

**Химия.11 класс**

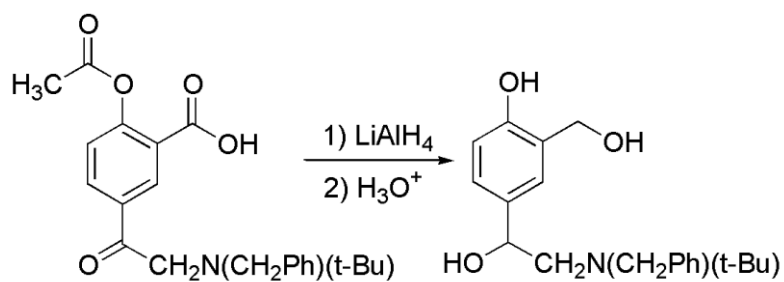
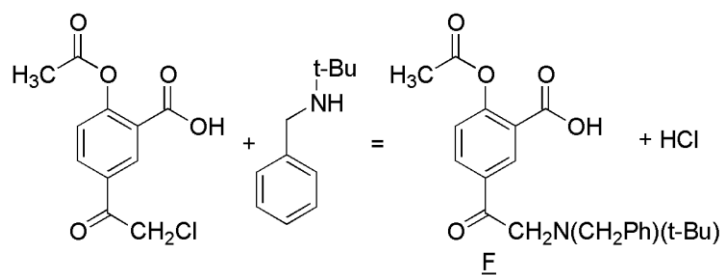
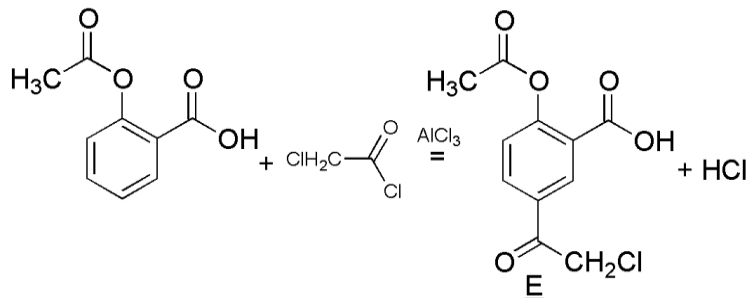
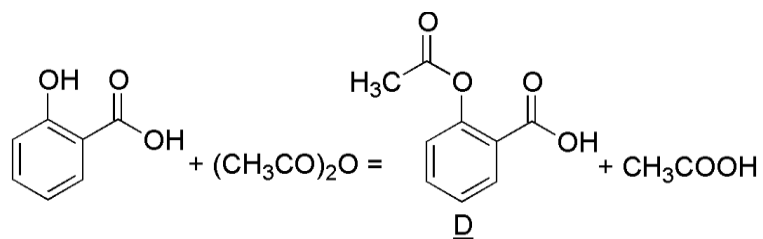
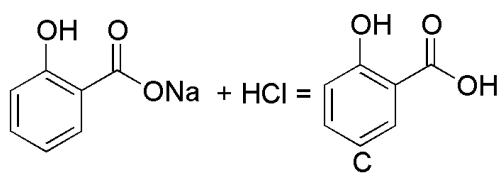
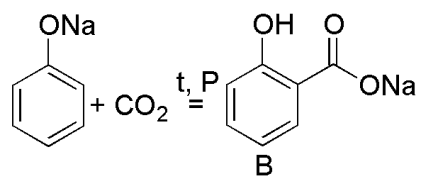
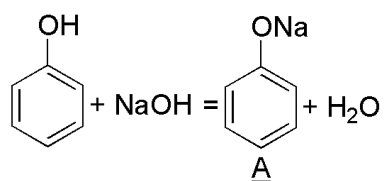
1 вариант

