

## 11 класс

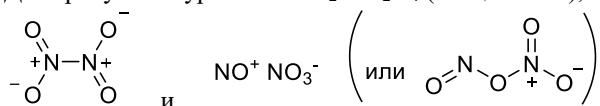
### № 1

#### Решение:

A – NH<sub>3</sub>; Б – NO; В – NO<sub>2</sub>; Г – HNO<sub>3</sub>; Д – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

- 1)  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- 2)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- 3)  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
- 4)  $5\text{KMnO}_4 + 3\text{NH}_3 = 5\text{KOH} + 3\text{NO} + 5\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$  (белый туман)

Димеризуется бурый газ NO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (бесцветный), структурные формулы:



#### Рекомендации к оцениванию:

- 1) Определение веществ по 0,5 балла
  - 2) Уравнения реакций 1, 2, 5 по 1 баллу
  - 3) Уравнения реакций 3 и 4 по 1,5 балла
  - 4) Ответ на дополнительный вопрос 1,5 балла
- (0,5 балла за вещество, по 0,5 балла за структурные формулы)

$$\begin{aligned} 0,5 \cdot 5 &= 2,5 \text{ балла} \\ 1 \cdot 3 &= 3 \text{ балла} \\ 1,5 \cdot 2 &= 3 \text{ балла} \\ &= 1,5 \text{ балла} \end{aligned}$$

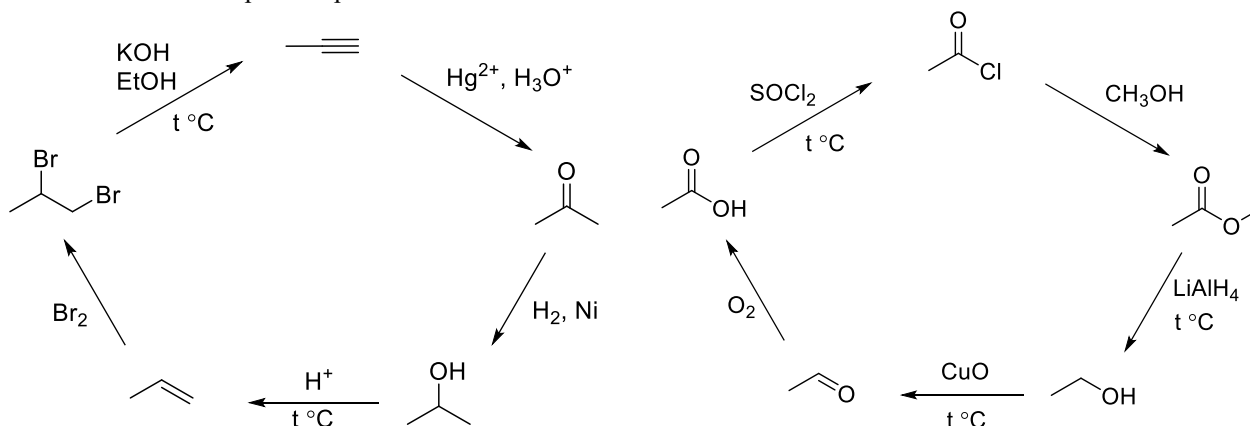
**ИТОГО**

**10 баллов**

### № 2

#### Решение:

Возможные варианты решений:



#### Рекомендации к оцениванию:

- 1) За каждую правильную реакцию по 2 балла (если цепочка не замкнута по 0,5 балла)

$$2 \cdot 5 = 10 \text{ баллов}$$

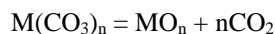
**ИТОГО**

**10 баллов**

### № 3

#### Решение:

Согласно условию, вещества X и Y взаимодействует с хлороводородом. Этому условию соответствуют оксиды металлов, карбонаты, сульфиты металлов (и т.п.), а также некоторые окислители. Поскольку оба вещества взаимодействует с кислородом, то маловероятно, чтобы это был окислитель, окисляющий HCl. Уменьшение массы в инертной атмосфере (азот) в условиях, когда можно работать с кварцевым стеклом, а также уменьшение массы при взаимодействии с кислородом указывают на то, что исходное вещество – карбонат (в случае оксида и сульфита происходило бы увеличение массы в токе кислорода вследствие окисления соответственно до высшего оксида или до сульфата). Таким образом, формулы веществ X и Y – M(CO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>.



