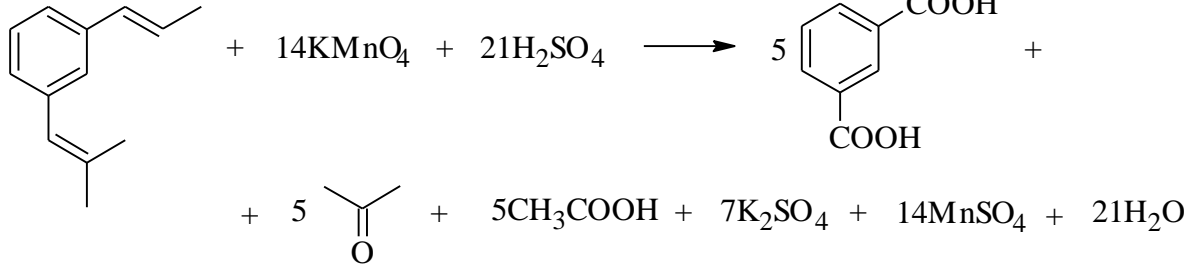
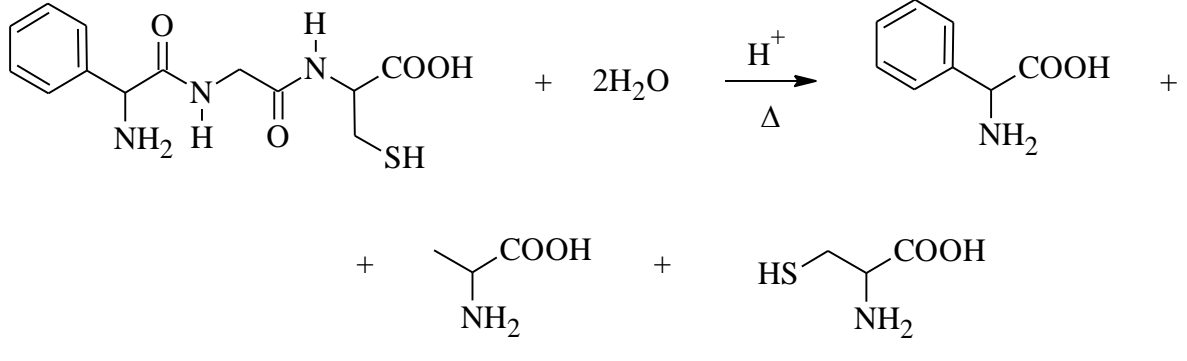
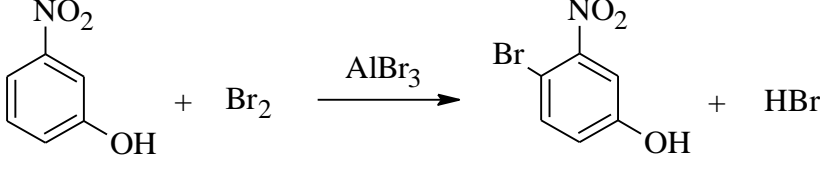
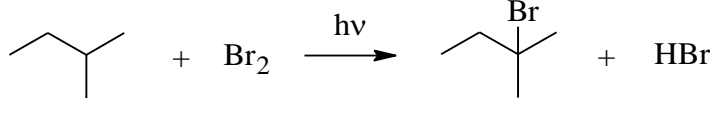


## 11 класс

## № 1

Примеры	
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.})} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + 2\text{Na} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 2\text{NaBr}$
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{AlCl}_3} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	$3\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow[600\text{ }^\circ\text{C}]{\text{C} (\text{акт.})} \text{C}_6\text{H}_6$
3	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + 2\text{Ag} + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

	
4	
5	 

**Рекомендации к оцениванию:**

1. Уравнения реакций с условиями протекания – по 2 балла 10 баллов  
(без условий – по 1 баллу)

**ИТОГО: 10 баллов**

**№ 2**

- 1) Определим исходный металл. Широко распространенных в атмосфере Земли элементов два: кислород и азот. Пусть данный элемент – кислород. Если валентность металла равна  $n$ , то брутто-формулу его оксида можно записать как  $A_2O_n$ . Выразим массовую долю  $A$  в его предполагаемом оксиде  $J$  через молярные массы  $A$  и  $O$  и их валентности:

$$\omega(A) = \frac{2M(A)}{2M(A) + nM(O)} = \frac{2n \frac{M(A)}{n}}{2n \frac{M(A)}{n} + 2n \frac{M(O)}{2}} = \frac{\frac{M(A)}{n}}{\frac{M(A)}{n} + \frac{M(O)}{2}} = 89.13 \%$$

