# 11 класс

*Максимальный балл: 10 × 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 **A**:

n(С)/n(H) = (0.913/12)/(0.087/1) = 1/1.1435. При n(С) = 7, n(H) = 8 и вещество **А** – С7Н8, 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:

**А** – 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 × 1 = 6 б.*

2) Название соединений **B**–**F** *5 × 0.2 = 1 б.*

3) Механизм образования вещества **F** *1 × 2 = 2 б.*

4) Правильное указание конфигурации двойной связи **E** *1 × 1 = 1 б.*

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**ИТОГО:** *10 баллов*

**2. *Решение:***

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

Установим формулу соединений **В**, **С**, **D**: Mr(**B**) = 127n/0.7216 = 176n, где n – число атомов иода. При n = 1 Mr(**B**) = 176, такой молекулярной массе соответствует вещество НIO3 – иодноватая кислота. Mr(**С**) = 127n/0.7605 = 167n. Вещество **С** бинарное, второй элемент, очевидно, кислород. При n = 2 имеем: Mr(**С**) = 334, **С** = I2O5. Логично предположить, что **D** – калиевая соль иодноватой кислоты. Mr(**D**) = 127n/0.5934 = 214n, при n = 1 имеем **D** = КIO3.

Определим газ **Y**: Mr(**Y**) = 0.966×29 = 28, этой молекулярной массе удовлетворяет СО – ядовитый газ без запаха. **Y** = CO – угарный газ.

HI + 3Cl2+3H2O = 6HCl + HIO3

8HI + H2SO4 = 4I2 + H2S + 4H2O

HI + 3Cl2+ 7KOH = 6KCl + KIO3 + 4H2O

I2 + 5Cl2 + 6H2O = 10HCl + 2HIO3

2HIO3 = H2O + I2O5

I2O5 + 5CO = I2 + 5CO2

I2O5 + 2KOH = 2KIO3 + H2O

HIO3 + 5HI = 3I2 + 3H2O

Угарный газ используется в промышленности для восстановления железа из его оксидов: Fe2O3 + 3CO = 2Fe + 3CO2.

Также смесь водорода и угарного газа (синтез-газ) применяется для получения метанола: 2Н2 + СО = СН3ОН.

***Критерии оценивания:***

1) Вещества **A**–**D** – по 1 баллу *4 × 1 = 4 б.*

2) Вещества **X**, **Y** – по 0.5 балла *2 × 0.5 = 1 б.*

3) Уравнения реакции – по 0.5 балла *8 × 0.5 = 4 б.*

Если реакция уравнена неверно, то ставится 0.25 балла

4) Любой существующий пример использования угарного газа *1 × 1 = 1 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 NaNO3 (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(O2)прореаг.= 0.8/32 = 0.025 моль.

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

n(**E**) = 0.025/(x/2) = 0.05/x моль; откуда: Mr(**E**) = 3.45/(0.05/x) = 69x.

Перебором находим, что при x = 1 **E** – это NaNO2.

Рассчитаем молярную массу вещества **A**, с тем предположением, что в нем содержится один атом азота: Mr(**A**) = 14/0.1505 = 93. Так как двумя другими компонентами реакции являются NaNO2 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:

*ω*(PhN2+) = 100 – 25.27 = 74.73%, тогда Mr(**D**) = Mr(PhN2+)/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: *ω*(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 CnH2n+2O. 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 × 1 = 7 б.*

2) Подтверждение брутто-формул соединений **A**, **D**, **E**, **H** – *4 × 0.5 = 2 б.*

 по 0.5 балла

3) Необходимость наличия катализатора для получения **M** *1* *× 1 = 1 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: $v=k\left[B\right]\left[C\right]$.