Для вещества X получаем:

$$44n / (\text{M}_X + 60n) = 0,245, \text{ где } \text{M}_X \text{ – молярная масса металла } \text{M}_X.$$

В карбонатах металлы могут иметь валентность от 1 до 4.

Валентность	1	2	3	4
n	0,5	1	1,5	2
M <sub>м</sub> , г/моль	59,8	119,6	179,4	239,2

Наиболее вероятным кандидатом является олово, имеющее молярную массу 118,7 г/моль, X – карбонат олова (II).

Для вещества Y получаем:

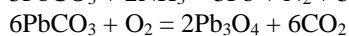
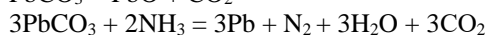
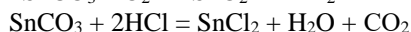
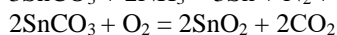
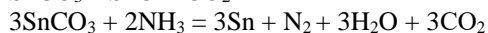
$$44n/(M_Y + 60n) = 0,165, \text{ где } M_Y - \text{молярная масса металла } M_Y.$$

Проводя аналогичные вычисления для вещества Y, получаем

Валентность	1	2	3	4
n	0,5	1	1,5	2
M <sub>м</sub> , г/моль	103,3	206,6	310	413,2

По-видимому, в данном случае речь идет о карбонате свинца.

Уравнения реакций:



Поглотитель, как следует из условия задачи, должен поглощать водяной пар, кислотные газы и хлор. Примером такого поглотителя может быть твердый гидроксид натрия.

Обработка карбоната олова смесью хлороводорода и хлора приведет к образованию тетрахлорида олова, который будет частично гидролизироваться водяным паром до диоксида. В случае карбоната свинца получится дихлорид свинца.

#### Рекомендации к оцениванию:

- |                                                                |                 |
|----------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1) Обоснование того, что исходные вещества – карбонаты 1 балл  | = 1 балл        |
| 2) Определение веществ X и Y по 1,5 балла                      | 1,5·2 = 3 балла |
| 3) Уравнения реакций по 0,5 балла                              | 0,5·8 = 4 балла |
| 4) Выбор осушителя 1 балл                                      | = 1 балл        |
| 5) Взаимодействие со смесью хлора и хлороводорода по 0,5 балла | 0,5·2 = 1 балл  |

**ИТОГО**

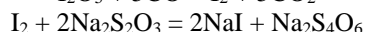
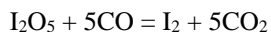
**10 баллов**

#### № 4

#### Решение:

Оптически активными являются несколько типов октаэдрических комплексов: MX<sub>3</sub>, MX<sub>2</sub>AB, MX<sub>2</sub>A<sub>2</sub> (где X – хелатообразующий лиганд), цис-MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> и MABCDEF. Учитывая, что комплекс, о котором идет речь в задаче, содержит три типа лигандов, то это MX<sub>2</sub>AB или цис-MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.

Бурый цвет оксида иода обусловлен, вероятно, выделением иода. Взаимодействие оксида иода с газом с образованием молекулярного иода – известный способ количественного определения угарного газа:



Количество выделившегося угарного газа,  $n(\text{CO}) = 5n(\text{I}_2) = 5/2 \cdot 0,2 \cdot 10,2 \cdot 10^{-3} = 5,10$  ммоль.

Если искомым комплекс MX<sub>2</sub>AB, в его состав входит одна молекула CO и его молярная масса равна  $1,000/0,0051 = 196$  г/моль, что слишком мало (на металл и оставшиеся лиганды, кроме CO, приходится 145 г/моль). Следовательно, наш комплекс, вероятно, цис-MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> и было взято 2,55 ммоль комплексной соли.

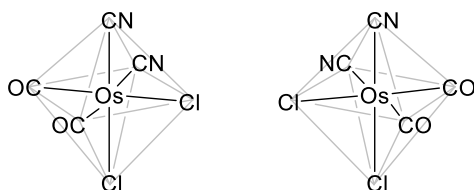
При кипячении с сульфатом цинка в осадок могло выпасть либо 2,55 ммоль (если осадок образовался только с участием одного типа лигандов), либо 5,10 ммоль соли (если осадок образовался с участием всех оставшихся лигандов, кроме CO). В первом случае молярная масса аниона составит  $0,3:0,00255 = 65,4 = 52,2$  г/моль, что соответствует двум цианид-анионам. Во втором – масса аниона составит  $0,3:0,0051 = 65,4 < 0$ , что не имеет физического смысла.

