

11 класс

№ 1

I вариант

На схеме приведены две последовательно выполняемые реакции, в каждой из которых из исходного металла при добавлении некоторого сложного вещества получается другой металл, и при движении по часовой стрелке, начиная с левого верхнего угла схемы, активность металлов падает (кадмий \rightarrow ... \rightarrow олово). Можно предположить, что в этих двух реакциях зашифрован процесс вытеснения более активным металлом M' менее активного M'' из его соли $M''A$: $M' + M''A = M'A + M''$. Следовательно, обозначенный на схеме символом M неизвестный металл должен располагаться в ряду напряжений между двумя известными.

Остается понять, как можно замкнуть схему: перейти от менее активного металла M^2 (правый нижний угол схемы) к более активному M^1 (левый верхний угол). Возможное решение – получить газообразный водород H_2 (простое вещество X) действием металла M^2 на водный раствор кислоты, и восстановить металл M^1 из своего оксида водородом.

M – это любой металл (например, никель), расположенный между кадмием и оловом в электрохимическом ряду активности металлов.

$Cd + NiSO_4$ (p-p) = $CdSO_4 + Ni$ (или реакция с другой растворимой солью никеля)

$Ni + Sn(NO_3)_2$ (p-p) = $Ni(NO_3)_2 + Sn$ (или реакция с хлоридом или сульфатом олова(II))

$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$ (или с другой кислотой, кроме азотной и концентрированной серной)

$H_2 + CdO = H_2O + Cd$ (при нагревании до $\sim 300^\circ C$)

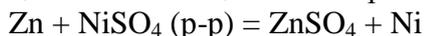
II вариант

На схеме приведены две последовательно выполняемые реакции, в каждой из которых из исходного металла при добавлении некоторого сложного вещества получается другой металл, и при движении по часовой стрелке, начиная с левого верхнего угла схемы, активность металлов падает (цинк \rightarrow ... \rightarrow свинец). Можно предположить, что в этих двух реакциях зашифрован процесс вытеснения более активным металлом M' менее активного M'' из его соли $M''A$: $M' + M''A = M'A + M''$. Следовательно, обозначенный на схеме символом M неизвестный металл должен располагаться в ряду напряжений между двумя известными.

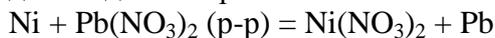
Остается понять, как можно замкнуть схему: перейти от менее активного металла M^2 (правый нижний угол схемы) к более активному M^1 (левый верхний угол). Возможное

решение – получить газообразный водород H_2 (простое вещество **X**) действием металла M^2 на водный раствор кислоты, и восстановить металл M^1 из своего оксида водородом.

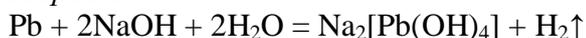
M – это любой металл (например, железо, кадмий, никель или олово), расположенный между цинком и свинцом в электрохимическом ряду активности металлов.



Не следует предлагать реакцию с солью железа(III) или олова(IV), так как она протекает в две стадии с образованием соли железа(II) или олова(II).



Из хорошо растворимых солей свинца(II) можно взять нитрат или ацетат. Хлорид свинца(II) плохо растворим в холодной воде, поэтому реакцию с ним следует проводить *при нагревании*.



Рекомендации к оцениванию:

1.	Правильно определён металл M	1 балла
2.	Верно указано простое вещество X	2 балла
3.	За каждую верную реакцию из четырех требуемых в решении (0.25 балла за неправильно уравненную реакцию)	0.5 балла
	ИТОГО:	5 баллов

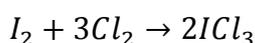
№ 2

I вариант

Из условия, что два элемента относятся к одной группе Периодической системы Д.И.Менделеева, а также из описания свойств простых веществ, можно сделать вывод о том, что элементы **E** и **F** - это иод и хлор, тогда простые вещества **A** и **B** - это I_2 и Cl_2 . Следовательно, образующееся вещество **X** - интергалогенид. Для установления состава воспользуемся знанием о массовой доле иода в интергалогениде: пусть вещество имеет вид I_xCl_y , тогда

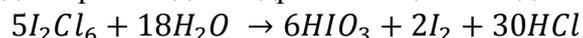
$$x : y = \frac{\omega(I)}{M(I)} : \frac{\omega(Cl)}{M(Cl)} = \frac{54.37}{126.9} : \frac{45.63}{35.5} = 0.428 : 1.285 = 1 : 3.00$$

Отсюда получим, что **X** - это ICl_3 .



