

Розв'язок.

Задача 1.

Речовини **A**, **B** та **C** – є естерами та структурними ізомерами. Естер **A** – є нестійким у водному розчині і при спробі розчинення гідролізує. На нейтралізацію 4,2г продуктів гідролізу **A** потрібно витратити 20г 20% розчину NaOH. Естери **B** та **C** можна прогідролізувати в умовах як лужного так і кислотного каталізів. Відомо, що продукти гідролізу усіх естерів (**A**, **B**, **C**) можуть реагувати з аміачним розчином оксиду аргентуму. При цьому з 4,2г продуктів гідролізу кожного з естерів утворюється відповідно 10,8г осаду (з **A**), 44,4г осаду (з **B**) та 12г осаду (з **C**).

- Визначте **A**, **B** та **C**.
- Наведіть схеми усіх перетворень.
- Наведіть механізм гідролізу **A**? Поясніть причину гідролітичної нестабільності?
- Наведіть механізми кислотного та лужного гідролізу **B** та **C**.
- Яку будову має аміачний розчин оксиду аргентуму? Наведіть рівняння реакції його утворення.

Розв'язок.

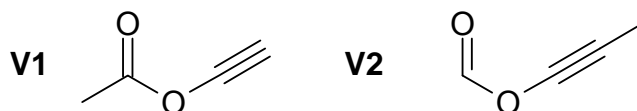
Реакція гідролізу естеру в загальному вигляді: $\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$, тобто на нейтралізацію продуктів гідролізу 1 моль естеру потрібно 1 моль NaOH.

$$v(\text{A}) = v(\text{NaOH}) = v(\text{NaOH}) \cdot \omega(\text{NaOH}) / M(\text{NaOH}) = 20 \cdot 0,2 / 40 = 0,1 \text{ (моль)}.$$

$$M(\text{A}) = v(\text{A}) \cdot m(\text{A}) = 42 \text{ (г/моль)}.$$

Але естеру з такою M не може існувати, оскільки лише $M(\text{COO}) = 48$ (г/моль), а таке угруповання міститься в кожному естері. Тобто спирт, що утворився при гідролізі теж прореагував з NaOH. Таке може бути лише у випадку нестійкого спирту з OH-групою біля потрібного зв'язку, що в водному розчині перетворюється в кислоту. Таке припущення підтверджує і гідролітична нестабільність естеру **A**.

Тоді $v(\text{A}) = 2v(\text{NaOH})$, а $M(\text{A}) = 84$ (г/моль). Тоді брутто-формула естеру $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$. Зважаючи на вищезгадане для **A** можливі лише 2 варіанти (**V1** та **V2**).



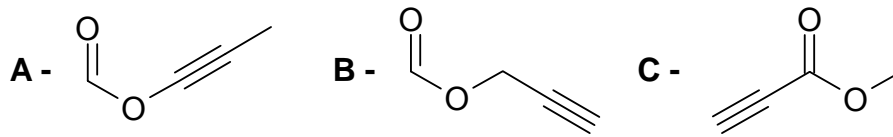
Однак лише у випадку **V2** продукти гідролізу можуть реагувати з аміачним розчином оксиду аргентуму з утворенням осаду (оскільки формиатна кислота, що утвориться, містить альдегідну групу і здатна вступати в реакцію «срібного дзеркала»). Перевіримо його масу $v(\text{A}) = v(\text{Ag})$, $m(\text{Ag}) = v(\text{Ag}) \cdot m(\text{Ag}) = 10,8$ (г).

Тобто **A** = **V2**.