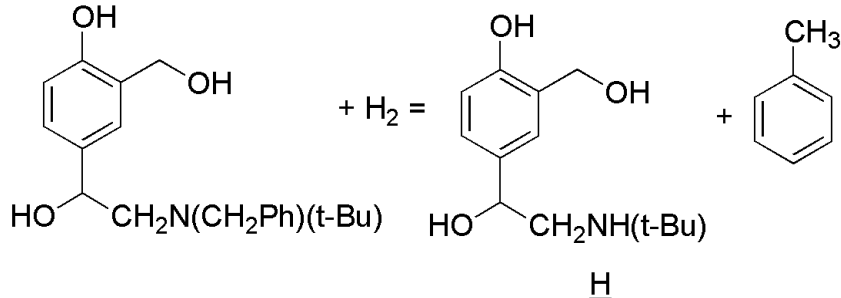
Решения

**Задача 1.**

1. При обработке фенола гидроксидом натрия образуется фенолят натрия **A**, который реагирует с углекислым газом при повышенном давлении и температуре с образованием салицилата натрия **B** (также прийти к формуле салицилата натрия можно, исходя из массовой доли натрия в **B**). При обработке **B** соляной кислотой образуется салициловая кислота **C**. При взаимодействии уксусного ангидрида с веществом **C** образуется ацетилсалициловая кислота **D**, которая затем согласованно ацилируется хлорангидридом хлоруксусной кислоты (в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ) с образованием **E**. **E** вступает в реакцию нуклеофильного замещения с  $\text{PhCH}_2\text{NHt-Bu}$  с образованием **F** (брутто-формула **F** –  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ ). Если на **F** подействовать  $\text{LiAlH}_4$ , то образуется вещество **G** с брутто-формулой  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ . Количество атомов водорода увеличилось на 2, а углерода и кислорода уменьшилось на 2.  $\text{LiAlH}_4$  – классический сильный восстановитель, восстанавливающий кетоны, альдегиды, сложные эфиры и кислоты до соответствующих спиртов (и фенолов). Конечное вещество **H** имеет доли C, H, N, O равные 65.3%, 8.8%, 5.8% и 20.1% соответственно. Зная массовые доли, несложно определить брутто-формулу вещества **H**,  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ , которая оказывается на  $\text{C}_7\text{H}_7$  меньше, чем в **G**. Из этого следует, что в результате обработки водородом отщепляется бензильный фрагмент. Амины бензильного типа легко подвергаются гидрогенолизу на  $\text{Pd/C}$ .

## 2. Уравнения реакций:

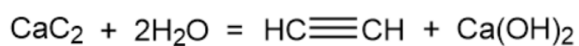




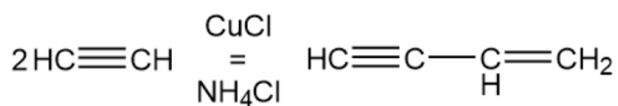
## Задача 2.

1. Гидролиз карбида кальция – классическая реакция получения ацетилена **A**. Поскольку соединение **B** не содержит атомов Cu, Cl и N и в ходе реакции образуется только один продукт, процесс **A**→**B** представляет из себя реакцию ди-, три- или полимеризации ацетилена. Соединение **C** – это, очевидно, бутадиен-1,3, одной из основных реакций получения которого является синтез Лебедева – каталитический пиролиз этанола над оксидным катализатором. Поскольку **C** получается из **B** при присоединении одного моля водорода, соединение **B** представляет из себя винилацетилен, из чего следует, что реакция **A**→**B** – это каталитическая димеризация ацетилена. При взаимодействии бутадиена-1,3 с соединением **X** образуется тетрагидрофталевый ангидрид, количества атомов углерода, кислорода и водорода в котором являются алгебраическими суммами количеств данных атомов в соединениях **C** и **X**. Отсюда следует, что **X** – это малеиновый ангидрид – активный диенофил, легко вступающий с бутадиеном-1,3 в реакцию Дильса-Альдера. Реакция ангидридов карбоновых кислот с аммиаком при нагревании приводит к амидам. Поскольку **D** содержит только один атом азота, ему отвечает циклический тетрагидрофталимид. Поскольку брутто-формула итогового фунгицида **E** отличается от суммы брутто-формул исходных субстратов на молекулу HCl, в ходе последней реакции происходит нуклеофильное замещение одного атома хлора в молекуле перхлорметилмеркаптана. Наиболее подвижным является атом хлора, связанный с атомом серы, вследствие чего именно он замещается при нуклеофильной атаке атомом азота тетрагидрофталимида. Реакции способствует щелочная среда, т.к. гидроксид-ионы частично депротонируют имидный атом азота, повышая тем самым его нуклеофильную способность.

