

11 класс

№ 1

Определим состав вещества **F**. Его молярная масса может быть рассчитана из следующего соотношения:

$M(\mathbf{F}) = 79,904 \cdot n / 0,8888$, где n – количество атомов брома в молекуле.

При $n = 1$: $M = 89,90$ г/моль, т.е., на кислород, элемент **X** и, возможно, еще какой-то элемент приходится 10 г/моль – разумного решения нет.

При $n = 2$: $M = 177,8$ г/моль – разумного решения нет.

При $n = 3$: $M = 269,7$ г/моль – на остальные элементы приходится 30 г/моль, что соответствует фрагменту NO. Тогда вещество **F** – NOBr₃. Элемент **X** – азот.

Вещество **C**, которое получается при взаимодействии оксида азота с простым веществом, – NOBr. Вещества **A** и **B** – NOF и NOCl, соответственно.

Соединения **D** и **E**, получаемые взаимодействием соответствующих нитрозилгалогенидов с озоном, являются нитрилгалогенидами NO₂F и NO₂Cl, соответственно.

Поскольку нитрозилфторид бесцветен, логично предположить, что и нитрилфторид не будет иметь окраски.

Близость температур плавления нитрозилхлорида и нитрозилбромиды, а также аналогичная природа связей в молекулах этих соединений позволяют предположить, что разница в температурах кипения будет примерно такой же, что и для температур плавления, т.е., температура кипения нитрозилбромиды составит около 0 °С.

Строение молекулы нитрозилфторида, очевидно, нелинейное (есть неподеленная электронная пара на атоме азота).

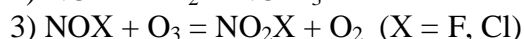
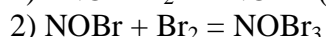
Длина связи N – O в молекуле нитрозилхлорида должна, вероятно, составлять 1,14 Å.

Массовая доля азота в этом веществе составляет 21,39%.

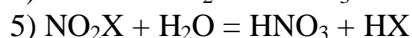
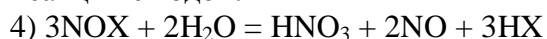
Тогда заполненная таблица будет иметь вид:

Соединение	A	B	C	D	E
Цвет газа (ст.у.)	Бесцветный	Оранжево-жёлтый	Красный	бесцветный	Бесцветный
Т. пл., °С	-133	-62	-56	-166	-145
Т. кип., °С	-60	-6	0	-72	-15
Строение	нелинейное	Нелинейное	Нелинейное	Плоское	Плоское
Длина связи X-O, Å	1,13	1,14	1,15	1,23	1,25
Дипольный момент	1,81	1,83	1,80	0,47	0,42
Угол O-X-O, град	-	-	-	125	130
Содержание X, %	28,57	21,39	12,74	21,54	17,18

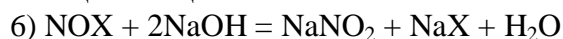
Реакции:



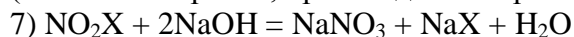
Реакции с водой:



Реакции со щелочами:



(возможен вариант, производный от реакции с водой)



Альтернативные способы получения нитрилгалогенидов:



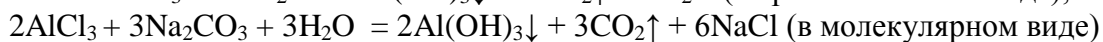
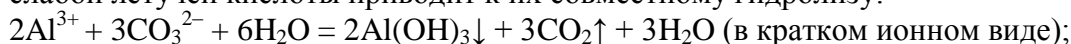
Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|------------|
| 1. Определение элемента X : 1 балл | 1 балл |
| 2. Определение веществ: по 0,5 балла | 3 балла |
| 3. Заполнение пропусков в таблице: по 0,25 балла | 1,25 балла |
| 4. Реакции 1-3, 5-9: по 0,5 балла | 4,75 балла |
| Реакция 4 (нитрозилгалогенида с водой): 0,75 балла | |

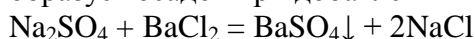
ИТОГО: 10 баллов

№ 2

1. Кальцинированная сода – безводный Na_2CO_3 , глауберова соль – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
2. При растворении смеси в воде будут присутствовать ионы Na^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} . Одновременное присутствие в растворе катиона слабого нерастворимого основания и аниона слабой летучей кислоты приводит к их совместному гидролизу:



Отсутствие реакции фильтрата с HCl и NaOH говорит о том, что ионы CO_3^{2-} и Al^{3+} в растворе отсутствуют. Таким образом, фильтрат содержит только NaCl и Na_2SO_4 . Последний образует осадок при добавлении BaCl_2 :



