

11 класс

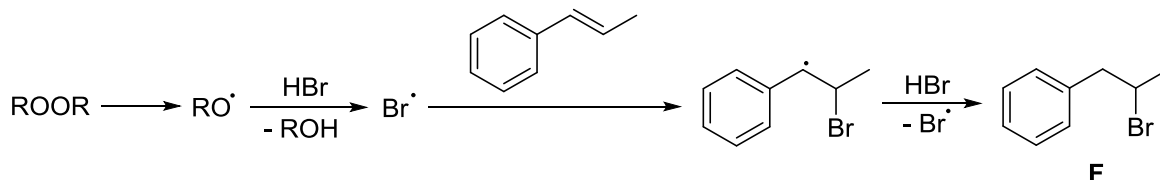
Максимальный балл: $10 \times 5 = 50$ баллов. Ответственный редактор: Коронатов А.Н..

Авторы заданий: Филиппов И.П. (№1), Попов Р.А. (№2), Коронатов А.Н. (№3), Калиничев А.В. (№4), Булдаков А.В. (№5).

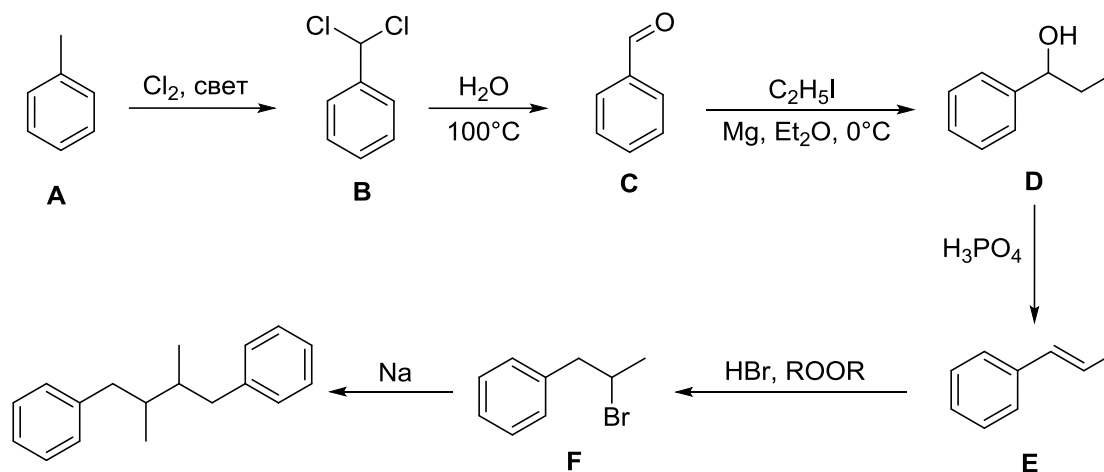
1. Решение:

Установим брутто-формулу соединения А:

$n(\text{C})/n(\text{H}) = (0.913/12)/(0.087/1) = 1/1.1435$. При $n(\text{C}) = 7$, $n(\text{H}) = 8$ и вещество А – C_7H_8 , это толуол – растворитель широко используемый в органической химии. Неполное хлорирование толуола приводит к замещению двух атомов водорода в метильном заместителе на два атома хлора, гидролиз полученного вещества приводит к бензальдегиду. Взаимодействие альдегида с реактивом Гриньяра, образующегося из этилиодида и магния, позволяет получить вторичный спирт, дегидратация которого под действием концентрированной фосфорной кислоты приводит к *транс*- β -метилстиролу. При этом преимущественно образуется именно *транс*-изомер в виду его большей термодинамической стабильности. Присоединение к метилстиролу бромоводорода в присутствии перекиси приводит к образованию (2-бромпропил)бензола по радикальному механизму, образуется радикал бензильного типа ввиду его большей стабильности:



Взаимодействие бромпроизводного F с металлическим натрием приводит к образованию дибензилбутана.



Допустимое название соединений:

A – метилбензол; **B** – (дихлорметил)бензол; **C** – бензальдегид; **D** – 1-фенилпропан-1-ол; **E** – (проп-1-ен-1-ил)бензол; **F** – (2-бромпропил)бензол.