Допустимо указывать трихлорид иода как димер I_2Cl_6 и реакцию иода с хлором записывать в виде $I_2 + 3Cl_2 \rightarrow I_2Cl_6$, за этот вариант баллы не снимаются.

При реакции с горячей водой происходит гидролиз вещества с диспропорционированием:



Следовательно, вещество **Y** - это HIO_3 , а вещество **Z** - это HCl . При реакции HCl с твердым перманганатом калия будет выделяться хлор - вещество **B**:



элемент E	элемент F	вещество A	вещество B	вещество X	вещество Y	вещество Z
I	Cl	I_2	Cl_2	I_2Cl_6	HIO_3	HCl

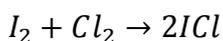
II вариант

Из условия, что два элемента относятся к одной группе Периодической системы Д.И.Менделеева, а также из описания свойств простых веществ, можно сделать вывод о том, что элементы **E** и **F** - это иод и хлор, тогда простые вещества **A** и **B** - это I_2 и Cl_2 .

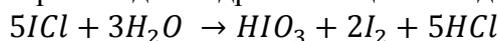
Следовательно, образующееся вещество **X** - интергалогенид. Для установления состава воспользуемся знанием о массовой доле иода в интергалогениде: пусть вещество имеет вид I_xCl_y , тогда

$$x : y = \frac{\omega(I)}{M(I)} : \frac{\omega(Cl)}{M(Cl)} = \frac{78.14}{126.9} : \frac{21.86}{35.5} = 0.616 : 0.616 = 1 : 1$$

Отсюда получим, что вещество **X** - это ICl .



При реакции с горячей водой происходит гидролиз вещества с диспропорционированием:



Следовательно, вещество **Y** - это HIO_3 , а вещество **Z** - это HCl . При реакции HCl с твердым перманганатом калия будет выделяться хлор - вещество **B**:



элемент E	элемент F	вещество A	вещество B	вещество X	вещество Y	вещество Z
I	Cl	I_2	Cl_2	ICl	HIO_3	HCl

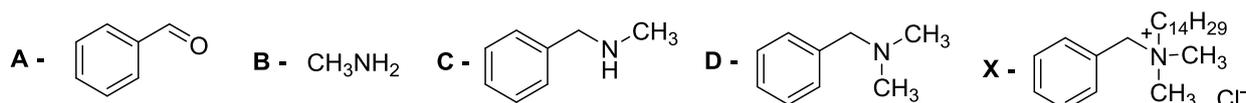
Рекомендации к оцениванию:

1.	Элементы E и F , вещества A, B, X – Z по 0.5 балла	3.5 балла
2.	Уравнения реакций по 0.5 балла (если реакция уравнена неверно – по 0.25 баллов за схему реакции)	1.5 балла
ИТОГО:		5 баллов