При кипячении с перхлоратом серебра в осадок могло выпасть 5,10 ммоль цианида серебра (он малорастворим), т. е.  $0,0051 \cdot 133,9 = 0,683$  г, но осадка выпало больше, следовательно, третий лиганд комплекса также образовал осадок. Молярная масса второй выпавшей соли равна  $(1,414 - 0,683)/0,0051 = 143,3$  г/моль. На анион приходится  $143,3 - 107,8 = 35,5$  г/моль – это хлор.

Исходная соль – Na[M(CO)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Определим центральный атом. Его молярная масса M равна:

$M = 1:0,00255 = 23 - 2 \cdot (28 + 26 + 35,5) = 190$  г/моль. Неизвестный металл – осмий. Комплекс – Na[Os(CO)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (при округлении промежуточных цифр может также получиться иридий). Два энантиомера (оптических изомера) комплекса:



**Рекомендации к оцениванию:**

- |                                             |         |                  |
|---------------------------------------------|---------|------------------|
| 1) Обсуждение оптически активных комплексов | 2 балла | = 2 балла        |
| 2) Выход на угарный газ                     | 1 балл  | = 1 балл         |
| 3) Уравнения реакций с угарным газом        | 1 балл  | = 1 балл         |
| 4) Расчет количества угарного газа          | 1 балл  | = 1 балл         |
| 5) Выход на конкретный тип комплекса        | 2 балла | = 2 балла        |
| 6) Определение цианида                      | 1 балла | = 1 балл         |
| 7) Определение хлора                        | 1 балла | = 1 балл         |
| 8) Определение неизвестного металла         | 1 балл  | = 1 балл         |
| <b>ИТОГО</b>                                |         | <b>10 баллов</b> |

**№ 5**

**Решение:**

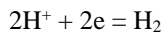
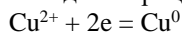
1) Узнаем, что за газ выделился на аноде:  $M_r = 16 \cdot 2,75 = 44$  – это могут быть  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ . Так как при электролизе пропан не может являться единственным продуктом реакции, а закись азота таким образом получить нельзя, то это углекислый газ. Найдем его количество:  $n(\text{CO}_2) = 1,12/22,4 = 0,05$  моль. Найдем количество водорода, выделившегося на катоде:  $n(\text{H}_2) = 0,56/22,4 = 0,025$  моль. Рассчитаем количество электричества, затраченного на электролиз **F**:  $q = 5 \cdot (32 \cdot 60 + 10) = 9650$  Кл, то есть через электрохимическую ячейку прошло  $9650/96500 = 0,1$  моль электричества.

На выделение водорода на катоде было израсходовано  $0,025 \cdot 2 = 0,05$  моль электричества, тогда на электроосаждение металла **C** было затрачено  $0,1 - 0,05 = 0,05$  моль электричества, откуда есть возможность узнать молярную массу **C**: если металл одновалентный, то  $M(\text{C}) = 1,588/0,05 = 31,76$  г/моль – таких металлов нет; если **C** – двухвалентный металл, то  $M(\text{C}) = 1,588/0,025 = 63,52$  г/моль – это медь. Так как на аноде выделяется единственный газ –  $\text{CO}_2$ , а на катоде выделяется водород, и к тому же электролиз проводили при больших плотностях тока, то логично заключить, что исходная соль **F** – формиат меди (II).

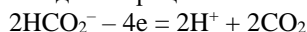
Отсюда рассчитаем количество молекул воды в кристаллогидрате. Молярная масса кристаллогидрата равна  $4,737/0,025 = 189,5$  г/моль, на воду приходится  $189,5 - 63,5 - 45 \cdot 2 = 36$  г/моль, это две молекулы воды. Значит, кристаллогидрат имеет состав  $\text{Cu}(\text{OOCH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

2) Реакция электролиза:  $\text{Cu}(\text{OOCH})_2 = \text{Cu} + \text{H}_2 + 2\text{CO}_2$

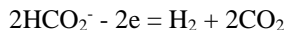
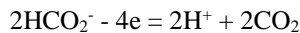
Катодные процессы:



Анодный процесс:



Использование платинового анода для проведения процесса, описанного в задаче, принципиально, так как на нем возможна адсорбция водорода на поверхность электрода. Уменьшение плотности тока приведет к наличию двух реакций на аноде:



Замена платинового анода на углеродный вовсе изменит ход реакции: водород будет выделяться на аноде, а не на катоде.