Критерии оценивания:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1) Структурные формулы A–F | $6 \times 1 = 6 \text{ б.}$ |
| 2) Название соединений B–F | $5 \times 0.2 = 1 \text{ б.}$ |
| 3) Механизм образования вещества F | $1 \times 2 = 2 \text{ б.}$ |
| 4) Правильное указание конфигурации двойной связи E | $1 \times 1 = 1 \text{ б.}$ |

ИТОГО:

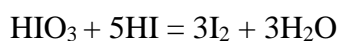
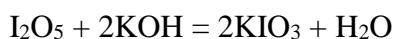
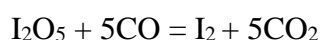
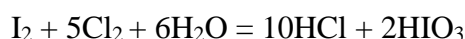
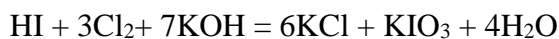
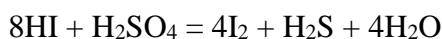
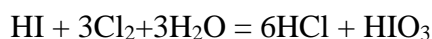
10 баллов

2. Решение:

Рассмотрим вещество **A**: из условия следует, что оно содержит только водород и неизвестный элемент; с учетом того, что **A** – сильная кислота, подходят только HCl, HBr, HI. В медицинских целях широко применяются соединения иода, таким образом, неизвестный элемент – иод, **X** = I₂, **A** = HI.

Установим формулу соединений **B**, **C**, **D**: $M_r(\mathbf{B}) = 127n/0.7216 = 176n$, где n – число атомов иода. При $n = 1$ $M_r(\mathbf{B}) = 176$, такой молекулярной массе соответствует вещество HIO₃ – иодноватая кислота. $M_r(\mathbf{C}) = 127n/0.7605 = 167n$. Вещество **C** бинарное, второй элемент, очевидно, кислород. При $n = 2$ имеем: $M_r(\mathbf{C}) = 334$, **C** = I₂O₅. Логично предположить, что **D** – калиевая соль иодноватой кислоты. $M_r(\mathbf{D}) = 127n/0.5934 = 214n$, при $n = 1$ имеем **D** = KIO₃.

Определим газ **Y**: $M_r(\mathbf{Y}) = 0.966 \times 29 = 28$, этой молекулярной массе удовлетворяет CO – ядовитый газ без запаха. **Y** = CO – угарный газ.



Угарный газ используется в промышленности для восстановления железа из его оксидов: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$.

Также смесь водорода и угарного газа (синтез-газ) применяется для получения метанола: $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$.

Критерии оценивания:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1) Вещества A–D – по 1 баллу | $4 \times 1 = 4 \text{ б.}$ |
| 2) Вещества X, Y – по 0.5 балла | $2 \times 0.5 = 1 \text{ б.}$ |
| 3) Уравнения реакции – по 0.5 балла | $8 \times 0.5 = 4 \text{ б.}$ |
| Если реакция уравнена неверно, то ставится 0.25 балла | |
| 4) Любой существующий пример использования угарного газа | $1 \times 1 = 1 \text{ б.}$ |

ИТОГО:

10 баллов

3. Решение:

Исходя из названия смолы, которую намеревался получить Вася, в качестве исходных соединений ему нужен был фенол и формальдегид – это вещества **B** и **C**. Осталось выяснить то, как Вася пытался их получить, а также какое вещество **B**, а какое – **C**.

Начнем с соли **E**: известно, что на воздухе она окисляется до NaNO_3 (натриевая селитра, чилийская селитра), соответственно, **E** – натриевая соль какой-то азотсодержащей кислоты, где азот находится в степени окисления ниже +5. Так как известно, что масса навески изменилась на 0.8 г только за счет окисления (присоединения кислорода), попробуем установить брутто-формулу **E**:

$$n(\text{O}_2)_{\text{прореаг.}} = 0.8/32 = 0.025 \text{ моль.}$$

Тогда пусть с 1 молекулой **E** прореагировало $x/2$ молекул кислорода, тогда запишем выражение для вычисления молярной массы **E**:

$$n(\text{E}) = 0.025/(x/2) = 0.05/x \text{ моль; откуда: } M_r(\text{E}) = 3.45/(0.05/x) = 69x.$$

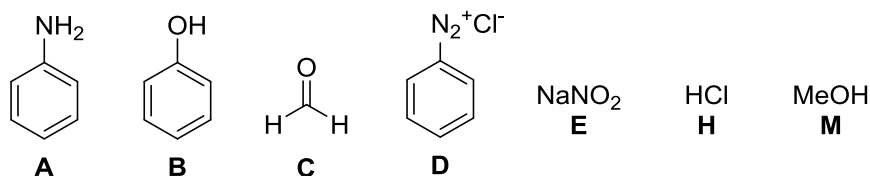
Перебором находим, что при $x = 1$ **E** – это NaNO_2 .

