 0.150 \text{ mol}. \end{aligned}$$

6.4 Доля каждого углеводорода, подвергшаяся гидратации, в процентах

Один моль **нитрата серебра(I)**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$, соответствует одному эквиваленту серебра(I), поэтому раствор с концентрацией 1 N содержит 1 mol dm^{-3} серебра(I).

Следовательно, исходное количество серебра в опыте с аликвотой составляло

$$n_{\text{Ag,initial}} = (0.070 \text{ dm}^3)(1 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.070 \text{ mol}.$$

Невосстановленное серебро было выделено в виде бромида серебра:

$$n_{\text{Ag,unreduced}} = \frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n_{\text{Ag,reduced}} = 0.070 - 0.050 = 0.020 \text{ mol}.$$

Поскольку из одного моля этаналь образуется два моля серебра, аликвота массой 10 g содержала

$$n_{\text{этаналь,аликвота}} = \frac{0.020}{2} = 0.010 \text{ mol}.$$

Следовательно, весь раствор массой 350 g содержал

$$n_{\text{этаналь,всего}} = 0.010 \left(\frac{350}{10} \right) = 0.350 \text{ mol}.$$

При гидратации из одного моля этина образуется один моль этаналь, поэтому

$$n_{\text{этин,гидратированный}} = 0.350 \text{ mol}.$$

Таким образом, доля этина, подвергшаяся гидратации, в процентах составляла

$$\frac{0.350}{0.600} \times 100 = 58.3\%.$$

Количество оставшегося этина составляло

$$0.600 - 0.350 = 0.250 \text{ mol}.$$

Для определения степени превращения пропина обозначим через u общее число молей алкинов, не подвергшихся гидратации. Для полного гидрирования требуется $2u$ молей водорода. При избытке 50% добавленное количество составляло

$$n_{\text{H}_2,\text{added}} = 1.50(2u) = 3u.$$

После гидрирования газ содержит u молей алканов и $3u - 2u = u$ молей избыточного водорода. Поэтому общее количество вещества газа равно $2u$:

$$2u = \frac{11.2 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol},$$

откуда

$$u = 0.250 \text{ mol}.$$

Это равно уже найденному количеству оставшегося этина. Следовательно, пропина не осталось:

$$n_{\text{пропин,негидратированный}} = 0.250 - 0.250 = 0.$$

Все 0.150 mol исходного пропина подверглись гидратации:

$$\boxed{\text{Доля гидратированного пропина} = 100\%}$$

Для проверки объёма отметим, что конечный газ состоит из 0.250 mol этана и 0.250 mol водорода, занимающих при нормальных условиях объём $5.60 + 5.60 = 11.2 \text{ dm}^3$.

Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.