3. Расчёты

- 1) Рассчитаем количество вступившего в реакцию безводного сульфата натрия:

$$m_{\text{в-ва}}(\text{BaCl}_2) = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho \cdot \omega = 62,4 \text{ г}; \quad n(\text{BaCl}_2) = 0,3 \text{ моль}; \quad n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,3 \text{ моль}.$$

- 2) Вычислим массу глауберовой соли до растворения в воде:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,3 \text{ моль}; \quad m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 96,6 \text{ г}.$$

- 3) На две другие соли приходится масса 117 г. Их количества связаны стехиометрическим уравнением. Обозначив их через переменную: $n(\text{AlCl}_3) = x$ моль, $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,5x$ моль, можем получить уравнение связи: $133,5x + 106 \cdot 1,5x = 117$ г. Решая его, получаем количества и массы солей, после чего рассчитываем их массовые доли.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,3 моль	96,6 г	45,22%
AlCl_3	0,4 моль	53,4 г	25,00%
Na_2CO_3	0,6 моль	63,6 г	29,78%

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|-----------|
| 1. Формулы кальцинированной соды и глауберовой соли: по 1 баллу | 2 балла |
| 2. Уравнения: совм. гидролиза солей: 2 балла, фильтрата с BaCl_2 : 0,5 балла | 2,5 балла |
| 3. Расчёт количества сульфата натрия: 0,5 балла | 0,5 балла |
| 4. Расчет массы глауберовой соли и остатка: 1 балл | 1 балл |
| 5. Составление уравнения по остатку: 2 балла, его верное решение: 1 балл | 3 балла |
| 6. Массовые доли всех солей: 1 балл | 1 балл |

ИТОГО: 10 баллов

№ 3

- 1) Определим брутто-формулу соединения **X**:

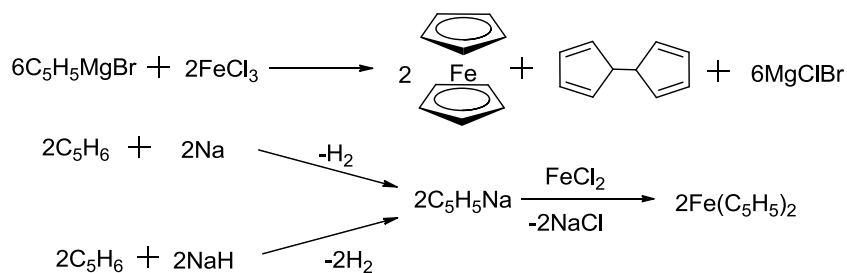
$$\frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{0.6456}{12} : \frac{0.0542}{1} = 0.054 : 0.054 = 1 : 1.$$

Тогда запишем **X** как $\text{C}_n\text{H}_n\text{Y}$ и $M_Y/(13n + M_Y) = 0.3002$, откуда $M_Y = 5.58n$

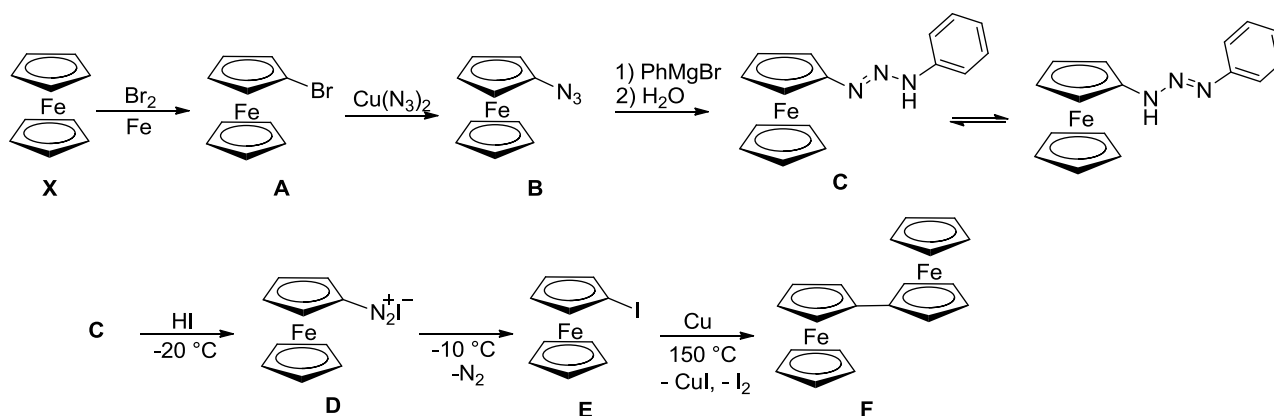
Наиболее вероятно, что пятизвенный цикл циклопентадиена сохранился и в **X**. Тогда при $n = 5$ $M_Y = 27.9$, при $n = 10$ $M_Y = 55.8$, откуда следует, что $\text{Y} - \text{Fe}$, **X** – $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$; тогда, формально, заряд ароматической системы будет равен -2, а атома железа +2. Таким образом, можно записать формулу **X** как $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, соединение **X** носит название **ферроцен**.