Рассчитаем молярную массу вещества **A**, с тем предположением, что в нем содержится один атом азота: $M_r(\text{A}) = 14/0.1505 = 93$. Так как двумя другими компонентами реакции являются NaNO_2 и кислота, то логично предположить, что создаются условия для реакции амина с азотистой кислотой, генерируемой *in situ*. Тогда пусть **A** содержит аминогруппу, по молярной массе остатка находим, что вещество также содержит фенильный фрагмент, значит

A – анилин. Значит из анилина в результате его реакции с нитритом натрия и кислотой получают соль диазония, которая действительно может являться промежуточным соединением при синтезе фенола. Попробуем рассчитать противоион катиона диазония в **D**, предположив, что этот анион одноатомный:

$\omega(\text{PhN}_2^+) = 100 - 25.27 = 74.73\%$, тогда $M_r(\mathbf{D}) = M_r(\text{PhN}_2^+)/0.7473 = 140.5$, а значит остаток, который приходится на противоион равен 35.5, откуда следует, что **D** – хлорид фенилдиазония. Значит кислота **H**, которую использовали для его синтеза, это соляная кислота. Проверим по массовой доле: $\omega(\text{Cl}) = 97.26\%$, – что сходится с условием, а значит элемент **X** – действительно хлор.

При нагревании хлорида фенилдиазония в растворе серной кислоты получается фенол (**B**). Тогда соединение **C** – формальдегид. Из условия известно, что Вася пытался получить **C** из **M**, которое принадлежит к ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$. Эта общая формула соответствует простым эфирам или спиртам, но так как **M** смешивается с водой, то это спирт. Формальдегид возможно получить из метанола, окислением его воздухом в присутствии катализаторов (платина, медь и др.), а так как Васе получить формальдегид не удалось (по причине отсутствия катализатора), то **M** – метанол.



Критерии оценивания:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1) Вещества A–E , H , M – по 1 баллу | $7 \times 1 = 7 \text{ б.}$ |
| 2) Подтверждение брутто-формул соединений A , D , E , H – по 0.5 балла | $4 \times 0.5 = 2 \text{ б.}$ |
| 3) Необходимость наличия катализатора для получения M | $1 \times 1 = 1 \text{ б.}$ |

ИТОГО:

10 баллов

4. Решение:

Кинетическое уравнение раскрывает зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, для данной бимолекулярной реакции кинетическое уравнение будет выглядеть следующим образом: $v = k[\mathbf{B}][\mathbf{C}]$.

Для дальнейших расчетов необходимо рассчитать константу скорости реакции при разных концентрациях $\mathbf{B}_{(г)}$ и $\mathbf{C}_{(г)}$: $k = v/([\mathbf{B}][\mathbf{C}])$.

$$\text{Таким образом, } k_1 = \frac{127 \text{ моль}/(\text{мл}\cdot\text{с})}{11.0 \text{ моль}/\text{мл} \cdot 18.0 \text{ моль}/\text{мл}} = 0.641 \frac{\text{мл}}{\text{моль}\cdot\text{с}}, \quad k_2 = 2.25 \frac{\text{мл}}{\text{моль}\cdot\text{с}}.$$

Для расчета энергии активации запишем систему из двух уравнений Аррениуса при разных температурах и выразим E_a :

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}, k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]\right) \Leftrightarrow \frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]\right) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right] \Leftrightarrow E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Подставив значения, получим:

$$E_a = 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \frac{417.9 \text{ К} \cdot 520.1 \text{ К}}{520.1 \text{ К} - 417.9 \text{ К}} \ln \frac{2.25 \frac{\text{мл}}{\text{моль}\cdot\text{с}}}{0.641 \frac{\text{мл}}{\text{моль}\cdot\text{с}}} = 22.2 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

Выразим A из уравнения Аррениуса: $A = k e^{\frac{E_a}{RT}}$. Подставив значения, получим:

$$A = 0.641 \frac{\text{мл}}{\text{моль}\cdot\text{с}} \exp \frac{22\,200 \text{ Дж}/\text{моль}}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \cdot 417.9 \text{ К}} = 382 \frac{\text{мл}}{\text{моль}\cdot\text{с}}.$$

Рассчитаем константу реакции при температуре 666.8 К:

$$k_3 = 382 \frac{\text{мл}}{\text{моль}\cdot\text{с}} \exp\left(-\frac{22\,200 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \cdot 666.8 \text{ К}}\right) = 6.97 \frac{\text{мл}}{\text{моль}\cdot\text{с}}.$$

Рассчитаем процент отличия: $\frac{|6.59 \text{ моль}/(\text{мл}\cdot\text{с}) - 6.97 \text{ моль}/(\text{мл}\cdot\text{с})|}{6.59 \text{ моль}/(\text{мл}\cdot\text{с})} \cdot 100\% = 5.8\%$.