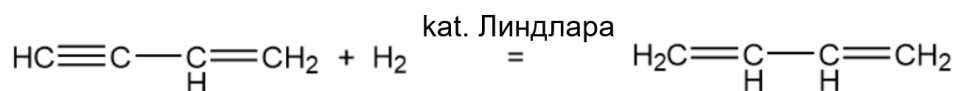
Уравнения реакций:



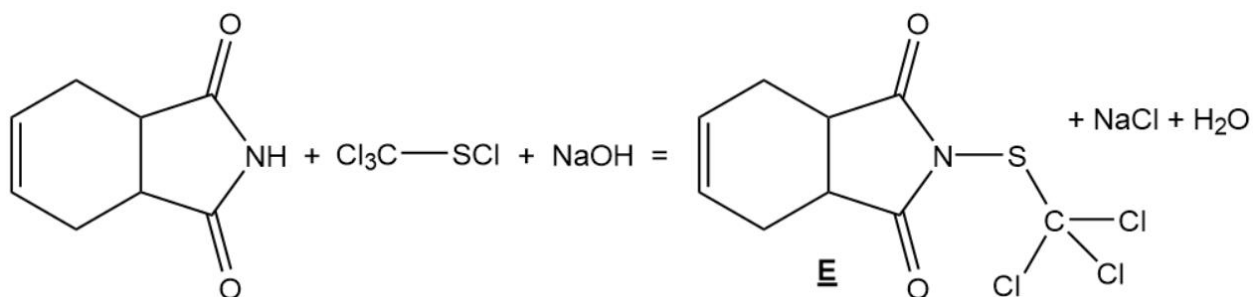
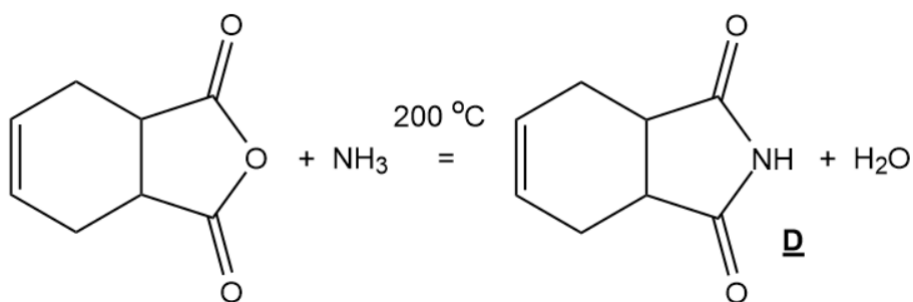
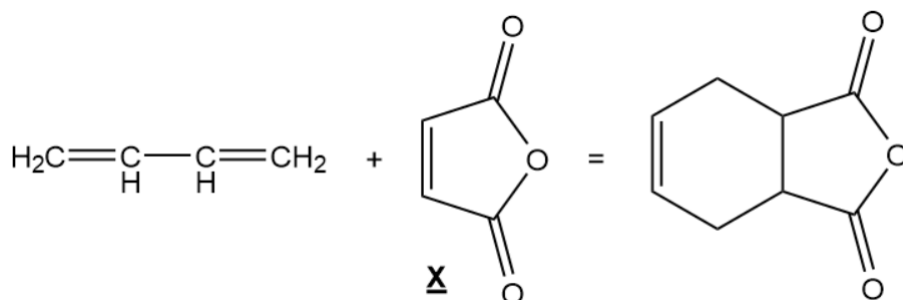
**A**



**B**



**C**



2. Взаимодействие **X** и **C** – это реакция Дильса-Альдера или диеновый синтез.

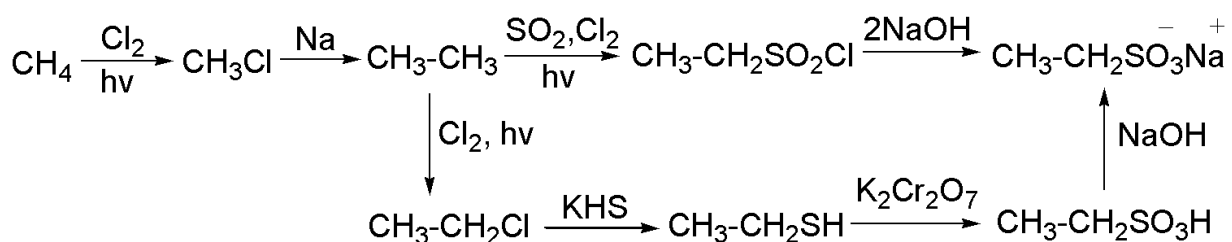
### Задача 3.