То же самое сделаем для массовой доли кислорода:

$$\omega(O) = \frac{\frac{M(O)}{2}}{\frac{M(A)}{n} + \frac{M(O)}{2}} = 10.87 \%$$

Из двух записанных уравнений можно найти, чему равна молярная масса **A**, делённая на его валентность:  $\frac{M(\mathbf{A})}{n} = 65.6 \text{ г/моль}$ . Перебором  $n$  не удаётся подобрать необходимый элемент (например, если  $n = 3$ , то  $M(\mathbf{A})$  соответствует золоту, но оно не реагирует с плавиковой кислотой).

Если второй элемент – азот, то

$$\omega(\mathbf{A}) = \frac{\frac{M(\mathbf{A})}{n}}{\frac{M(\mathbf{A})}{n} + \frac{M(\mathbf{N})}{3}} = 89.13 \%$$

$$\omega(\mathbf{N}) = \frac{\frac{M(\mathbf{N})}{3}}{\frac{M(\mathbf{A})}{n} + \frac{M(\mathbf{N})}{3}} = 10.87 \%$$

Тогда  $\frac{M(\mathbf{A})}{n} = 38.3 \text{ г/моль}$ . При  $n = 3$  данному условию удовлетворяет индий (металл **A**).

Запишем реакции, зашифрованные на схеме в задаче:

1.  $\text{In} + 6\text{HNO}_3 = \text{In}(\text{NO}_3)_3 (\mathbf{B}) + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{KOH} = \text{K}[\text{In}(\text{OH})_4] (\mathbf{C}) + 3\text{KNO}_3$
3.  $2\text{K}[\text{In}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 = 2\text{In}(\text{OH})_3 (\mathbf{D}) + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4.  $2\text{In}(\text{OH})_3 = \text{In}_2\text{O}_3 (\mathbf{E}) + 3\text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{HBr} = 2\text{InBr}_3 (\mathbf{G}) + 3\text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{InBr}_3 + 4\text{LiH} = \text{LiInH}_4 (\mathbf{F}) + 3\text{LiBr}$
7.  $\text{LiInH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{In}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2$
8.  $2\text{In} + 6\text{HF} = 2\text{InF}_3 (\mathbf{H}) + 3\text{H}_2$
9.  $\text{InF}_3 + 3\text{NH}_4\text{F} = (\text{NH}_4)_3\text{InF}_6 (\mathbf{I})$
10.  $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6 = \text{InN} (\mathbf{J}) + 6\text{HF} + 2\text{NH}_3$
11.  $\text{InN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{In}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$

2) Области применения:

- a) идеальный материал для металлических зеркал, поскольку одинаково отражает свет практически любой длины волны;
- b) акцепторная примесь к кремнию или германию в полупроводниках;
- c) некоторое сходство с ионом железа(III) обуславливает применение  $\text{In}(\text{III})$  в радиофармацевтических препаратах.

#### Рекомендации к оцениванию:

- |  |           |
|--|-----------|
| 1. Обоснованное определение металла.                     | 0.5 балла |
| 2. Каждое из веществ <b>A–J</b> – по 0.3 балла           | 3 балла   |
| 3. Каждая реакция, зашифрованная на схеме – по 0.5 балла | 5.5 балла |
| 4. Указано 2 области применения индия                    | 1 балл    |

**ИТОГО: 10 баллов**

#### № 3<sup>1</sup>

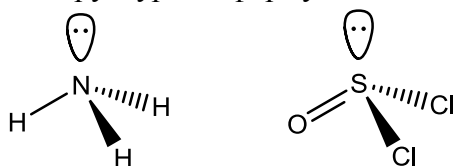
- 1) Газ **B**, используемый в холодильных установках, очевидно, аммиак. Проверка по массовой доле водорода подтверждает это предположение.