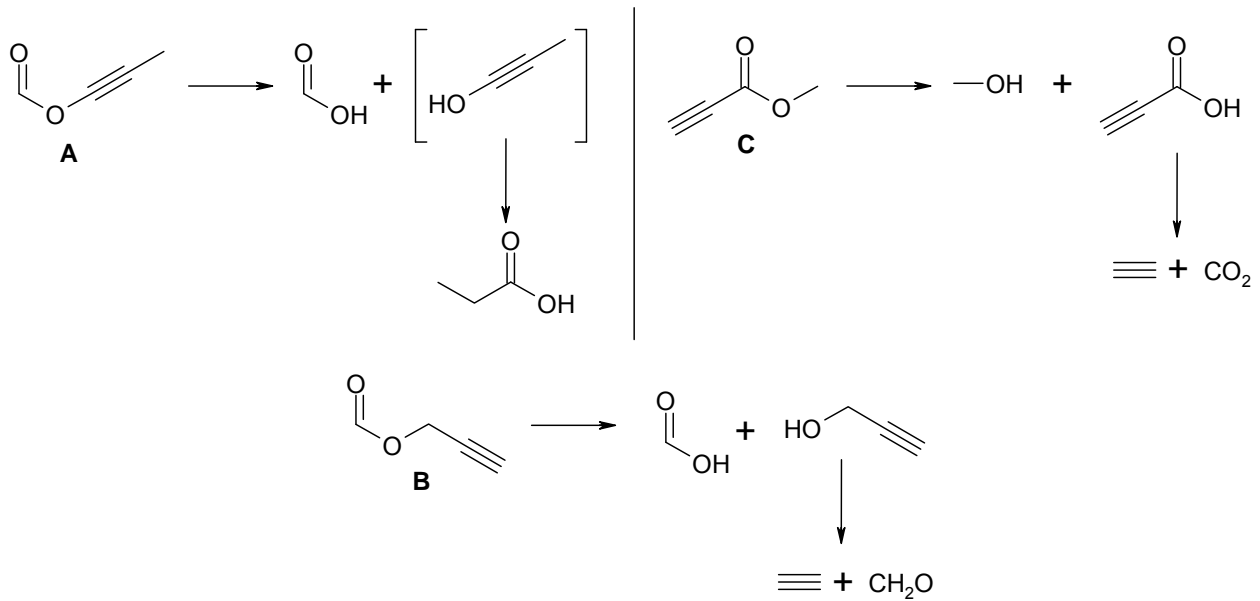
Визначимо **B** та **C**. Молярна маса осаду, що утворився при гідролізі **C** – $120 \cdot n$ (де n – співвідношення між кількістю вихідного естеру та утвореного осаду), при $n=2$, $M(\text{осаду}) = 240$ (г/моль) – це Ag_2C_2 (ацетиленід аргентуму). Ацетилен міг утворитися лише при декарбоксілюванні в умовах гідролізу ацетилен карбонової кислоти, тобто **C** – метиловий естер ацетилен карбонової кислоти.

Дуже велика кількість осаду при взаємодії продуктів розкладу **B** з аміачним розчином оксиду аргентуму теж свідчить про їх подальше перетворення на сполуки, що містять альдегідну групу або атом водню біля потрібного зв'язку. Таким умовам задовольняє лише пропіоловий естер формиатної кислоти. Нейтралізація 0,1 моль продуктів гідролізу якого дає 0,3 моль Ag та 0,05 моль Ag_2C_2 , завдяки утворенню ацетилену та формальдегіду внаслідок розкладу пропіолового спирту.

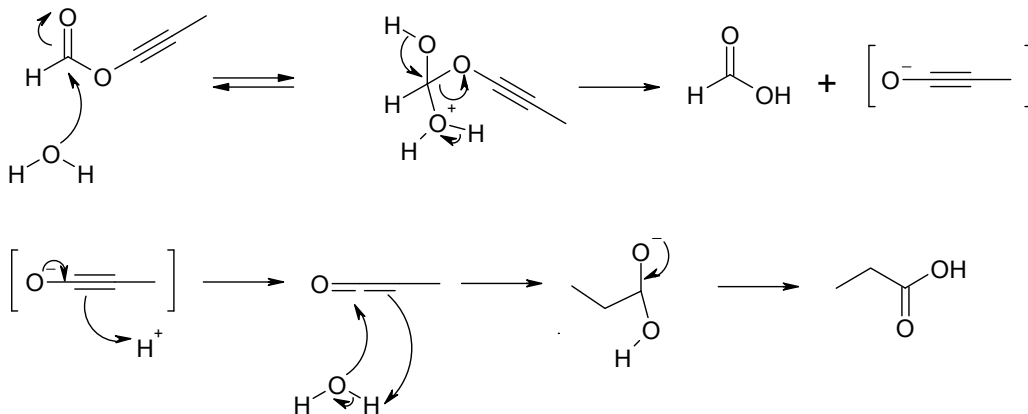
Тобто



Схеми усіх перетворень:

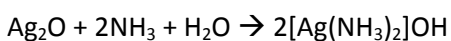
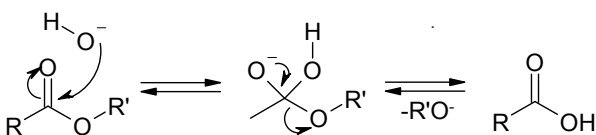
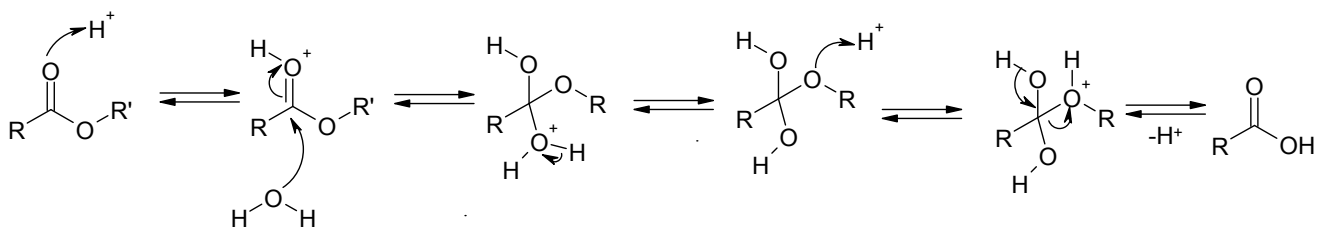


Можливий механізм гідролізу **A**:



A – гідролітично не стабільний естер, оскільки карбонільна група в таких сполуках значно більш активна для нуклеофільної атаки ніж к звичайних естерах на основі насичених спиртів.

Загальні механізми кислотного та лужного гідролізу **B** та **C**:



Задача 2.

Реакція термічного розкладу деякої солі **A** є одним з найпопулярніших демонстраційних хімічних дослідів. Внаслідок розкладу 1,00 г речовини **A** було отримано 0,603 г твердого залишку та двокомпонентну газову фазу **1**. Після приведення газової фази **1** до нормальних умов її об'єм зменшився у 5 разів, а маса у 3,54 рази. Якщо

до водного розчину 1,00 г сполуки **A** додати надлишок водного розчину КОН, колір розчину зміниться, і виділиться 178 мл деякого газу **B**, спалюванням якого в атмосфері кисню можна отримати газову фазу **2** такого ж якісного складу, що і газова фаза **1**. (Для розрахунків використовуйте значення відносних атомних мас округленні до цілого числа).

- Розшифруйте речовини.
- Підтвердить відповідь розрахунками.
- Напишіть рівняння реакцій, що згадуються в умові.
- У який колір забарвлений розчин сполуки **A** до і після додавання лугу?
- Яку будову мають аніони солей **A** та **B**?

Розв'язок.

Розрахуємо склад газової фази **1**. Неважко здогадатися, що речовиною, що конденсується при приведенні газової фази до нормальних умов, є вода. Припустимо, що утворилося $4x$ моль води та x моль деякого іншого газу (позначимо його газ **X**).

Маємо:

$$m(\text{газ. фази } 1) = 1 - 0.603 = 0.397 \text{ (г)}$$

$$18 \cdot 4x + M_x \cdot x = 0.397$$

$$M_x x = 0.397 / 3.54 = 0.112$$

$$18 \cdot 4x = 0.397 - 0.112 = 0.285$$

$$x = 0.004 \text{ моль}$$

$$M_x = 0.112 / 0.004 = 28 \text{ г/моль}$$

Цій масі задовольняють CO і N₂

При взаємодії розчину **A** з водним розчином лугу виділяється деякий газ **B**. З умови задачі відомо, що його спалюванням можна отримати газову фазу **2** такого ж складу, що і газова фаза **1**. Очевидно, газ **B** – NH₃, а газ **X** – N₂. Тоді очевидно, що сполука **A** – амонійна сіль деякої кислоти. За об'ємом газу **B**, що виділився, можна спробувати розрахувати її молярну масу:



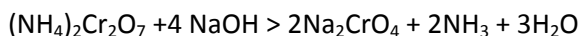
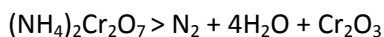
$$n(\text{NH}_3) = 0.178 / 22.4 = 0.008 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_x \text{An}) = n(\text{NH}_3) / x$$

$$M((\text{NH}_4)_x \text{An}) = m((\text{NH}_4)_x \text{An}) / n((\text{NH}_4)_x \text{An})$$

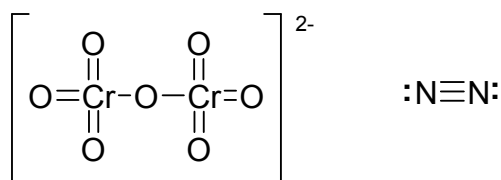
При $x=2$ отримуємо $M((\text{NH}_4)_x \text{An}) = 252 \text{ г/моль}$. Цій молярній масі відповідає біхромат амонію (NH₄)₂Cr₂O₇

Рівняння реакцій:



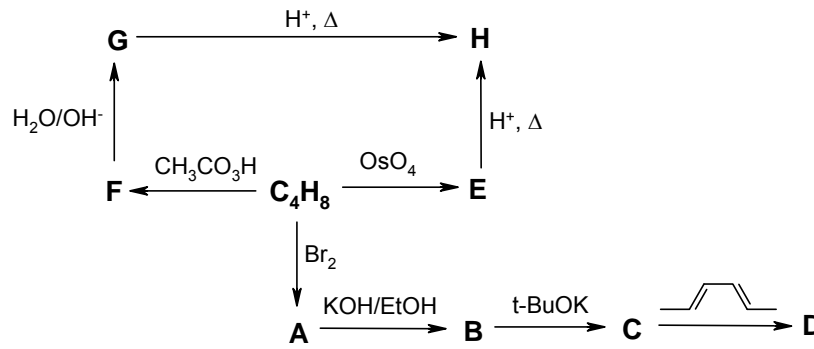
Водний розчин біхромату амонію забарвлений у оранжевий колір. При додаванні лугу біхромат переходить у хромат, який забарвлений у жовтий колір.

Структура **A** та **B**:



Задача 3.

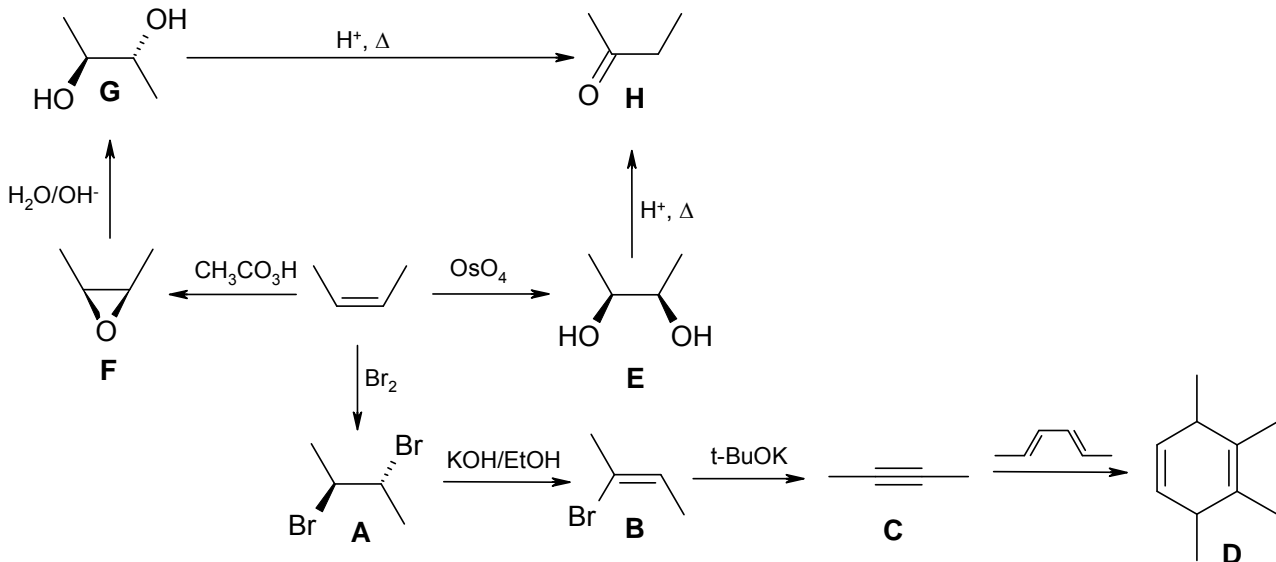
Нижче наведено ланцюг перетворень:



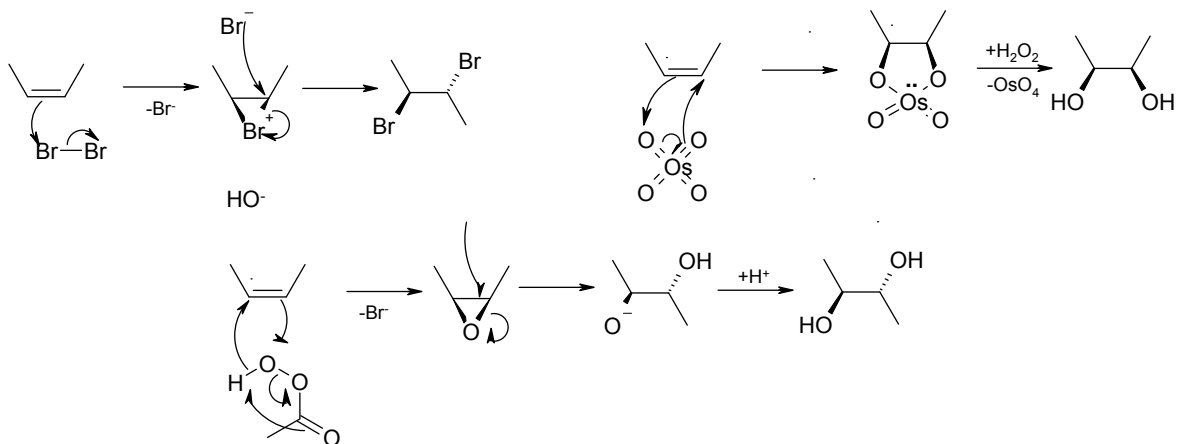
- Розшифруйте ланцюг, якщо при озонолізі C_4H_8 утворюється лише один продукт, **A** – оптично активна речовина, а **E** та **G** є діастереомерами.
- Напишіть рівняння реакцій, що згадуються в умові.
- За допомогою механізмів поясніть стереохімію утворення **A**, **E** та **G**.
- Наведіть усі можливі ізомери C_4H_8
- Чи можлива стереоізомерія в сполучі **D**?

Розв'язок.

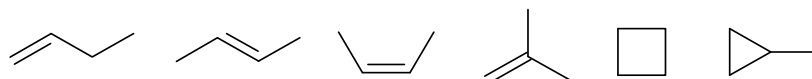
З умови зрозуміло, що C_4H_8 цис-бут-2-ен.



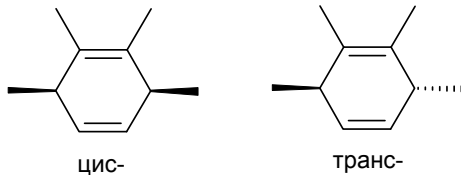
Механізми утворення **A**, **E** та **G**.



Ізомери C_4H_8



Так можлива цис/транс ізомерія відносно площини циклу.



Задача 4.

До розчину, який містить оцтову кислоту з концентрацією 0,4 моль/л обережно додали такий самий об'єм розчину соляної кислоти з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

- Розрахуйте рН отриманого розчину? (для оцтової кислоти $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
- Яку похибку ми допустимо, якщо знехтуємо дисоціацією оцтової кислоти?