Критерии оценивания:

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1) Кинетическое уравнение | $1 \times 2 = 2 \text{ б.}$ |
| 2) По 1 баллу за правильный расчет E_a и A^* | $2 \times 1 = 2 \text{ б.}$ |
| 3) По 1 баллу за правильную размерность E_a и A | $2 \times 1 = 2 \text{ б.}$ |
| 4) Расчет процента отличия* | $1 \times 4 = 4 \text{ б.}$ |

Примечания:

* При условии того, что выражения для расчетов верные, но допущена арифметическая ошибка, за каждый пункт, отмеченный *, ставится половина баллов.

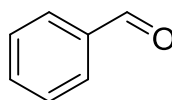
Если при расчете всех необходимых величин был произведен переход от одних единиц измерения к другим (например, от миллилитров к литрам), то полный балл ставится только в том случае, когда все рассчитанные величины имеют одну размерность (например, литры и л/(моль×с)). Также необходимым условием является отсутствие арифметической ошибки (см. *).

ИТОГО:

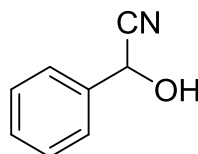
10 баллов

5. Решение:

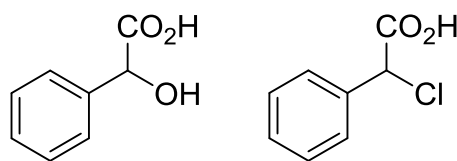
Задачу следует начать с установления структуры **A**. Это вещество вступает в реакцию серебряного зеркала и, стало быть, содержит альдегидную группу. Значит, остаток молекулы имеет состав C_6H_5 . Учитывая, что **A** не присоединяет бромоводород, можно заключить, что C_6H_5 – это фенил, а вся молекула имеет следующую структуру:



Продукт реакции **A** и цианида натрия содержит 10.53% азота по массе. Допустим, что в **B** есть только один атом азота, тогда его молярная масса равна 133 г/моль. Молярная масса **A** равна 106 г/моль, что на 27 г/моль отличается от молярной массы **B**, что соответствует молярной массе HCN. Таким образом, молекулярная формула **B** соответствует C_8H_7NO . Если бы молекула была полностью насыщенной и не содержала циклов, ее формула была бы $C_8H_{19}NO$. Степень неопределенности (CH) равна $(19 - 7)/2 = 6$. Каждая единица CH соответствует либо π -связи, либо циклическому фрагменту. Соответственно, 4 единицы CH можно соотнести с бензольным кольцом. Оставшиеся 2 единицы наиболее разумно соотнести с тройной связью $C\equiv N$, тогда структурная формула **B** следующая:



Если допустить, что реакции проходят количественно, и, следовательно, количество вещества **A** равно количеству вещества **C**, то молярная масса **C** равна $76/(53/106) = 152$ г/моль. Если **C** – это кислота, то это вещество должно содержать карбоксильную группу, которая в данном случае может получиться только вследствие гидролиза цианогруппы. В солянокислой среде также возможно замещение группы OH на Cl. Таким образом, **C** может быть одним из двух веществ:

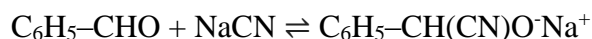


Определив молярные массы данных веществ, делаем вывод, что веществу **С** соответствует левая структура – миндальная кислота.

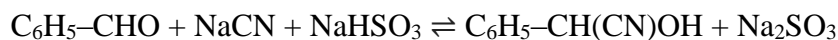
Запишем реакцию **А** с аммиачным раствором оксида серебра:



Присоединение иона CN^- к бензальдегиду протекает обратимо:



Роль гидросульфита натрия в этой реакции заключается в том, чтобы сместить равновесие вправо, путем протонирования молекулы (т.е. гидросульфит в данном случае играет роль слабой кислоты, тогда как сильная кислота может вызвать выделение газообразного циановодорода из реакционной смеси):



Критерии оценивания:

- | | |
|---|-------------------------|
| 1) Структуры веществ А–С – по 2.5 балла | $3 \times 2.5 = 7.5$ б. |
| 2) Уравнение окисления А | $1 \times 1.5 = 1.5$ б. |
| При наличии ошибки в коэффициентах – 0.75 балла | |
| 2) Правильный ответ на вопрос о роли NaHSO_3 | $1 \times 1 = 1$ б. |

ИТОГО:

10 баллов