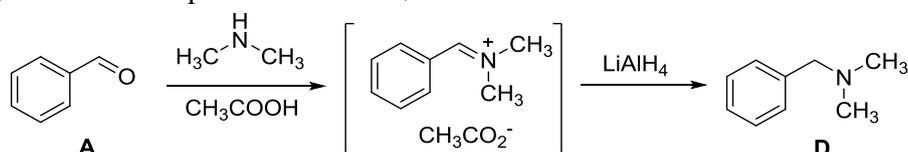
№ 3

I вариант

Рассмотрим данный синтез в обратном направлении. Так, синтез конечного соединения **X** (*N*-бензил-*N,N*-диметил-*N*-тетрадециламмоний хлорид, бензалкония хлорид из вещества **D** представляет собой реакцию нуклеофильного замещения атома хлора, из чего следует, что **D** – это третичный амин, а именно бензилдиметиламин. Аналогичный вывод можно сделать и о стадии $C \rightarrow D$, откуда понятно, что соединение **C** – бензилметиламин, получаемый восстановлением *N*-метилимина бензальдегида с помощью алюмогидрида лития (вариант восстановления *N*-бензилимина формальдегида не подходит, так как молярная масса газа, в данном случае формальдегида, не будет соответствовать условию). Значит, вещество **A** является бензальдегидом, взаимодействие которого с метиламином (газ **B**) даёт *N*-метилимин бензальдегида.

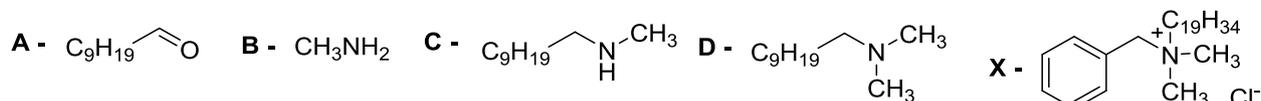


Третичный амин **D** может быть также получен из бензальдегида по реакции с диметиламином. Образующаяся нестабильная иминиевая соль сразу восстанавливается алюмогидридом лития с образованием вещества **D**:

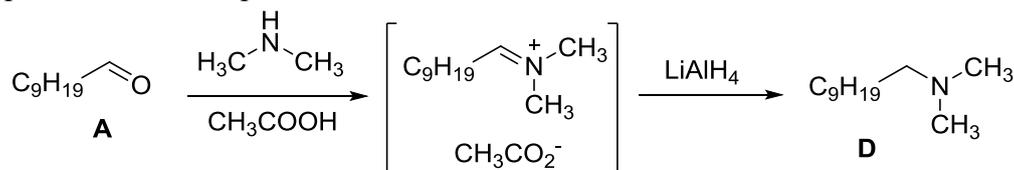


II вариант

Рассмотрим данный синтез в обратном направлении. Так, синтез конечного соединения **X** (*N*-бензил-*N*-децил-*N,N*-диметиламмоний хлорид) из вещества **D** представляет собой реакцию нуклеофильного замещения атома хлора, из чего следует, что **D** – это третичный амин, а именно децилдиметиламин. Аналогичный вывод можно сделать и о стадии **C**→**D**, откуда понятно, что соединение **C** – децилметиламин, получаемый восстановлением *N*-метилимина децилового альдегида с помощью алюмогидрида лития (вариант восстановления *N*-децилимина формальдегида не подходит, так как молярная масса газа, в данном случае формальдегида, не будет соответствовать условию). Значит, вещество **A** является дециловым альдегидом, взаимодействие которого с метиламином (газ **B**) даёт *N*-метилимина децилового альдегида.



Третичный амин **D** может быть также получен из децилового альдегида по реакции с диметиламином. Образующаяся нестабильная иминиевая соль сразу восстанавливается алюмогидридом лития с образованием вещества **D**:



Рекомендации к оцениванию:

1.	Установлены структурные формулы A – D , X по 0.7 балла	3.5 балла
2.	Указано название соединения X по номенклатуре ИЮПАК	0.5 балла
3.	Предложен альтернативный способ синтеза третичного амина D	1 балл
	ИТОГО:	5 баллов