До одержаного розчину додали такий самий об'єм розчину AgNO_3 з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

- Який буде склад осаду що при цьому утворився? ($\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $\text{ДР}(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 4 \cdot 10^{-3}$)
- Чи зміниться склад осаду якщо до розчину з попереднього пункту додати такий самий об'єм 1М HCl ? 1М CH_3COOH ? (можливим комплексуванням знехтуйте).

Розв'язок.

Розрахуємо концентрації кислот в отриманому розчині :

$c(\text{HAc}) = c_2 = 0,4/2 = 0,2$ (моль/л) ; $c(\text{HCl}) = c_1 = 5 \cdot 10^{-3}/2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ (моль/л). Концентрація іонів водню при дисоціації HCl дорівнює $c(\text{HCl}) = 2,5 \cdot 10^{-3}$. Тобто якщо знехтувати дисоціацією оцтової кислоти отримаємо $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 2,6$.

Але оскільки $c(\text{HAc}) \gg c(\text{HCl})$ цього робити не можна.

Тоді нехай $[\text{H}^+] = x + c(\text{HCl}) = x + c_1$, тобто з рівняння для константи рівноваги $K_{\text{HAc}} = [\text{H}^+][\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$, отримуємо $K_{\text{HAc}} = (x + c_1)x/c_2$ ($c_2 = c(\text{HAc})$).

Звідки отримуємо квадратне рівняння $x^2 + c_1x - Kc_2 = 0$, звідки $x = [(c_1^2 + 4Kc_2)^{1/2} - c_1]/2$, тоді $[\text{H}^+] = x + c_1 = [(c_1^2 + 4Kc_2)^{1/2} + c_1]/2$.

Тобто $\text{pH} = 2,45$.

Розрахуємо похибку :

$$e = |2,45 - 2,6|/2,45 \cdot 100\% = 6,12\%$$

Розрахуємо концентрації Cl^- , Ag^+ та Ac^- в отриманому розчині:

$c(\text{Cl}^-) = c_3 = c_1/2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$ (моль/л), $c(\text{Ac}^-) = c_4 = c_2/2 = 0,1$ (моль/л), $c(\text{Ag}^+) = c_5 = 1 \cdot 10^{-2}/2 = 5 \cdot 10^{-3}$ (моль/л).

$c_3 \cdot c_5 \gg \text{ДР}(\text{AgCl})$, а $c_5 > c_3$, тобто в осад випаде стільки AgCl скільки було іонів Cl^- , концентрація Ag^+ зменшиться до c_6 ($3,75 \cdot 10^{-3}$ (моль/л)). $c_4 \cdot c_6 = 3,75 \cdot 10^{-4}$, що менше ніж $\text{ДР}(\text{CH}_3\text{COOAg})$, тобто ацетат срібла за таких умов випадати в осад не буде. Склад Осаду лише AgCl .

Якщо додати HCl якісний склад осаду не зміниться, збільшиться лише кількість AgCl .

Якщо ж додати 1М CH_3COOH , то концентрація $c(\text{Ac}^-) = c_7 = (1+0,1)/2 = 0,55$ (моль/л), концентрація Ag^+ зменшиться до c_8 ($1,875 \cdot 10^{-3}$ (моль/л)).

Звідси $c_7 \cdot c_8 = 1,013 \cdot 10^{-3}$, що менше ніж $\text{ДР}(\text{CH}_3\text{COOAg})$, тобто ацетат срібла за таких умов випадати в осад не буде. Склад осаду не зміниться лише AgCl .

Задача 5.

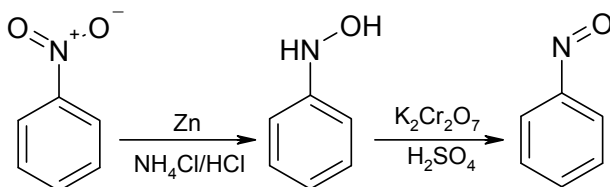
Речовина **A** (11,38 % азоту) при взаємодії з цинком в присутності буферного розчину $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ дає речовину **B** (12,84 % азоту), яка окислюється $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ при 0°C до речовини **C** (13,08 % азоту). Речовину **C** можна виділити у вигляді кристалічного безбарвного димеру, який розчиняється в бензені з утворенням зеленого розчину.