Из названия класса соединений («сэндвичевые») можно прийти к выводу, что в ферроцене ион железа находится между двумя циклопентадиенил-анионами. В циклопентадиенильном анионе отрицательный заряд не локализован на одном атоме углерода, а равномерно распределена по всем пяти атомам, длины всех связей углерод-углерод являются одинаковыми, что является причиной эквивалентности всех атомов водорода как в анионе, так и в молекуле ферроцена. Именно поэтому в спектре ЯМР ^1H присутствует лишь один сигнал в ароматической области.

- 2) Существуют несколько методов синтеза ферроцена, например:



3) На первой стадии схемы превращений происходит бромирование ферроцена по механизму электрофильного ароматического замещения с образованием бромферроцена (А). Далее нуклеофильное ароматическое замещение брома на азидо-группу приводит к азидоферроцену (В). При обработке азидоферроцена реактивом Гриньяра образуется фенилферроценилтриазен (С), обработка которого иодоводородной кислотой приводит к неустойчивой соли ферроценилдиазония (D), легко разлагающейся на иодферроцен (Е) с выделением азота. Наконец, нагревание иодферроцена в присутствии металлической меди приводит к соединению двух фрагментов ферроцена с образованием диферроценила (F):



Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Вывод брутто-формулы X (с анализом) | 0,5 балла |
| 2. Количество сигналов в спектре ЯМР ^1H ферроцена | 0,5 балла |
| 3. Структуры соединений X, А – F: по 1 баллу (для С – любая таутомерная форма) | 7 баллов |
| 4. Уравнение реакции синтеза ферроцена из в условия задачи | 1 балл |
| 5. Дополнительный метод синтеза ферроцена | 1 балл |

ИТОГО: 10 баллов

№ 4

Массовая доля неизвестного металла в соединении X составляет 61,34%. Молярная масса металла может быть вычислена по соотношению:

$M = 12n \cdot 61,34 / 12,37$, где n – число атомов углерода, приходящихся на 1 атом металла.

Получаем

$n = 1$, $M = 59,5$ г/моль – такого металла нет.

$n = 2$, $M = 119$ г/моль – молярная масса близка молярной массе олова (118,7 г/моль).

$n = 3$, $M = 178,5$ г/моль – гафний (он очень редок, а соединения трехвалентного гафния малоустойчивы).

$n = 4$, $M = 238$ г/моль – уран.

В аналитической практике используются именно соединения урана.

Для урана известны 4 изотопа: U-238, U-235, U-234, U-239. Самый распространённый в природе U-238, полезный для практического применения U-235.

Для разделения изотопов используется гексафторид урана UF_6 . Это единственное стабильное и легколетучее соединение урана, используемое при разделении его изотопов (газовой диффузии и центрифугировании). Его применение обусловлено тем, что фтор имеет всего один изотоп (это не вносит дополнительной усложняющей разницы в массах) и то, что UF_6 – стехиометрическое соединение.

Получение гексафторида урана:

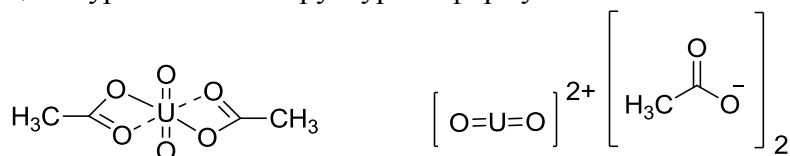
- 1) $3U_3O_8 + 20HNO_3 = 9UO_2(NO_3)_2 + 2NO + 10H_2O$
- 2) $6UO_2(NO_3)_2 + 26NH_3 = 3(NH_4)_2U_2O_7 + 27H_2O + 16N_2$
- 3) $(NH_4)_2U_2O_7 + 2H_2 = 2UO_2 + 2NH_3 + 3H_2O$
- 4) $UO_2 + 4HF = UF_4 + 2H_2O$
- 5) $UF_4 + F_2 = UF_6$

Найдём молярную массу соединения **X**. $M(X) = 238/0,6134 = 388$ г/моль.

Найдём число атомов кислорода и водорода в **X** по формуле $n = \omega \cdot M(X)/A$.

$n(H) = 6$, $n(O) = 6$, отсюда следует, что брутто-формула соединения **X** – $UC_4O_6H_6$.

Так как взаимодействием этого соединения с ионом натрия происходит в уксуснокислой среде, то можно предположить, что и в составе **X** есть ацетат-анион. Тогда соединение **X** – это ацетат уранила. Его структурная формула:



$Na^+ + UO_2(CH_3COO)_2 + CH_3COO^- = Na(UO_2)(CH_3COO)_3$ или

$NaCl + UO_2(CH_3COO)_2 + CH_3COOH = Na(UO_2)(CH_3COO)_3 + HCl$

U^{4+} существует в кислой среде, в среде близкой к нейтральной он гидролизуеться до UOH^{3+} . Наиболее устойчивая степень окисления – +6. U^{+6} существует в виде оксокатиона UO_2^{2+} (уранил-катион).