1. Поверхностно-активные вещества – вещества, введение которых в систему приводит к понижению поверхностного натяжения. Так, для

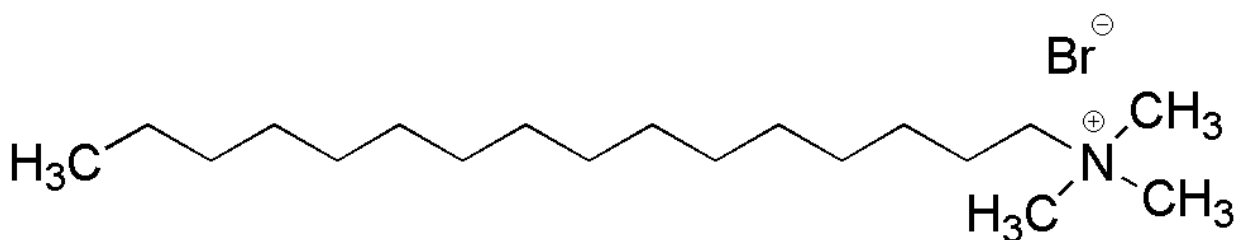
границы вода-воздух и вода-углеводород поверхностно-активными веществами являются органические соединения, в молекулах которых имеются углеводородная (неполярная часть) и полярная группа (-ОН, -NH<sub>2</sub> и др.). Такое дифильное строение молекул ПАВ приводит к тому, что они оказываются родственными обеим контактирующим фазам.

2. ПАВ находят широкое применение в промышленности, в сельском хозяйстве, медицине и быту. Они применяются в качестве активных компонентов моющих средств, пеногасителей, эмульгаторов, пластификаторов и т.д.

3. Ниже приведены возможные синтезы целевого вещества. Допустимо написание любых разумных синтезов, отвечающих условию задачи. Этансульфонат натрия не проявляет поверхностно-активных свойств ввиду небольшой длины алкильного фрагмента (C<sub>2</sub>).

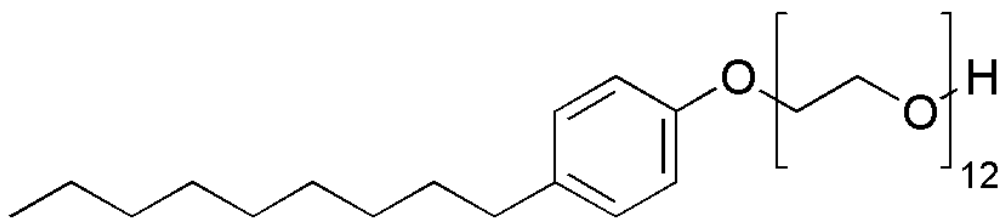


4. Так как в состав соединения входит четыре алкильных группы, причем три из них метильные, то ЦТАБ – соль тетраалкиламмония:



5. Принципиальное отличие ионогенных ПАВ от неионогенных в том, что ионогенные ПАВ в растворе способны диссоциировать на ионы.

Молекула неонола-12 имеет следующую структуру:



Растворимость неонола-12 в воде обусловлена образованием водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода оксиэтильных групп.

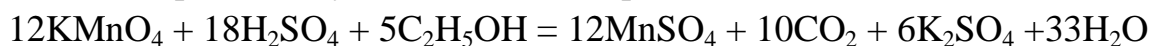
#### Задача 4.

1. Известно множество способов получения огня с помощью химических реакций. Укажем пять:

- взаимодействие перманганата калия в среде концентрированной серной кислоты с этиловым спиртом (ацетоном, глицерином);
- хлорат калия с сахарозой в среде концентрированной серной кислоты;
- нитрат аммония с хлоридом натрия (катализатор) и цинком (для розжига используется несколько капель воды);
- оксид хрома (VI) с этанолом;
- пероксид натрия с опилками (для розжига используется несколько капель воды).

2. Большинство указанных реакций – гетерогенные процессы, поэтому для увеличения их скорости необходимо тщательно измельчать реагенты. Кроме того, многие процессы протекают в кислой среде, способствующей окислению. Необходимо использованием концентрированной кислоты.

3. Уравнения указанных в п. 1 процессов:



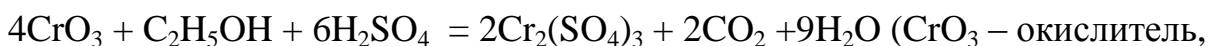
( $\text{KMnO}_4$  – окислитель,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  восстановитель)



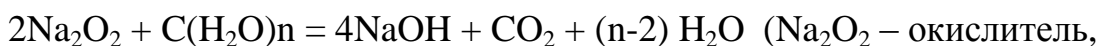
( $\text{KClO}_3$  – окислитель,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  – восстановитель)



( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – окислитель,  $\text{Zn}$  – восстановитель)



( $\text{CrO}_3$  – окислитель,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  восстановитель)



( $\text{Na}_2\text{O}_2$  – окислитель, опилки (целлюлоза) восстановитель)