<sup>1</sup> Дополнительную информацию о химии данной задачи можно найти в следующих источниках:

- 1) Г. Брауэр, *Руководство по неорганическому синтезу, том 2. М., МИР. 1985. Стр. 524.*
- 2) <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00908784>
- 3) <https://doi.org/10.1002/zaac.19512640106>

Определим жидкость **A**. Ее состав может быть представлен как  $XCl_n$ . Если  $n = 1$ , то молярная масса **X** равна 24 г/моль – но такое решение не удовлетворяет условиям задачи. Если  $n = 2$ , то молярная масса **X** равна 48. Учитывая применение в органической химии, из всего многообразия вариантов разумным выглядит лишь  $X = SO$ . Жидкость **A** – это тионилхлорид  $SOCl_2$ .

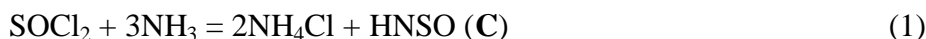
Структурные формулы аммиака и тионилхлорида:



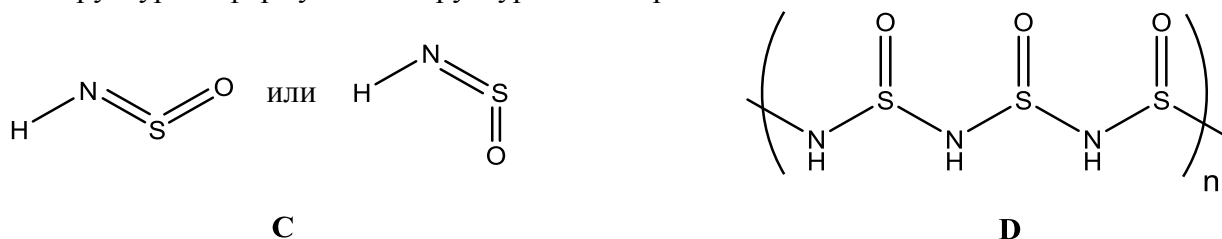
Для нахождения состава вещества **C** можно воспользоваться массовой долей водорода:

$$M(C) = \frac{1.008}{0.016} = 63 \text{ г/моль.}$$

Такая молярная масса соответствует формуле  $HNSO$  – сульфенилиминид. (Так как массовая доля довольно небольшая, то для расчета следует использовать именно атомную массу водорода с точностью до третьего знака.) Запишем реакцию образования **C**:



Структурная формула **C** и структура полимера **D**:



Из массовой доли водорода можно рассчитать молярную массу соединения **E**:

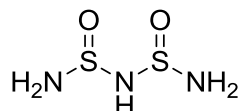
$$\frac{5.04}{0.0352} = 143 \text{ г/моль.}$$

На элементы, за исключением водорода, приходится 138 г/моль.

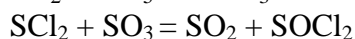
Соединение **E** может содержать азот, кислород, серу или хлор. Так как молярная масса **E** нечетная, то в нем содержится нечетное число атомов азота, т. е. три. На оставшиеся два элемента ( $Y_2Z_2$ ) приходится 96 г/моль, на один атом **Y** и один атом **Z** приходится 48 г/моль, что соответствует сере и кислороду. Тогда соединение **E** –  $H_5N_3O_2S_2$ . Запишем реакцию его образования:



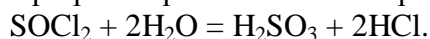
Вещество **E** не вступает в реакции ионного обмена, т.е. отсутствует катион аммония. Учитывая то, что **E** имеет симметричную структуру, наиболее вероятной структурой для него является следующая:



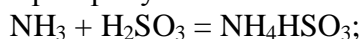
2) Уравнения реакций синтеза тионилхлорида:



3) При растворении тионилхлорида в воде он полностью гидролизуется:



При пропускании аммиака в растворе пойдут реакции:



(Можно привести одну общую реакцию.)

**Рекомендации к оцениванию:**

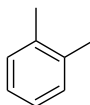
- |  |           |
|--|-----------|
| 1. Определение веществ А–Е – по 0.5 балла за вещество.   | 2.5 балла |
| 2. Структурные формулы веществ А–Е – по 0.5 балла за структуру.  | 2.5 балла |
| 3. Уравнения пронумерованных реакций – по 1 баллу.   | 2 балла   |
| 4. Уравнения реакций синтеза SOCl <sub>2</sub> – по 0.5 балла.   | 1.5 балла |
| 5. Уравнение гидролиза SOCl <sub>2</sub> в воде и реакции NH <sub>3</sub> с H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> и HCl (или одно общее уравнение, совмещающее эти три процесса). | 1.5 балла |
- Если предложен средний сульфит – 0.5 балла.