№ 4

I вариант

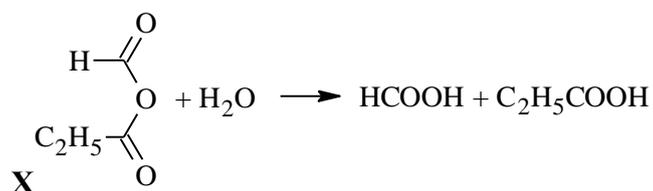
1. Определение формулы **X**:

$$\begin{aligned}
 \nu(\text{CO}_2) &= \frac{0.878}{22.4} = 0.039 \text{ моль}; \nu(\text{C}) = 0.039 \text{ моль} \\
 \nu(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{0.53}{18} = 0.029 \text{ моль}; \nu(\text{H}) = 0.058 \text{ моль} \\
 m(\text{O}) &= 1 - 0.039 \cdot 12 - 0.058 \cdot 1 = 0.474 \text{ г} \\
 \nu(\text{O}) &= \frac{0.474}{16} = 0.029 \text{ моль}
 \end{aligned}$$

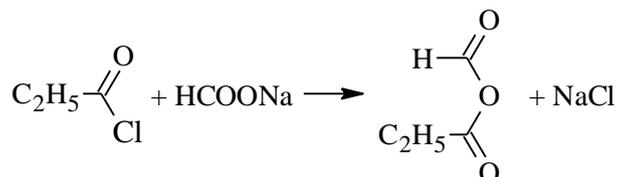
Пусть формула искомого соединения $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, тогда

$$x : y : z = 0.039 : 0.058 : 0.029 = 1.345 : 2 : 1 = 4 : 6 : 3$$

Таким образом, молекулярная формула **X** – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Т.к. вещество полностью растворяется в воде, а также образует кислый раствор, вероятно, это ангидрид. Т.к. проба на реакцию серебряного зеркала положительна, в растворе присутствует альдегид или муравьиная кислота. Следовательно, вещество **X** – смешанный ангидрид муравьиной и пропионовой кислоты, уравнение реакции гидролиза которого представлено на схеме:



2. Получение ангидридов возможно кипячением соответствующих кислот в присутствии оксида фосфора (P_2O_5 – сильное водоотнимающее средство). Однако в данном случае этот метод не подходит, поскольку целевое соединение – смешанный ангидрид. При кипячении смеси двух кислот будут образовываться три ангидрида. Поэтому лучше воспользоваться реакцией замещения – взаимодействие соли карбоновой кислоты и галогенангидрида другой кислоты:



Здесь тоже следует отметить, что наоборот данную реакцию провести не удастся, т.к. галогенангидриды муравьиной кислоты не существуют или крайне не устойчивы.

II вариант

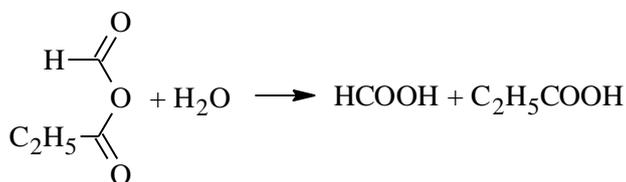
1. Определение формулы **X**:

$$\begin{aligned}
 \nu(\text{CO}_2) &= \frac{3.45}{44} = 0.078 \text{ моль}; \nu(\text{C}) = 0.078 \text{ моль} \\
 \nu(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{1.32}{22.4} = 0.059 \text{ моль}; \nu(\text{H}) = 0.118 \text{ моль} \\
 m(\text{O}) &= 2 - 0.078 \cdot 12 - 0.118 \cdot 1 = 0.946 \text{ г} \\
 \nu(\text{O}) &= \frac{0.946}{16} = 0.059 \text{ моль}
 \end{aligned}$$

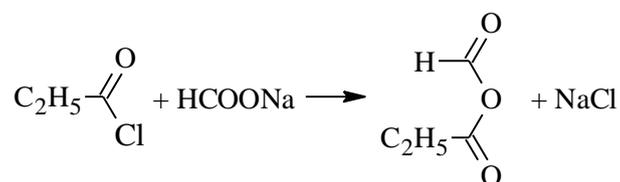
Пусть формула искомого соединения $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, тогда

$$x : y : z = 0.078 : 0.118 : 0.059 = 1.32 : 2.00 : 1 = 4 : 6 : 3$$

Таким образом, молекулярная формула **X** – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Т.к. вещество полностью растворяется в воде, а также образует кислый раствор, вероятно, это ангидрид. Т.к. проба на реакцию серебряного зеркала положительна, в растворе присутствует альдегид или муравьиная кислота. Следовательно, вещество **X** – смешанный ангидрид муравьиной и пропионовой кислоты, уравнение реакции гидролиза которого представлено на схеме:



2. Получение ангидридов возможно кипячением соответствующих кислот в присутствии оксида фосфора (P_2O_5 – сильное водоотнимающее средство). Однако в данном случае этот метод не подходит, поскольку целевое соединение – смешанный ангидрид. При кипячении смеси двух кислот будут образовываться три ангидрида. Поэтому лучше воспользоваться реакцией замещения – взаимодействие соли карбоновой кислоты и галогенангидрида другой кислоты:



Здесь тоже следует отметить, что наоборот данную реакцию провести не удастся, т.к. галогенангидриды муравьиной кислоты не существуют или крайне не устойчивы.

Рекомендации к оцениванию:

1.	Молекулярная и структурная формула X по 1 баллу	2 балла
2.	Уравнения реакций по 1 баллу	2 балла
3.	Оптимальный способ получения (достаточно верной реакции)	1 балл
ИТОГО:		5 баллов

№ 5

I вариант

Найдем связь молекулярной массы вещества с изменением температуры кипения растворителя:

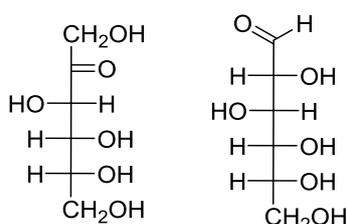
$$\Delta T = E \cdot C_m = E \frac{n(\text{в} - \text{ва})}{m_p} = E \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{M(\text{в} - \text{ва})m_p}$$

Отсюда получим, что:

$$M(\text{в} - \text{ва}) = \frac{m(\text{в} - \text{ва}) \cdot E}{\Delta T \cdot m_p}$$

Подставив данные из условия задачи, получим, что $M = \frac{16.143 \cdot 2.79}{0.5 \cdot 0.5} = 180.16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$

Исходя из молекулярной массы углевода и информации о том, что он является подсластителем, можно сделать вывод о том, что этот углевод имеет брутто-формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и является фруктозой. Глюкоза также является допустимым ответом.



Структурная формула фруктозы (слева) и глюкозы (справа).

II вариант

Найдем связь молекулярной массы вещества с изменением температуры кипения растворителя:

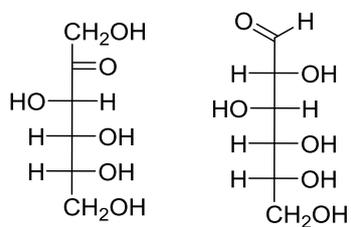
$$\Delta T = E \cdot C_m = E \frac{n(\text{в} - \text{ва})}{m_p} = E \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{M(\text{в} - \text{ва})m_p}$$

Отсюда получим, что:

$$M(\text{в} - \text{ва}) = \frac{m(\text{в} - \text{ва}) \cdot E}{\Delta T \cdot m_p}$$

Подставив данные из условия задачи, получим, что $M = \frac{7.384 \cdot 3.66}{0.3 \cdot 0.5} = 180.16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$

Исходя из молекулярной массы углевода и информации о том, что он является подсластителем, можно сделать вывод о том, что этот углевод имеет брутто-формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и является фруктозой. Глюкоза также является допустимым ответом.



Структурная формула фруктозы (слева) и глюкозы (справа).

Рекомендации к оцениванию:

1.	Вывод уравнения связи	1.5 балла
2.	Получение верной молекулярной массы углевода	2 балла
3.	Структурная формула углевода (глюкозы/фруктозы)	1 балл
4.	Тривиальное название углевода (глюкозы/фруктозы)	0.5 балла
ИТОГО:		5 баллов