4. Огонь — это интенсивный процесс окисления, сопровождающийся излучением в видимом диапазоне и выделением тепловой энергии. Или: совокупность раскалённых газов, выделяющихся в результате химической реакции

### Задача 5.

1. Близкие свойства воды и фтороводорода:
  - диэлектрическая проницаемость (79 – для воды и 84 для HF при 0 °C), т.е. вследствие высоких значений электроотрицательности кислорода и фтора гидриды этих элементов в жидком состоянии имеют высокую полярность;
  - наличие устойчивых водородных связей;
  - плотность в жидком состоянии (1,0 г/мл для воды и 0,99 г/мл для фтороводорода);
  - близкие молярные массы;
  - агрегатное состояние при комнатной температуре (выше 20°C).
2. Как известно, чем выше электроотрицательность атома, непосредственно связанного в молекуле с атомом водорода, тем в большей степени электронное облако атома водорода смещается в сторону атома-партнера, а последний приобретает высокий эффективный отрицательный заряд. Электроотрицательность фтора (4 по шкале Полинга) существенно выше, чем у кислорода (3,5). Именно поэтому водородная связь между молекулами фтороводорода намного устойчивее, чем между молекулами воды и не рвется даже при испарении HF, что следует из низкого значения его теплоты испарения. В то же время в водяном паре отсутствуют межмолекулярные водородные связи. Кроме того, в молекуле воды два атома водорода, поэтому она связана с несколькими соседями и образует протяженную сетку водородных связей. Именно ассоциация молекул, затрудняющая отрыв их друг от друга, и служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения воды. Вода, в отсутствие водородных связей, должна была бы кипеть при температуре около – 66 °C. В случае линейной молекулы HF возможны только линейные или циклические полимеры, а степень ассоциации молекул ниже.
3.  $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{HF} + \text{CaSO}_4$

Определим массу фтороводорода, образовавшегося по реакции:  
 $n(\text{CaF}_2) = 50 \cdot 0,88 / 78 = 0,564$  моль,  $n(\text{HF}) = 2n(\text{CaF}_2) = 1,128$  моль;  $m(\text{HF}) = 22,56$  г.

Найдем количество моль газа HF, находящегося в сосуде:  
 $n = pV / RT = 3 \cdot 101,3 \cdot 2,4 / (8,31 \cdot 306) = 0,287$  моль.

Рассчитаем молярную массу ассоциата  $(\text{HF})_n$ :  $22,56 / 0,287 = 78,65$  г, что соответствует  $n = 3,93$ .

4. Определим массу водяного пара, который будет занимать объем 2,4 л при указанных условиях:  $0,287 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 5,17$  г. Масса газообразного фтороводорода почти в 4 раза больше, чем водяного пара в тех же условиях, что говорит о значительной ассоциации молекул фтороводорода в газовой фазе, т.е. межмолекулярные связи в HF в отличие от воды не рвутся при его испарении.
5. Сосуд для хранения фтороводорода может быть изготовлен из углеродистой стали, которая не реагирует с сухим HF.