**ИТОГО: 10 баллов****№ 4**

Получение фталевого ангидрида из вещества X – это, вероятно, каталитическое окисление некоего ароматического углеводорода. Пусть его формула C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, тогда:

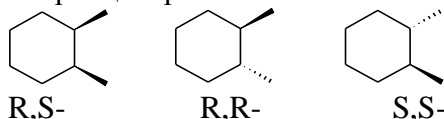
$$x : y = \frac{90.57}{12} : \frac{9.43}{1} = 7.5475 : 9.43 = 1 : 1.25 = 4 : 5$$

Простейшая формула X – C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, учитывая, что при каталитическом окислении образуется фталевый ангидрид (8 атомов углерода), истинная формула X – C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, структурная формула:

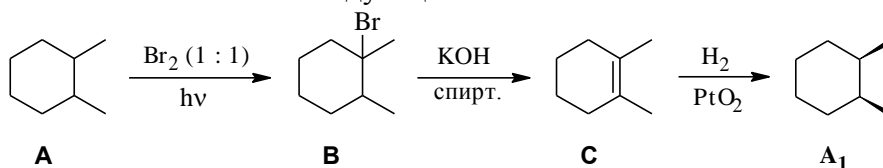


Структура фталевого ангидрида однозначно указывает на то, что исходный углеводород именно 1,2-диметилбензол (о-ксилол), поскольку два атома углерода (в заместителях) должны находиться в 1,2-положении.

При каталитическом гидрировании возможно образование трех оптических изомеров со следующими конфигурациями стереоцентров:



Селективное образование (R,S)-1,2-диметилциклогексана или *цис*-1,2-диметилциклогексана возможно по следующей схеме:



Причина селективности в том, что присоединение происходит с одной стороны двойной связи: оба атома водорода присоединяются к атомам углерода двойной связи с поверхности катализатора (*син*-присоединение).

**Рекомендации к оцениванию:**

- |   |          |
|---|----------|
| 1. Структурная формула X с обоснованием – 2 балла.      | 5 баллов |
| Структурные формулы 2 энантиомеров по 1 баллу.          |          |
| Структурная формула мезо-формы – 1 балл.                |          |
| 2. Структурные формулы B, C, A <sub>1</sub> по 1 баллу. | 3 балла  |
| 3. Обоснование получения изомера – 1 балл.              | 2 балла  |
| Название – 1 балл.                                      |          |

**ИТОГО: 10 баллов****№ 5**

- 1) Процесс авторотолиза воды будет выглядеть следующим образом:  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ , где лионий  $H_3O^+$  — гидроксоний, а лиат  $OH^-$  — гидроксид.

- 2)  $K_s = \frac{[H_2L^+][L^-]}{[HL]^2}$  — константа автопротолиза в общем виде. Константа авторотолиза воды, или *ионное произведение воды*, имеет вид  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ , т.к.  $K_w = K_s \cdot [H_2O]^2 = const$ .
- 3)  $K_s$  воды при различных температурах и соответствующие рН приведены далее: 4 °С —  $K_w = 1.7 \cdot 10^{-15}$ , рН = 7.38; 25 °С —  $K_w = 9.9 \cdot 10^{-15}$ , рН = 7.00; 100 °С —  $K_w = 5.5 \cdot 10^{-13}$ , рН = 6.13. При выводе сделано как минимум 2 допущения: 1) степень протолиза очень мала, и 2) активность воды в воде постоянная. Вне зависимости от температуры воды реакция среды везде будет нейтральной, т.к. нет избытка или недостатка  $[H_3O^+]$  над  $[OH^-]$ .
- 4) Действительно применение стандартных методик определения рН водных растворов при температурах, существенно отличных от 25 °С, требует отдельного обсуждения. А) при использовании кислотно-основных индикаторов их диапазон перехода цвета может существенно смещаться, это связано с изменением физико-химических параметров, например, константы кислотности индикатора ( $pK_a$ ) при изменении температуры. При использовании рН-стеклянного электрода необходима отличная от стандартной калибровка — калибровка при температуре измерения, в данном случае при 100 °С. Эта необходимость также связана с изменением основных физико-химических параметров, например, стандартного электродного потенциала (более детально зависимость можно проследить по уравнению Нернста  $E_{Ox/Red}(T) = E_{Ox/Red}^0(T) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}(T)}{a_{Red}(T)}$ ) при изменении температуры.