3) Средняя молярная масса газовой смеси равна 30 г/моль. Если обратить внимание на молярную массу соли за вычетом массы меди (она равна 90 г/моль), то можно заметить, что она как раз кратна 30. Отсюда можно сделать вывод, что одним из продуктом реакции является медь, а вся остальная часть формиата меди образует 3 моль неизвестных газов.

Возможные варианты:  $\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$ . Однако при повышенной температуре угарный газ может реагировать с водой, давая водород и углекислый газ. Таким образом, наиболее вероятно, что при термическом разложении соли протекает та же самая реакция, что и при электролизе:  $\text{Cu}(\text{OOCH})_2 = \text{Cu} + \text{H}_2 + 2\text{CO}_2$

**Рекомендации к оцениванию:**

- |                                                  |                                                         |                             |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1) Вывод о том, что газ на аноде – $\text{CO}_2$ | 1 балл                                                  | = 1 балл                    |
| 2) Вывод о том, что <b>C</b> – медь              | 2 балла                                                 | = 2 балла                   |
| 3) Вывод о том, что <b>F</b> – формиат           | 2 балла                                                 | = 2 балла                   |
| 4) Нахождение формулы исходного кристаллогидрата | 1 балл                                                  | = 1 балл                    |
| 5) Реакция электролиза                           | 1 балл, катодные процессы, анодный процесс по 0,5 балла | $1 + 0,5 \cdot 2 = 2$ балла |

6) Ответ на вопрос про замену электрода 1 балл

= 1 балл

7) Реакция термоллиза 1 балл

= 1 балл

**ИТОГО**

**10 баллов**

### № 6

#### Решение:

Исходя из легкости взаимодействия **A** с  $\text{AgNO}_3$ , можно предположить, что исходное соединение очень легко гидролизуеться даже холодной водой, образуя раствор, содержащий хлоридные ионы. Сжигание **A** в кислороде приводит к образованию твердого остатка, вероятнее всего, оксида некоторого элемента **Э**. Низкая температура кипения **A** указывает на небольшую молярную массу, что позволяет предположить, что молекула исходного соединения, вероятнее всего содержит по одному атому хлора и неизвестного элемента **Э**.

При взаимодействии **A** с  $\text{AgNO}_3$  образовалось  $1,129:143,32 = 7,877 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{AgCl}$  (вещество **B**).

Масса 1,000 мл **A** равна 0,856 г. Если принять предположение, что молекула **A** содержит только один атом хлора, то молярная масса **A** равна  $0,856:7,877 \cdot 10^{-3} = 108,67$  г/моль. (Присутствие в молекуле **A** нескольких атомов хлора соответствует кратному увеличению молярной массы, что маловероятно).

Для определения элемента **Э**, образующего оксид **D**, запишем его формулу в виде  $\text{ЭO}_{x/2}$ , где  $x$  – целое число. Тогда, молярная масса оксида будет равна  $0,4735:7,877 \cdot 10^{-3} = 60,11$  г/моль. Тогда молярная масса **Э** будет равна  $M(\text{Э}) = 60,11 - 8x$ . Для определения неизвестного элемента составим таблицу:

$x$	$M(\text{Э})$ г/моль	Элемент <b>Э</b>
1	52	(Cr)
2	44	-
3	36	(Cl)
4	28	<b>Si</b>
5	20	-
6	12	(C)
7	4	(He)

Из всех вариантов проходит только кремний. Действительно, диоксид кремния (соединение **D**) является белым твердым веществом, легко растворяющимся в плавиковой кислоте.

Таким образом, молярная масса органической части молекулы **A** составляет  $108,67 - 35,45 - 28,09 = 45,13$  г/моль. Такая молярная масса соответствует формуле  $\text{C}_3\text{H}_9$  или трем группам  $\text{CH}_3$ . Разумной формулой для соединения **A** является  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Действительно, триметилхлорсилан легко гидролизуеться водой, а наличие в нем эквивалентных атомов водорода подтверждается их эквивалентностью в продукте **C**.