**Химия.11 класс**

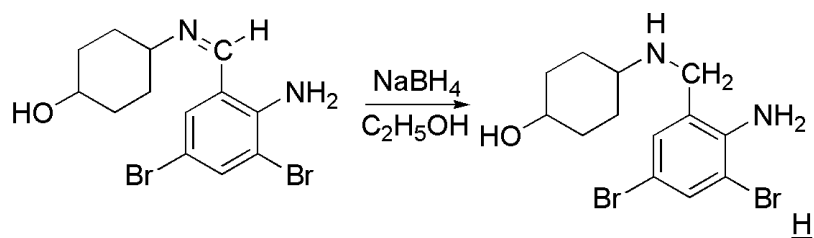
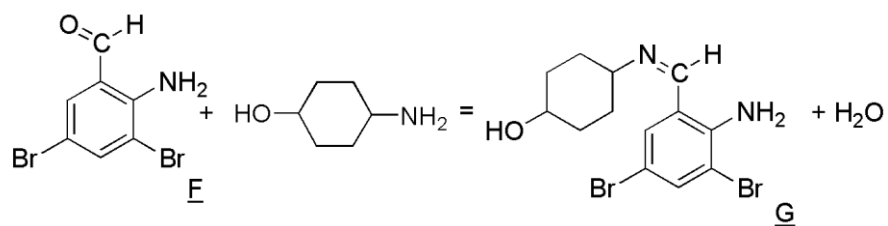
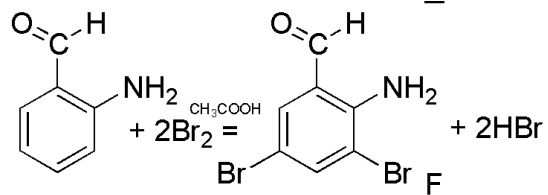
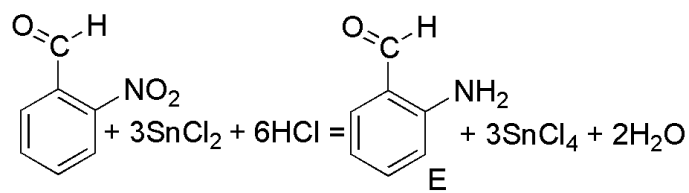
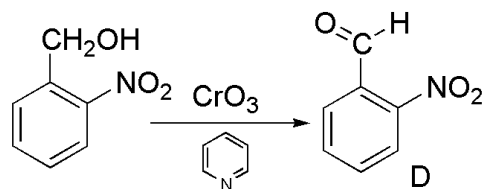
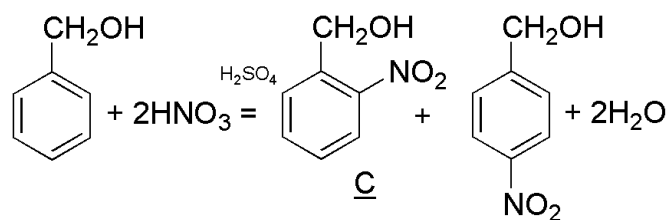
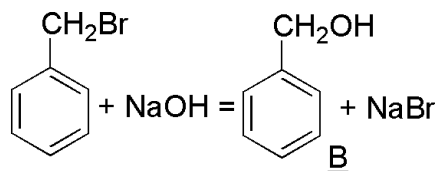
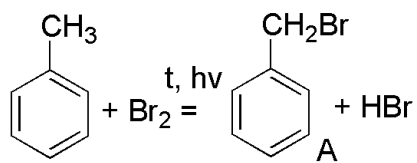
2 вариант

Решения

**Задача 1.**

1. При бромировании толуола на свету образуется бромистый бензил **A**. Дальнейшая обработка щелочью приводит к образованию бензилового спирта **B**, который подвергается нитрованию с образованием смеси изомеров. Целевым продуктом в данном процессе является орто-изомер **C**. Так как на молекулу **C** действуют оксидом хрома в высшей степени окисления, и в результате процесса увеличивается массовая доля кислорода (с 31.37% в **C** до 31.79% в **D**), можно сделать вывод, что **D** – продукт окисления о-нитробензилового спирта. Массовая доля кислорода в соответствующей кислоте равна 38.33%, а в альдегиде – 31.79%. Отсюда **D** – ароматический альдегид. При взаимодействии **D** с  $\text{SnCl}_2$  в  $\text{HCl}$  протекает реакция селективного восстановления нитрогруппы до аминогруппы, о чем свидетельствует отсутствие двух атомов кислорода в **F** (брутто-формула  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NBr}_2\text{O}$ ). При бромировании **E** с образованием **F** затрачивается 2 моль брома (в соответствии с брутто-формулой **F**). Имеющиеся в составе **E** альдегидная и аминогруппа способствуют протеканию согласованного электрофильного замещения с образованием **F**. **F** реагирует с 4-гидроксициклогексиламином с отщеплением воды. Образуется имин **G**, который далее восстанавливается боргидридом натрия в спирте до амина **H** (подтверждается молярной массой).

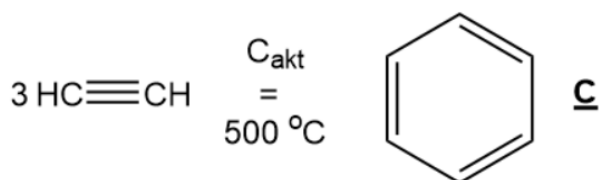
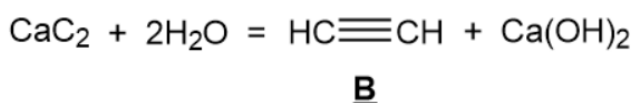
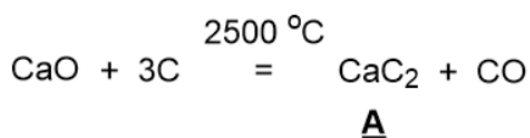
2. Уравнения реакций:

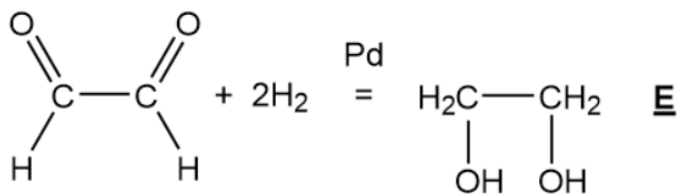


## Задача 2.

1. При нагревании смеси оксида кальция и углерода образуется карбид кальция **A**. Будучи карбидом ионного строения (ацетиленидом), в водной среде он гидролизуется с образованием ацетилена **B**. Дальнейшая тримеризация ацетилена над нагретым активированным углём приводит к бензолу **C**. Поскольку соединение **D** взаимодействует с реактивом Толленса – аммиачным раствором оксида серебра – с выделением металлического осадка (серебра), в его структуре присутствует по меньшей мере одна альдегидная группа. Сопоставление данного факта с брутто-формулой приводит к логичному выводу, что соединением **D** может являться только глиоксаль, поскольку при вычитания из формулы  $C_2H_2O_2$  альдегидного фрагмента –  $CHO$  – остётся лишь ещё один такой же структурный фрагмент. Гидрирование **D** приводит к этиленгликолю **E**, дальнейшее восстановление которого до этанола или этана в данных условиях маловероятно. Последняя реакция – кислотно-катализируемое нуклеофильное присоединение этиленгликоля с последующим замещением  $OH$ -группы – приводит к образованию конечного продукта – циклического ацетала **F**.

Уравнения реакций:

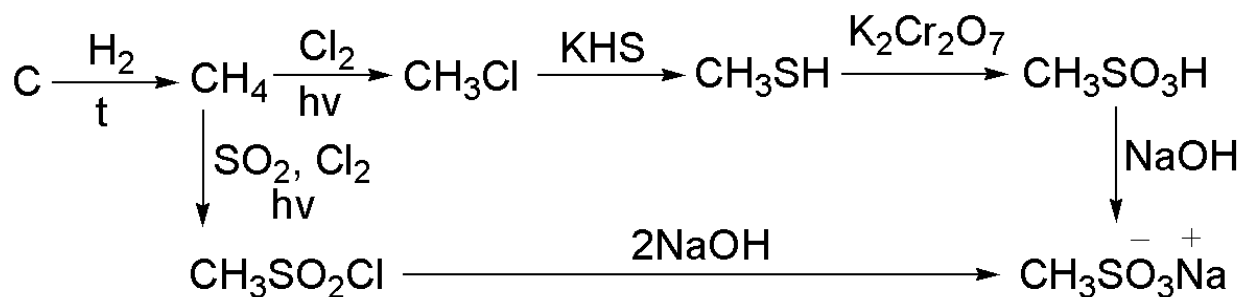




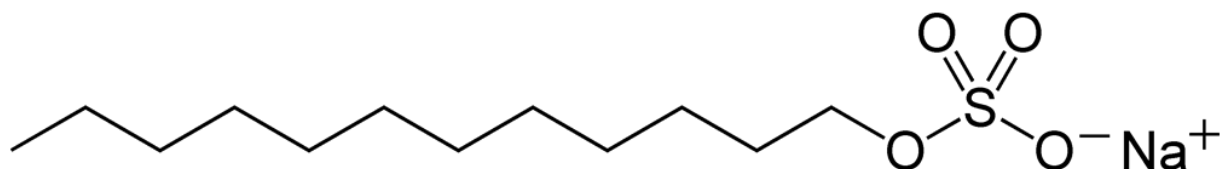
1. Поверхностно-активные вещества – вещества, введение которых в систему приводит к понижению поверхностного натяжения. Так, для границы вода-воздух и вода-углеводород поверхностно-активными веществами являются органические соединения, в молекулах которых имеются углеводородная (неполярная часть) и полярная группа (-ОН, -NH<sub>2</sub> и др.). Такое дифильное строение молекул ПАВ приводит к тому, что они оказываются родственными обоим контактирующим фазам.

2. Ниже приведены возможные синтезы целевого вещества. Допустимо написание любых разумных синтезов, отвечающих условию

задачи. Метансульфонат натрия не проявляет поверхностно-активных свойств ввиду небольшой длины алкильного фрагмента (C<sub>1</sub>).