#### Рекомендации к оцениванию:

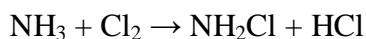
- |   |            |
|---|------------|
| 1. Записан процесс автопротолиза воды.  | 0.5 балла  |
| 2. Названы лионий и лиат – 0.25 балла за каждый.  | 0.5 балла  |
| 3. Записана константа автопротолиза в общем виде.   | 0.25 балла |
| 4. Записана константа автопротолиза воды.   | 0.25 балла |
| 5. Прямо или косвенно учена постоянность активности воды в воде.  | 0.25 балла |
| 6. Рассчитана $K_w$ – 0.25 балла при каждой температуре.  | 0.75 балла |
| 7. Рассчитан рН – 0.25 балла при каждой температуре   | 0.75 балла |
| 8. Указаны допущения выводов и расчёта – 0.5 балла за каждое.   | 1 балл     |
| 9. Верно определена реакция среды при всех температурах.  | 1.5 балла  |
| 10. Вывод о необходимости модификации стандартных методик определения рН.   | 2 балла    |
| 11. Описаны возможные причины в случае а) – 0.5 балла за каждый (максимум 1 балл); описаны возможные причины в случае б) – 0.5 балла за каждый (максимум 1 балл). | 2 балла    |

**ИТОГО: 10 баллов**

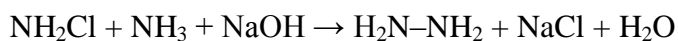
#### № 6

Сами растворы гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов, конечно, запаха не имеют. Но известно, что растворы аммониевых солей при подщелачивании выделяют аммиак. Этот газ и был назван Д. Пристли «щелочным воздухом» как раз по этой причине. Значит, элемент X – это азот.

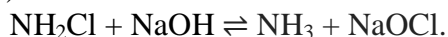
Аммиак содержится в различных средствах для мытья окон и зеркал, а также в нашатырном спирте, применяемом повсеместно. Может показаться, что силу этих моющих средств можно увеличить, смешав их с хлоркой или водным раствором хлора, так как они являются сильными окислителями. Возможно, средство и станет более эффективным, но оно также станет и значительно более ядовитым за счёт образования *хлорамина*:



Сам хлорамин в щелочном растворе аммиака образует другой токсичный газ – гидразин:

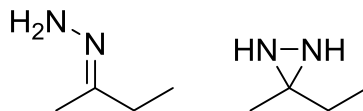


Казалось бы, в данной реакции может образовываться  $\text{NH}_2\text{OH}$  – гидроксилламин. Но вместо этого наблюдается следующее равновесие (так как степень окисления хлора равна +1):



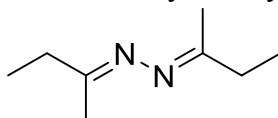
Таким образом, бинарное соединение **C** – это гидразин.

Если бы соединение **D** было полностью насыщенным и не содержало циклов, то его брутто-формула была бы  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Следовательно, степень ненасыщенности **D** равна  $(12-10)/2 = 1$ . Тогда можно предположить две структуры:

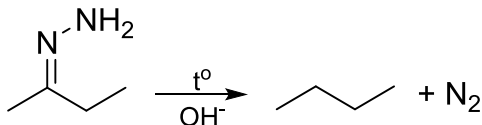


Трёхчленный цикл со связью N-N является сильно напряженным, поэтому в этой реакции более предпочтительно образование первого соединения, имеющего прочную двойную связь C=N.

Далее к **D** добавляется ещё один эквивалент бутанона. Логично предположить, что эта реакция аналогична предыдущей и приводит к следующему соединению (азину):

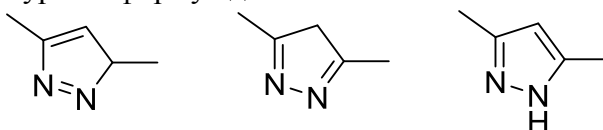


Нагревание **D** в присутствии щёлочи является реакцией Вольфа-Кижнера. Она используется в органическом синтезе для полного восстановления кетогруппы.