Рекомендации к оцениванию:

1. Определение металла 1,5 балла
2. Информация об изотопах 1 балл
3. Способ синтеза высшего фторида 2,5 балла
4. Структурная формула ацетата уранила 2 балла
(если не изображена координация кислорода карбонильной группы к урану: 1 балл)
5. Качественная реакция на ион натрия 1 балл
6. Формы существования урана в растворе 2 балла
(четырёхвалентного и шестивалентного): по 1 баллу

ИТОГО: 10 баллов

№ 5

1) Судя по условию, **A – D, F, H** – какие-то циклические органические соединения.

Определим состав **B**, исходя из $\omega(Hal)$ в **B**.

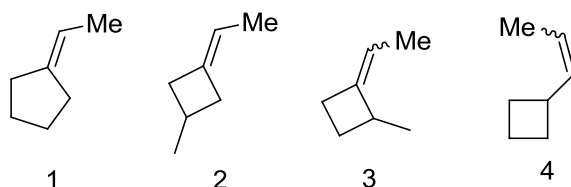
Так как в реакции радикального галогенирования используются хлор и бром, то:

Hal	$M_r(B)$	R-Hal
Cl	78,6	C_3H_7Cl
Br	176,9	$C_7H_{13}Br$

Степень неопределённости в C_3H_7Cl равна 0, чего не может быть по условию задачи, так как **B** – циклическое соединение (степень неопределённости 1 или больше). Тогда **B** – это $C_7H_{13}Br$, а **A** – C_7H_{14} . Тогда **C** и **D** являются циклоалкенами состава C_7H_{12} .

X – простое вещество, которое при пропускании через него электрического тока даёт другое простое вещество **Y**. Ко всему прочему **X** – газ, что окончательно даёт понять, что речь идёт о кислороде и, соответственно, об озоне.

При восстановительном озонировании должны образовываться альдегиды и кетоны, тогда можно сделать вывод, что **E** – **G** содержат карбонильные группы, и к тому же в **C** двойная связь находится вне цикла, так как образуется два продукта, а в **D** – в цикле. Определим, чем является соединение **E**: $\omega(\text{O в E}) = 36,36\%$, тогда $M_r(\text{E}) = 44$, откуда имеем состав $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ – ацетальдегид (углекислый газ, имеющий ту же молярную массу, не подходит по причине того, что озонлиз восстановительный). Так как при восстановительном озонлизе одним из продуктов является ацетальдегид, то возможные структурные формулы циклоалкена **C**:

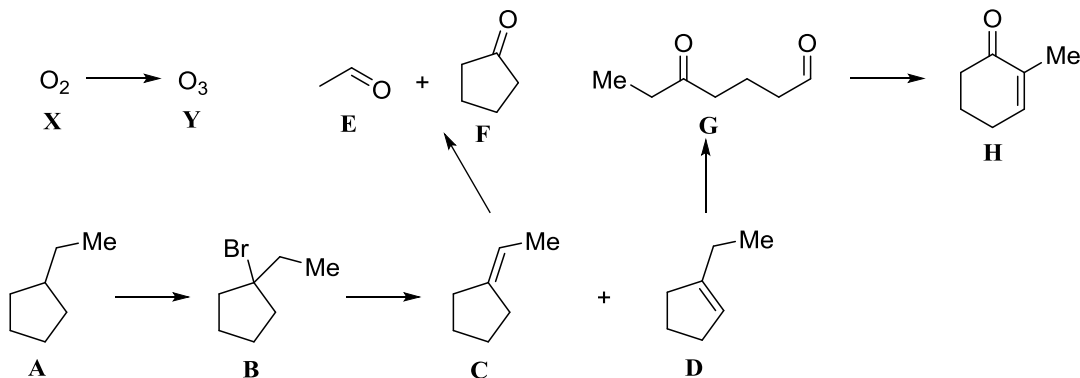


(производные циклопропана не подходят, так как при действии брома циклопропановый цикл раскрывается с образованием дибромпроизводного)

Однако, так как в **D** двойная связь должна находиться в цикле, а в **C** вне цикла, и при этом **C** и **D** получены из одного и того же вещества **B** дегидрогалогенированием, ясно, что это может быть осуществлено только в случае, если в **B** галоген и этильная группа находятся у одного и того же атома углерода, причём входящего в цикл. Поэтому не подходит структура 4.

Если бы соединениями **C** являлись производные циклопропана 2 или 3, то соответствующие им углеводороды **A** (1-метил-3-этилциклобутан и 1-метил-2-этилциклобутан) при бромировании давали бы не один продукт, как в условии, а смесь продуктов.