- Розшифруйте речовини, якщо відомо, що речовини **A**, **B** та **C** містять у своєму складі лише атоми Н, С, N та О.
- Напишіть рівняння реакцій, що згадуються в умові.
- Наведіть структуру димеру та поясніть зміну його кольору при розчиненні в бензені.
- Які продукти будуть утворюватись при повному відновленні сполук **A**, **B** та **C** воднем.

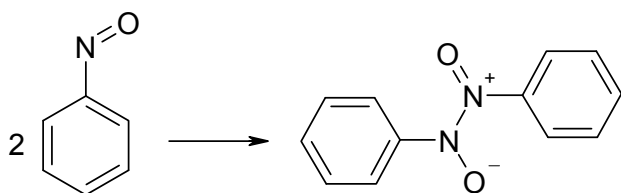
- Розрахуйте константу дисоціації **B** у бензеновому розчині, якщо розчин 1 г **B** в 100 г бензену кристалізується на 0,406 °С нижче, ніж чистий бензен (кріоскопічна константа $K_{кр} = 5,085$).

Розв'язок.

Припустимо, що молекули А, Б і В містять по одному атому азоту. Тоді їхні молярні маси становлять $M(A) = 123$ г/моль, $M(B) = 109$ г/моль, $M(V) = 107$ г/моль. З молекулярних мас видно, що сполуки містять бензинове кільце. В такому випадку єдиним реальним варіантом стає А - нітробензен, Б - фенілгідроксиламін, В - нітрозобензен (здатен давати димери). Отже, схема перетворень має вигляд:



Димер має будову:



При реакції усіх сполук з воднем утворюється анілін PhNH_2 .

Розрахуємо константу дисоціації димеру нітрозобензену на молекули нітрозобензену у бензеновому розчині.

$$B_2 = 2B$$

$$K = [B]^2/[B_2] = 4\alpha^2/(1-\alpha), \text{ де } \alpha - \text{ступінь дисоціації.}$$

$$\Delta T = iK_{кр} \cdot C_M; \text{ звідси } i = 1,7, \text{ отже, } \alpha = 0,7, K = 6,53.$$

Задача 6.

Найбільш відомими сахарами є сахароза, глюкоза та фруктоза. Глюкоза та фруктоза – дві структурноізомерні речовини загальної формули $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, а сахароза є речовиною, що містить у своєму складі глюкозу та фруктозу, які можуть бути отримані при її гідролізі.

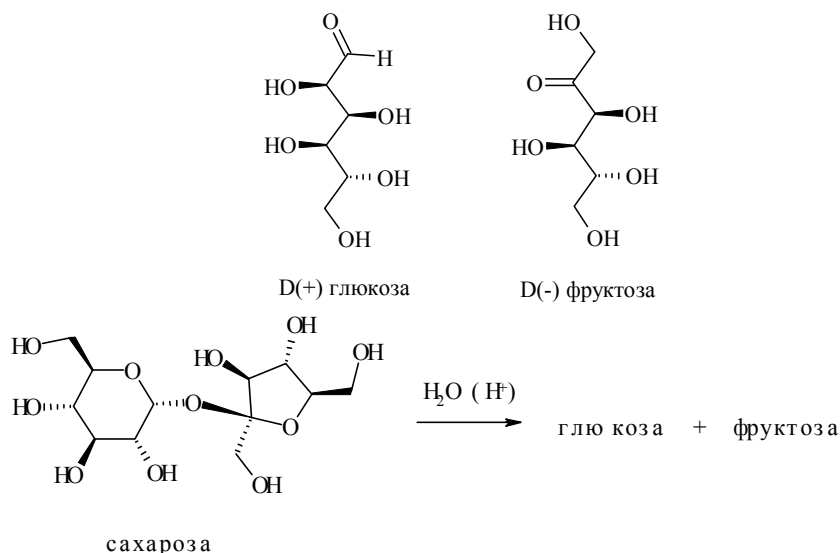
- Запишіть структурні формули D(-)-фруктози, D(+)-глюкози та сахарози.
- Наведіть рівняння гідролізу сахарози.
- Що означають позначки D(-) та D(+) перед формулами фруктози та глюкози?
- Запишіть рівняння реакцій, які ілюструють наступні твердження:
 - а) глюкоза – відновник;
 - б) у молекулі фруктози містяться спиртові групи;
 - в) у водному розчині фруктози встановлюється рівновага між трьома таутомерними формами.