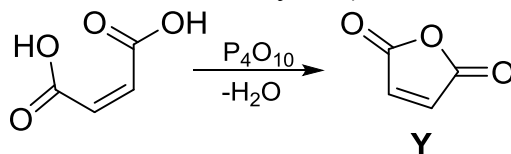
Прибавление серной кислоты к **C** приводит к протонированию одного из атомов азота в гидразине. Образуется гидросульфат гидразиния.

Воспользовавшись степенью ненасыщенности соединения **G**, а также учитывая, что эта реакция должна быть схожа с реакциями образования **D** и **E**, можно было бы предположить несколько следующих структурных формул для **G**:



Но в условии задачи сказано, что **G** ароматично (то есть имеет плоское строение и содержит  $4n + 2$  электронов в сопряжённой системе двойных связей, где  $n$  – натуральное число или 0) и не симметрично. Этим критериям удовлетворяет только третье соединение из представленных выше.

При дегидратации малеиновой кислоты образуется малеиновый ангидрид (который также может быть получен каталитическим окислением бутана):



При взаимодействии ангидридов карбоновых кислот с аминами получают амиды. Поэтому при взаимодействии малеинового ангидрида с гидразином образуется следующее соединение:

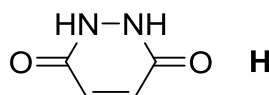
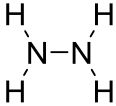
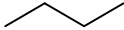
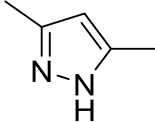
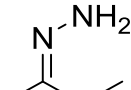
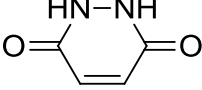
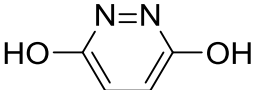
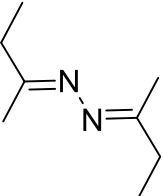
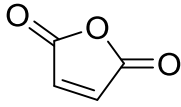


Таблица с зашифрованными в задаче веществами и их структурными формулами.

Вещество	Структурная формула	Вещество	Структурная формула
<b>С</b>	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ или 	<b>F</b>	
<b>[CH]HSO<sub>4</sub></b>	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^{\oplus} \quad \ominus \text{O} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{OH}$	<b>G</b>	
<b>D</b>	 или другой геометрический изомер по связи C=N	<b>H</b>	 или 
<b>E</b>	 или другие геометрические изомеры по связи C=N	<b>Y</b>	

**Рекомендации к оцениванию:**

1. Структурные формулы веществ **A–H, Y** и **[CH]HSO<sub>4</sub>** – по 1 баллу      10 баллов