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

Таким образом, $k\_{1}=\frac{127 моль/(мл·с)}{11.0 моль/мл ·18.0 моль/мл}=0.641\frac{мл}{моль·с} , k\_{2}=2.25\frac{мл}{моль·с}.$

Для расчета энергии активации запишем систему из двух уравнений Аррениуса при разных температурах и выразим $E\_{a}$:

$$k\_{1}=Ae^{-\frac{E\_{a}}{RT\_{1}}}, k\_{2}=Ae^{-\frac{E\_{a}}{RT\_{2}}} ⇒\frac{k\_{2}}{k\_{1}}=exp \left(-\frac{E\_{a}}{R}\left[\frac{1}{T\_{2}}-\frac{1}{T\_{1}}\right]\right) ⇔\frac{k\_{2}}{k\_{1}}=exp \left(\frac{E\_{a}}{R}\left[\frac{T\_{2}-T\_{1}}{T\_{1}T\_{2}}\right]\right) ⇔$$

$$⇔ln \frac{k\_{2}}{k\_{1}} =\frac{E\_{a}}{R}\left[\frac{T\_{2}-T\_{1}}{T\_{1}T\_{2}}\right]⇔E\_{a}=R\frac{T\_{1}T\_{2}}{T\_{2}-T\_{1}}ln \frac{k\_{2}}{k\_{1}} .$$

Подставив значения, получим:

$$E\_{a}=8.314\frac{Дж}{моль·К}\frac{417.9 К·520.1 К}{520.1 К-417.9 К}ln \frac{2.25 \frac{мл}{моль·с}}{0.641 \frac{мл}{моль·с}} =22.2 кДж/моль.$$

Выразим $A$ из уравнения Аррениуса: $A=ke^{\frac{E\_{a}}{RT}}.$ Подставив значения, получим:

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

Рассчитаем константу реакции при температуре 666.8 К:

$$k\_{3}=382 \frac{мл}{моль·с}exp \left(-\frac{22 200\frac{Дж}{моль}}{8.314\frac{Дж}{моль·К}·666.8 К}\right) =6.97 \frac{мл}{моль·с}.$$

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

***Критерии оценивания:***

1) Кинетическое уравнение *1 × 2 = 2 б.*

2) По 1 баллу за правильный расчет Ea и A\* *2 × 1 = 2 б.*

3) По 1 баллу за правильную размерность Ea и A *2 × 1 = 2 б.*

4) Расчет процента отличия\* *1 × 4 = 4 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 **А**. Это вещество вступает в реакцию серебряного зеркала и, стало быть, содержит альдегидную группу. Значит, остаток молекулы имеет состав С6H5. Учитывая, что **А** не присоединяет бромоводород, можно заключить, что С6H5 – это фенил, а вся молекула имеет следующую структуру:



Продукт реакции **А** и цианида натрия содержит 10.53% азота по массе. Допустим, что в **В** есть только один атом азота, тогда его молярная масса равна 133 г/моль. Молярная масса **А** равна 106 г/моль, что на 27 г/моль отличается от молярной массы **В**, что соответствует молярной массе HCN. Таким образом, молекулярная формула **В** соответствует C8H7NO. Если бы молекула была полностью насыщенной и не содержала циклов, ее формула была бы С8H19NO. Степень непредельности (СН) равна (19 – 7)/2 = 6. Каждая единица СН соответствует либо π-связи, либо циклическому фрагменту. Соответственно, 4 единицы СН можно соотнести с бензольным кольцом. Оставшиеся 2 единицы наиболее разумно соотнести с тройной связью С≡N, тогда структурная формула **В** следующая:



Если допустить, что реакции проходят количественно, и, следовательно, количество вещества **А** равно количеству вещества **С**, то молярная масса **С** равна 76/(53/106) = 152 г/моль. Если **С** – 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, **С** 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:

C6H5–CHO + 2[Ag(NH3)2]OH = C6H5–CO2NH4 + 2Ag↓ + 3NH3 + H2O

Присоединение иона CN- к бензальдегиду протекает обратимо:

C6H5–CHO + NaCN ⇌ C6H5–CH(CN)O-Na+

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):

C6H5–CHO + NaCN + NaHSO3 ⇌ C6H5–CH(CN)OH + Na2SO3

***Критерии оценивания:***

1) Структуры веществ **A**–**C** – по 2.5 балла *3 × 2.5 = 7.5 б.*

2) Уравнение окисления **A** *1 × 1.5 = 1.5 б.*

 При наличии ошибки в коэффициентах – 0.75 балла

2) Правильный ответ на вопрос о роли NaHSO3 *1 × 1 = 1 б.*

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**ИТОГО:** *10 баллов*