Тогда исходным соединением **B** является соединение 1, 1-бром-1-этилциклопентан. Вся схема превращений выглядит следующим образом:



2) При обработке **G** этилатом натрия образуется 2-метилциклогекс-2-енон (см. схему выше).

3) Итак, имеется ввиду кислород. Человек, как аэроб, использует кислород для дыхания.

Процесс превращения кислорода в озон, например, используется в озонаторах, которые используются в антисептических и профилактических целях. Иногда озон применяется для очистки и обеззараживания питьевой воды.

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Правильно определены вещества A – H : по 1 баллу
(если вместо этилциклопентана предложен 1-метил-3-этилциклобутан,
то за органические соединения: по 0,5 балла) | 8 баллов |
| 2. Кислород и озон: по 0,5 балла | 1 балл |
| 3. Приведена роль кислорода в организме | 0,5 балла |
| 4. Приведено существующее использование процесса | 0,5 балла |

ИТОГО: 10 баллов

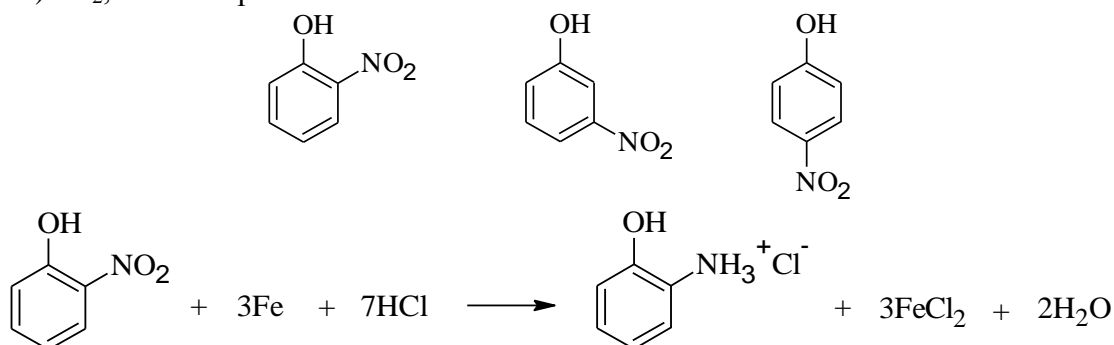
№ 6

1) Установим связь молярной массы с другими параметрами уравнения Вант-Гоффа и подставим все значения в систематических единицах измерения:

$$\pi = cRT = \frac{\nu}{V}RT = \frac{m}{MV}RT$$

$$M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{0.4 \cdot 10^{-3} \cdot 8.314 \cdot 293}{\frac{101325 \cdot 263}{760} \cdot 200 \cdot 10^{-6}} = 0.139 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 139 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

2) Подавляющее большинство ароматических соединений практически нерастворимы в воде. Значит, в составе **X** скорее всего есть –ОН (17 г/моль) или –COOH (45 г/моль) группа. Взаимодействие с железом в соляной кислоте указывает на наличие –NO₂ (46 г/моль) группы, которая восстанавливается в этих условиях. Молярная масса атомов углерода бензольного кольца 6·12 = 72 г/моль. В случае наличия карбоксильной группы M(**X**) > 139 г/моль – не подходит. Остается единственный вариант – замещенный нитрофенол C₆H₄(OH)NO₂, его молярная масса 139 г/моль:



3) В *орто*-нитрофеноле есть внутримолекулярная водородная связь между водородом ОН-группы и кислородом NO₂-группы за счет их близкого расположения, что невозможно в случае других изомеров. У них есть межмолекулярные водородные связи, которые способствуют увеличению температуры плавления по сравнению с *орто*-изомером:

Таким образом, **X** – *орто*-нитрофенол.

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|----------|
| 1. Расчет молярной массы | 3 балла |
| 2. Указание на наличие –ОН и –NO ₂ групп: по 0,75 балла | 5 баллов |
| Каждый изомер: по 0,5 балла | |
| Уравнение реакции: 2 балла | |
| 3. Указание на <i>орто</i> -изомер с объяснением | 2 балла |

ИТОГО: 10 баллов

№ 7

Отправные точки для решения задачи:

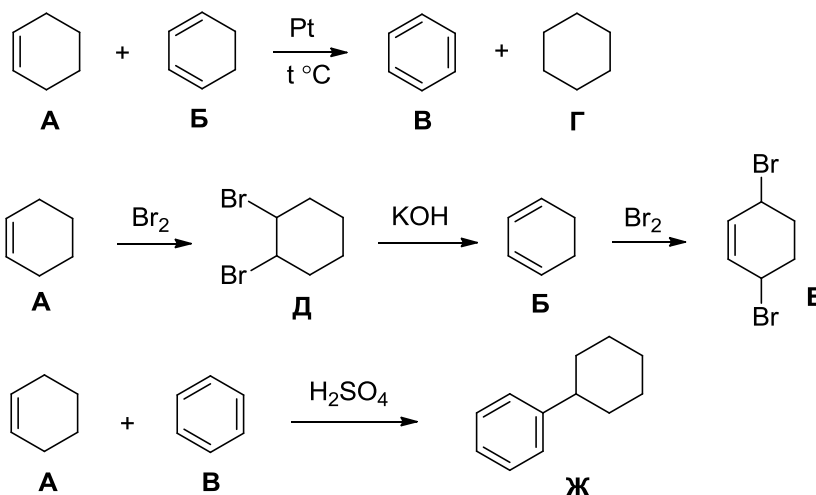
- а) так как **A** и **B** реагируют с бромом, то в них содержатся кратные связи;
- б) так как **B** и **Г** не реагируют с бромом в темноте, то это могут быть ароматические углеводороды или алканы (циклоалканы);
- в) катализатор платина используется в процессах гидрирования и дегидрирования, то есть, вероятно, одно из веществ подверглось дегидрированию с образованием ароматического соединения, а другое гидрированию с образованием алкана (циклоалкана). При этом в сосуде не образовалось водорода, то есть весь водород, который отщепился от одной молекулы полностью присоединился ко второй. Ароматическое соединение может образоваться при дегидрировании замещенного циклогексена или циклогексадиена.

г) так как **А** имеет тот же углеродный скелет, что и **Б** (реакция **А** с бромом с образованием **Д** и последующее дегидробромирование **Д** в **Б**), то становится понятно, что **А** и **Б** как раз и являются циклогексеном или циклогексадиеном с одинаковым углеродным скелетом.

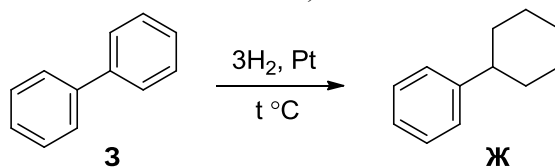
д) так как **А** в присутствии серной кислоты реагирует с углеводородом **В**, то, вероятно, **В** – ароматическое соединение (а не мало реакционноспособный алкан) и происходит его алкилирование алкеном **А**.

е) продукт реакции **А** с **В** окисляется до соединения, содержащего 12 атомов углерода. Образование из **И** двух соединений, содержащих по 6 атомов углерода, как раз указывает на наличие как в **Ж**, так и в **И** двух фрагментов, содержащих по 6 атомов углерода (одно из них бензольное кольцо).

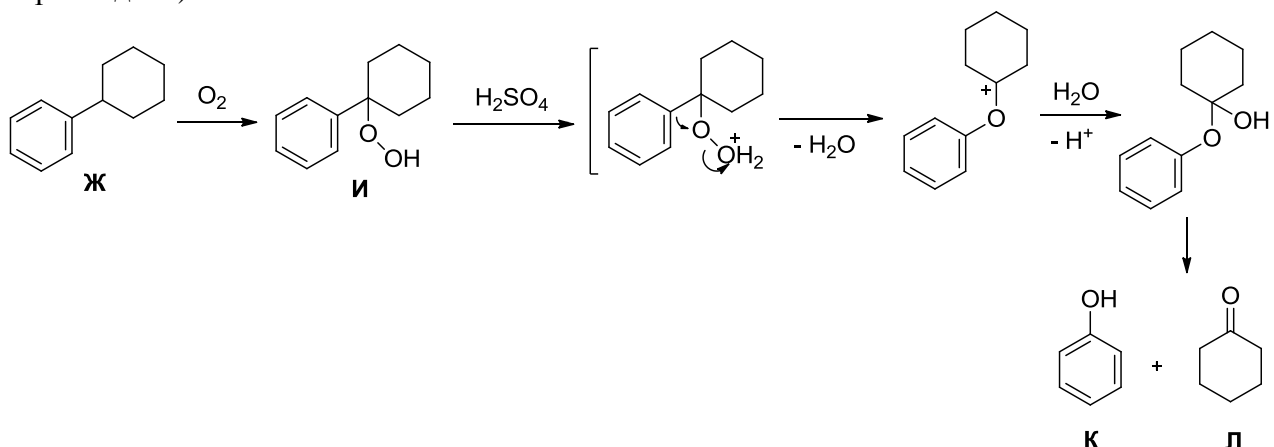
Тогда структуры соединений **А** – **Ж** выглядят следующим образом:



Циклогексилбензол **Ж** можно получить при восстановлении одного бензольного кольца в бифениле **З** (об оптической активности см. ниже):