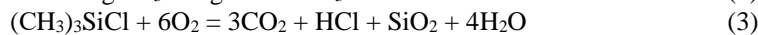
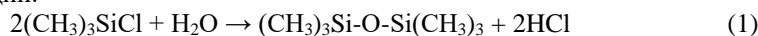
Чтобы определить строение **C** нужно обратить внимание на то, что все водороды в нем (по данным  $^1\text{H}$ -ЯМР) эквивалентны и, следовательно, принадлежат группам  $\text{CH}_3$ . Это заставляет отказаться от предположения, что **C** является силанолом (аналогом спиртов). Действительно, силанолы являются малоустойчивыми соединениями и стремятся превратиться в силоксаны (аналоги простых эфиров). Тогда процесс гидролиза описывается следующим уравнением:



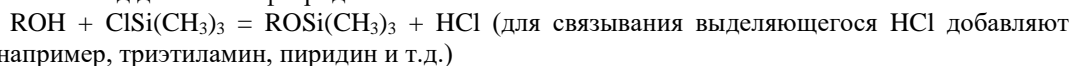
Такое предположение подтверждается расчетом молярной массы продукта гидролиза:

$M(\text{C}) = 0,640:(7,877 \cdot 10^{-3}:2) = 162,50$  г/моль. Эта величина равна молярной массе гексаметилдисилоксана  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$  (вещество **C**).

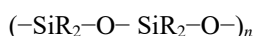
Приведенные в условии задачи химические превращения описываются, таким образом, следующими уравнениями реакций:



Триметилхлорсилан является классическим реагентом для введения триметилхлорсиланольной защитной группы в спирты и фенолы в ходе органического синтеза. Введенная защита легко снимается с помощью кислотного гидролиза или под действием фторид-аниона



Гексаметилдисилоксан  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$  является одним из простейших представителей силоксанов, в том числе полимерных, типа



Такие полисилоксаны представляют собой вязкие высококипящие жидкости и широко применяются в качестве устойчивых при высоких температурах масел, смазок, гидрофобизирующих покрытий и т.д.

#### Рекомендации к оцениванию:

1) За определение присутствия в **A** хлора 1 балл

= 1 балл

2) За определение присутствия в **A** кремния 2 балла

= 2 балла

3) За определение молярной массы и брутто-формулы **A** 1 балл

= 1 балл

- 4) За определение строения веществ **A – D** по 0,5  
 5) За реакции 1 – 4 по 0,5  
 6) За применение **A** в синтезе 1 балл  
 7) За класс силоксанов и применения полисилоксанов 1 балл  
**ИТОГО**