Фруктоза під впливом дріжджів бродить, утворюючи етанол та CO_2 . В процесі клітинного дихання фруктоза повністю окислюється.

- Порівняйте кількості теплоти, що виділяються при бродінні чи повному окисненні 100 г фруктози. (необхідні стандартні ентальпії утворення відповідних речовин наведені в таблиці)

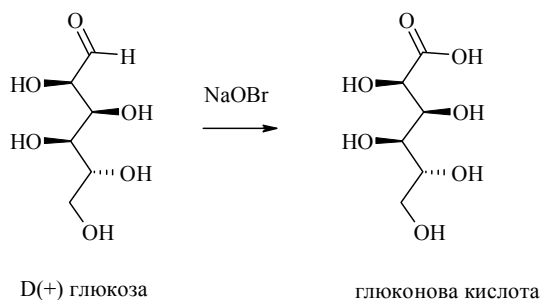
Речовина	Стандартна ентальпія утворення, кДж/моль
CO_2 (газ)	-394
H_2O (рідина)	-286
етанол	-278
фруктоза	-1253

Розв'язок.



Позначка «D» свідчить, що згадані вуглеводи належать до ряду D-гліцеринового альдегіду, тобто мають таку ж саму конфігурацію п'ятого атома Карбону, що й асиметричний атом Карбону в молекулі D-гліцеринового альдегіду. Позначки «+» і «-» показують напрямок обертання площини поляризованого світла (знак «+» відповідає правому обертанню, а знак «-» – лівому).

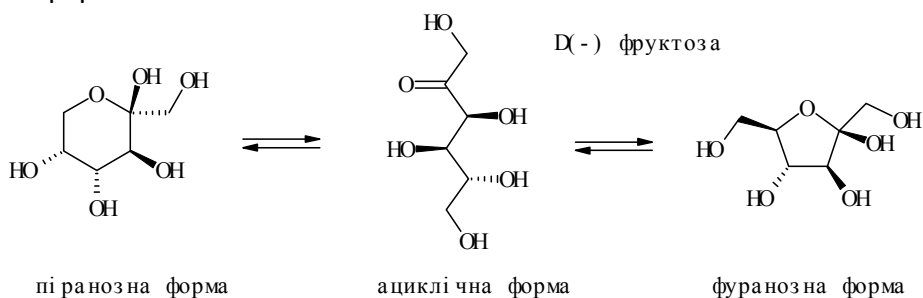
Глюкоза відновник:



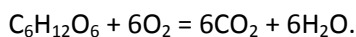
Фруктоза містить спиртові групи:

можна навести реакції з алкілюючими чи ацилюючими реагентами з утворенням етерів чи естерів, реакції з альдегідами чи кетонами (утворюються ацеталі чи кеталі), взаємодію з борною кислотою чи Cu(OH)_2

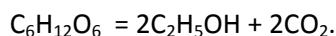
Рівновага між 3-ма формами:



Повне окиснення фруктози:



Бродіння фруктози:



Для реакції бродіння:

$$\Delta_r H^0_{\text{брод}} = -(2 \times 278 + 2 \times 394 - 1253) = -91 \text{ (кДж)},$$

для реакції окиснення:

$$\Delta_r H^0_{\text{окисн}} = -(6 \times 394 + 6 \times 286 - 1253) = -2827 \text{ (кДж)}.$$

Молярна маса фруктози $M_{\text{фр}}$ дорівнює 180 г/моль, 100 г становлять 0,56 моль. При окисненні 100 г фруктози виділиться $0,56 \text{ моль} \times 2827 \text{ кДж/моль} = 1583 \text{ кДж}$, а при бродінні – $0,56 \text{ моль} \times 91 \text{ кДж/моль} = 51 \text{ кДж}$.