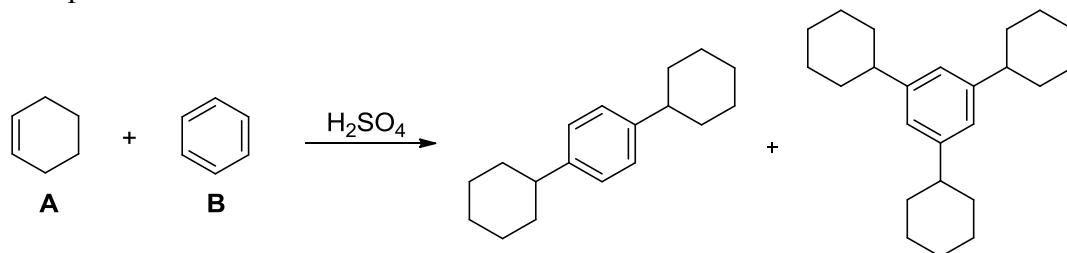


Окисление соединения **Ж** происходит аналогично окислению кумола (через образование пероксида **И**):

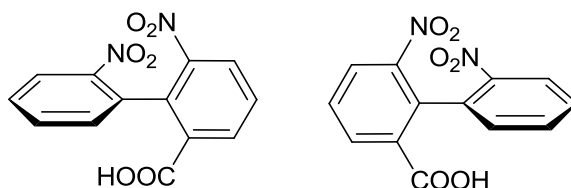


2) Так как при алкилировании продукты реакции являются более активными нуклеофилами, чем исходные ароматические соединения, например бензол, то чтобы увеличить вероятность реакции алкилирующего агента именно с менее активным бензолом, он берётся в большом

избытке. Если в избытке взять алкен, то основными продуктами реакции будут продукты ди- и триалкилирования:



3) Производные бифенила могут проявлять оптическую активность, если в *орто*-положениях в фенильных кольцах находятся объёмные заместители. За счёт того, что вращение относительно связи С-С, соединяющей бензольные кольца, в этом случае затруднено, такие соединения могут существовать в виде пары энантиомеров. Такие энантиомеры называются атропоизомерами:



Рекомендации к оцениванию:

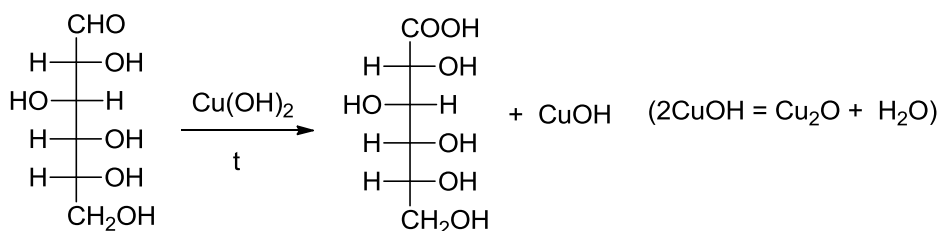
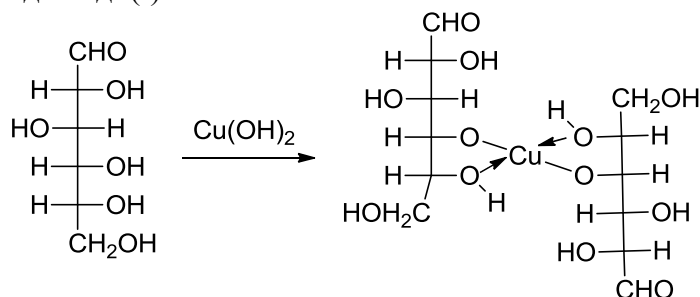
- | | |
|---|-----------|
| 1. Структурные формулы веществ А, Б, В, Г, К, Л: по 0,5 балла | 3 балла |
| 2. Структурные формулы веществ Д, Е, Ж, З, И: по 1 баллу | 5 баллов |
| 3. Обоснование | 0,5 балла |
| 4. Объяснение избытка В, уравнение с избытком А: по 0,5 балла | 1 балл |
| 5. Пример атропоизомеров | 0,5 балла |