0,5·4 = 2 балла

0,5·4 = 2 балла

= 1 балл

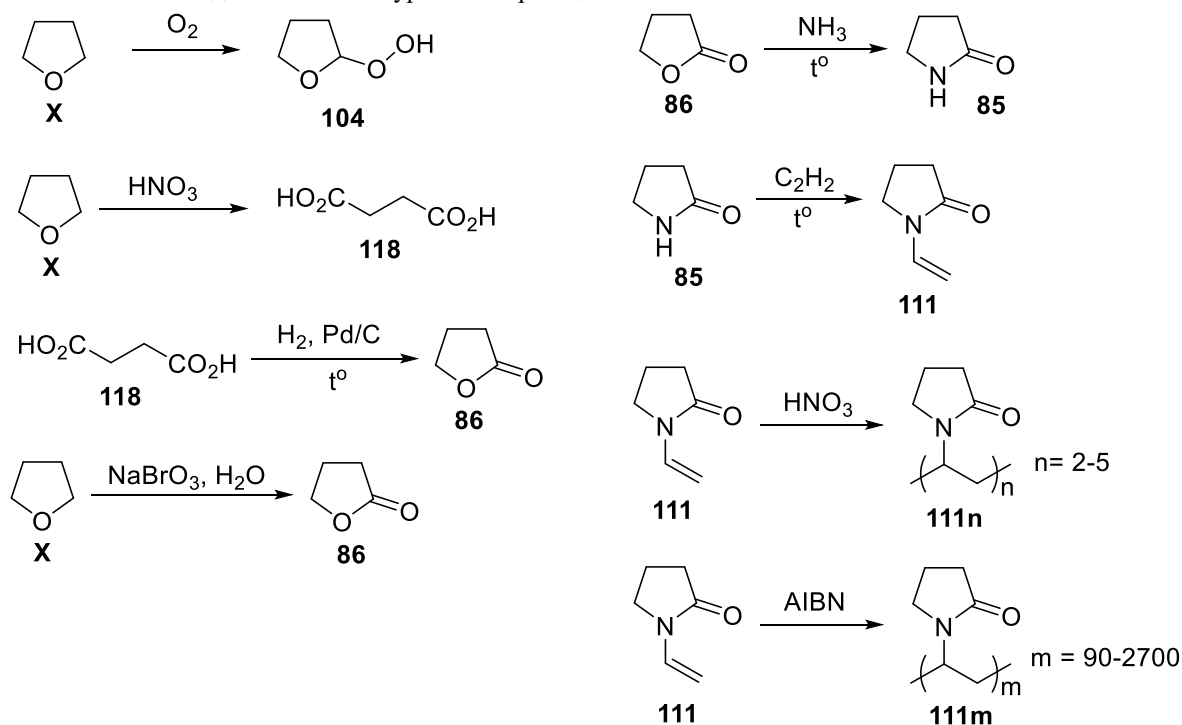
= 1 балл

**10 баллов**

№ 7

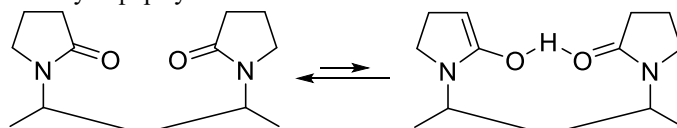
**Решение:**

1) Очевидно, что числа, соответствующие соединениям, эквиваленты молярным массам веществ. Это видно, например, по реакции **85**→**111**, где разность  $111 - 85 = 26$  соответствует молярной массе ацетилена. Тогда можно найти молярную массу соединения **X**:  $M(\mathbf{X}) = 104 - 32 = 72$  г/моль, что соответствует 5 или менее атомам углерода в соединении. Если в **X** имеется 5 атомов углерода, то это  $C_5H_{12}$ , но оно не удовлетворяет условию лёгкого присоединения кислорода. Пусть в **X** 4 атома углерода, значит, на остальные атомы в молекуле приходится масса 24 г/моль. Если степень неопределённости равна 0, то это  $C_4H_{10}N$  – несуществующее соединение; если степень неопределённости 1, то это  $C_4H_8O$  – вполне возможное соединение (бутаналь, этилвиниловый эфир и др.). Из соединений, которые используются в качестве органических растворителей под условие задачи подходит тетрагидрофуран, который легко образует перекиси при стоянии на воздухе, поэтому пусть **X** – оксалан. Тогда запишем все уравнения реакций:

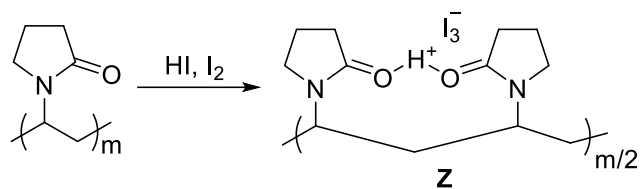


Проверка по всем молярным массам соединений даёт положительный результат, значит, исходное предположение было верным.

2) Если рассмотреть фрагмент олигомера **111n** или полимера **111m**, то можно заметить возможность кето-енольной таутомерии, которая, к тому же, будет выгодна из-за образования внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей енольную форму:



3) Соединение **Z** является основным компонентом лекарственного препарата «Йокс». В этом случае **111m** определяет долгое антисептическое действие лекарства: триодид анион постепенно высвобождается из структуры полимера.



**Рекомендации к оцениванию:**

- 1) Структуры соединений по 1 баллу
- 2) Объяснение слабодиссоциирующей реакции **111n** и **111m** 0,5 балла
- 3) Объяснение роли **111m** в препарате **Z** 0,5 балла

**ИТОГО**

1·9 = 9 баллов  
 = 0,5 балла  
 = 0,5 балла

**10 баллов**

## 11 класс

Как известно, кислоты, последовательные константы диссоциации которых различаются менее, чем на 4 порядка, титруются в одну ступень. Среди предложенных кислот более, чем на 4 порядка, различаются константы диссоциации малеиновой кислоты – следовательно, для нее объем, идущий на титрование с фенолфталеином, должен быть в 2 раза больше, чем с метилоранжем. Таким образом, легко отличить малеиновую кислоту.

Лимонная кислота и винная кислота титруются в одну ступень. Титруют их с фенолфталеином, по результатам титрования рассчитывают массы взятых навесок кислот. Сравнивая с выданными массами навесок, отличают одну от другой.

У винной кислоты 3 оптических изомера. У малеиновой кислоты 2 диастереомера (цис- и транс-изомеры).