**ИТОГО: 10 баллов**

**№ 7**

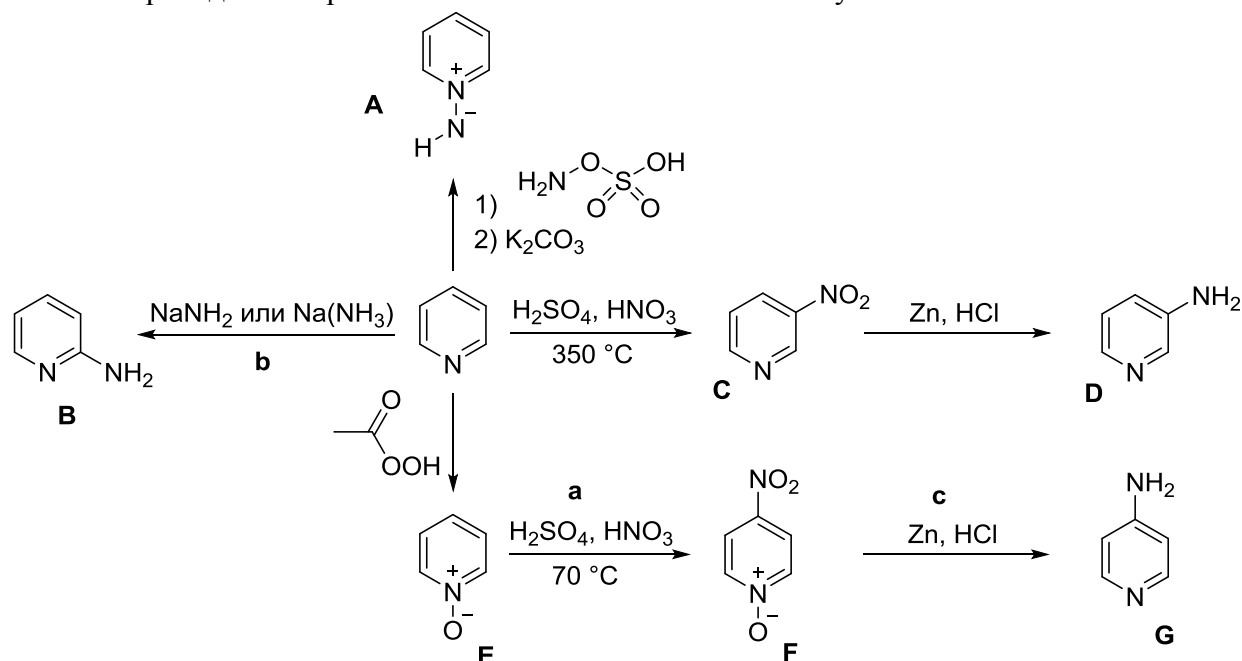
Учитывая наличие в конечных соединениях ароматического кольца, логично предположить, что сохраняется фрагмент пиридина. Через брутто-формулу можно найти, что в ходе превращений к фрагменту пиридина прибавляется два атома – NH. Их можно расположить в молекуле пиридина четырьмя способами: в пара, мета и орто положениях, это будут аминопиридины, либо непосредственно на атоме азота (структура **A**).

Таким образом, необходимо определить, под какими буквами зашифрованы изомеры. Это можно сделать с помощью данных ЯМР. Наиболее симметричная структура – 4-аминопиридин имеет 3 неэквивалентных типа протонов и, соответственно, 3 сигнала в спектре ЯМР <sup>1</sup>H, значит 4-аминопиридин зашифрован под буквой **G**. 5 сигналов присутствует в спектре 2- и 3-производных. Выбор между ними позволяет совершить химическая логика. Единственный замещенный аминопиридин, который может быть получен в одну стадию, это 2-аминопиридин, по реакции Чичибабина. Таким образом, 2-аминопиридин зашифрован под буквой **B**, а 3-аминопиридин под буквой **D**. Методом исключения, можно отнести самую нетривиальную структуру **A** на оставшееся место.

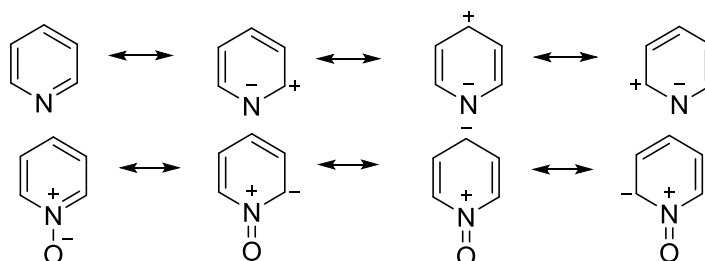
Для реакции восстановления может быть указан любой другой реагент, способный восстановить нитро группу. Например: LiAlH<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S, Al/NaOH.



Объяснение различия в реакционной способности: сам пиридин является электрон-дефицитным по сравнению с бензолом, поэтому электрофильное замещение в пиридине идёт значительно сложнее. Пиридин-оксид, в свою очередь, обладает сильным донорным заместителем, который облегчает электрофильные реакции по ароматическому кольцу, что позволяет проводить нитрование в значительно более мягких условиях.



Региоселективность можно объяснить, нарисовав резонансные структуры для обеих молекул:



При этом, стоит учитывать, что орто-положения пиридин-оксида значительно беднее электронной плотностью, чем пара-положение, из-за индуктивного эффекта положительно заряженного атома азота.

#### Рекомендации к оцениванию:

1. Правильно указанные соединения **A, B, E** – по 1 баллу. 3 балла
2. Правильно указанные соединения **C, D, F, G** – по 0.5 балла. 2 балла
3. Верно указанные реагенты (амид натрия, нитрующая смесь и восстановитель) – по 1 баллу. 3 балла
4. Объяснение в различиях реакционной способности и объяснение региоселективности каждой из реакций нитрования 2 балла

**ИТОГО: 10 баллов**