ИТОГО: 10 баллов

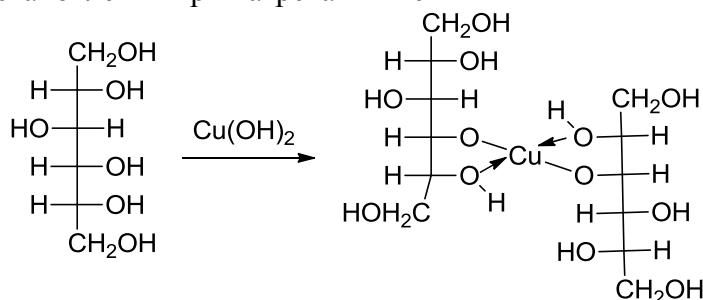
11 класс

Качественный анализ

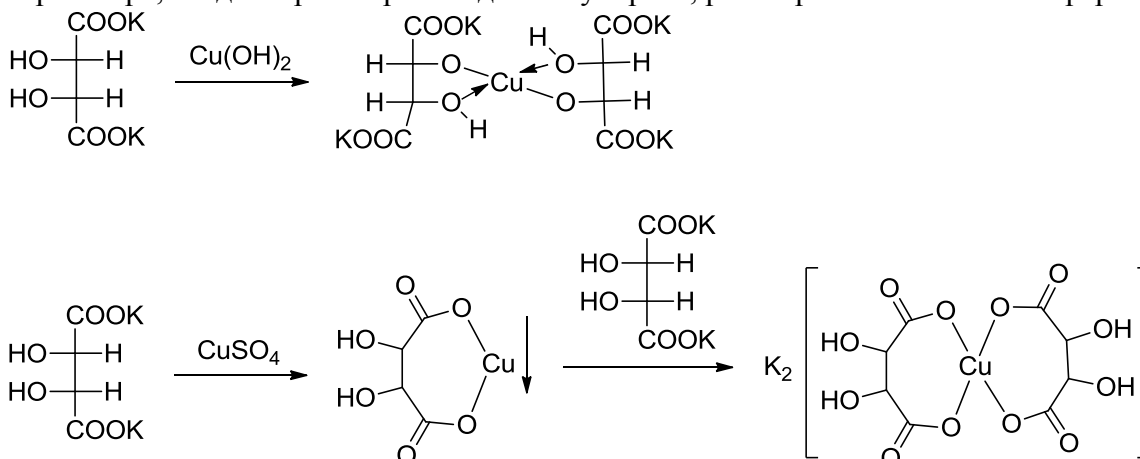
- глюкоза: растворение свежеосажденного гидроксида меди в щелочной среде с образованием синего раствора, при нагревании - восстановление меди(II) до кирпично-красного оксида меди(I)



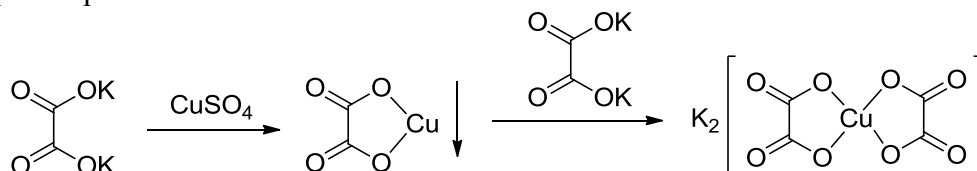
- сорбит: растворение свежеосажденного гидроксида меди в щелочной среде с образованием синего раствора, восстановления при нагревании нет



- тартрат: растворение свежеосажденного гидроксида меди в щелочной среде с образованием синего раствора, осадок с раствором медного купороса, растворимый в избытке тартрата



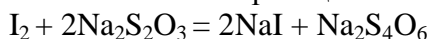
- оксалат: свежеосажденный гидроксид меди не растворяется, осадок с раствором медного купороса, растворимый в избытке оксалата



Количественный анализ

Проводят реакцию: $C_6H_{12}O_6 + I_2 + 3NaOH = C_6H_{11}O_7Na + 2NaI + 2H_2O$

После окончания реакции избыток иода оттитровывают тиосульфатом натрия



Формула для расчёта массы глюкозы:

$$m = \frac{(V_{\text{хол}} - V_{\text{зад}}) \cdot C \cdot V_2 \cdot M}{2 \cdot V_1}$$

$V_{\text{хол}}$ – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование в холостом опыте, л;

$V_{\text{зад}}$ – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование задачи, л;

C – концентрация тиосульфата натрия, моль/л;

V_2 – объём мерной колбы, л;

V_1 – объём аликвоты, л;

M – молярная масса глюкозы, г/моль.

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|----------|
| 1. Обоснованный ход качественного анализа
идентификация каждого вещества: по 0,5 балла | 2 балла |
| 2. Уравнения реакций в ходе качественного анализа: по 1 баллу
реакция с ошибкой в коэффициентах: 0,5 балла | 6 баллов |
| 3. Обоснованный ход количественного анализа, включая:
указание на необходимость титрования с глюкозой и без нее – 1 балл
общая схема титрования (для одного из вариантов) – 2,5 балла
указание на изменение окраски индикатора – 0,5 балла | 4 балла |
| 4. Формула для расчета массы | 3 балла |
| 5. Практическое определение веществ: по 1,5 балла | 6 баллов |
| 6. Объем титранта с учетом ошибки | 5 баллов |
| 0 – 3% - 5 баллов | |
| 4 – 6% - 4 балла | |
| 7 – 9% - 3 балла | |
| 10 – 12% - 2 балла | |
| 13 – 20% - 1 балл | |
| более 21% - 0 баллов | |
| 7. Масса глюкозы в колбе | 2 балла |
| 8. Соблюдение правил техники безопасности: 2 балла
каждое нарушение – минус 0,5 балла | 2 балла |

ИТОГО: 30 баллов