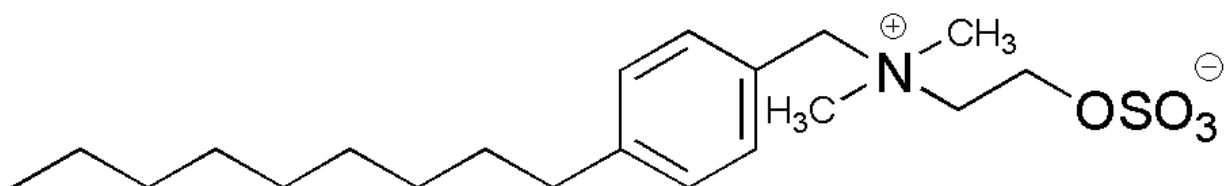


3. Строение лаурилсульфата натрия:

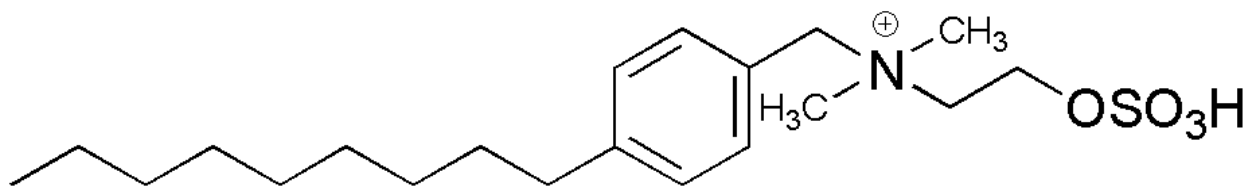


4. Катионные и анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных катионов и анионов соответственно. Амфотерные ПАВ в водных растворах существуют в виде цвиттер-ионов. При определенных значениях pH они способны проявлять поверхностно-активные свойства: в кислой среде амфотерные ПАВ становятся катионами, а в щелочной – анионами.

Общая структурная формула сульфобетайна (R = C<sub>9</sub>):

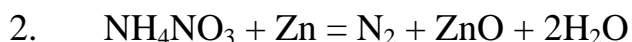


В кислой среде происходит протонирование сульфатной части:



#### Задача 4.

1. Нитрат аммония содержит азот в высшей степени окисления, он может выступать как окислитель (кроме того, при термическом разложении нитрата аммония может идти внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция с образованием  $N_2O$ ), порошкообразный цинк – активный металл, он – восстановитель. Цинк можно заменить магнием, алюминием и др. активными металлами. Хлорид натрия, которого взято намного меньше, вероятно, играет роль катализатора. Вода в этой реакции тоже выступает в роли катализатора – активатора.



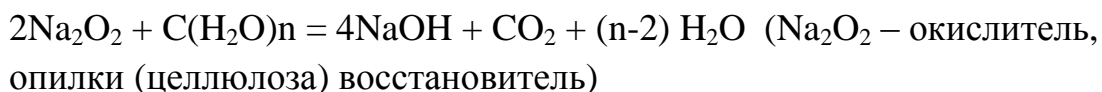
$$n(NH_4NO_3) = 4/80 = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(Zn) = 10/65 = 0,15 \text{ моль}$$

Цинк взят в тройном избытке над стехиометрией реакции. Возможно, он будет участвовать в побочной реакции – окислении кислородом воздуха при повышении температуры системы в ходе возгорания.

3. Известно множество способов получения огня с помощью химических реакций, инициируемых добавлением воды. Например, пероксид натрия с опилками или алюминий с йодом:

4. Уравнения указанных в п. 3 процессов:

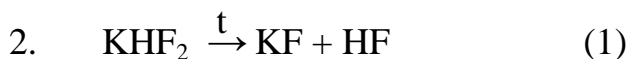


5. Огонь — это интенсивный процесс окисления, сопровождающийся излучением в видимом диапазоне и выделением тепловой энергии. Или: совокупность раскалённых газов, выделяющихся в результате химической реакции.

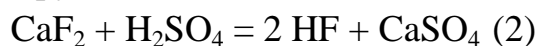
#### Задача 5.

1. Близкие свойства воды и фтороводорода:

- диэлектрическая проницаемость (79 – для воды и 84 для HF при 0 °C), т.е. вследствие высоких значений электроотрицательности кислорода и фтора гидриды этих элементов в жидком состоянии имеют высокую полярность;
- наличие устойчивых водородных связей;
- плотность в жидком состоянии (1,0 г/мл для воды и 0,99 г/мл для фтороводорода);
- близкие молярные массы;
- агрегатное состояние при комнатной температуре (выше 20°C).



Другие способы:



3. Как известно, чем выше электроотрицательность атома, непосредственно связанного в молекуле с атомом водорода, тем в большей степени электронное облако атома водорода смещается в сторону атома-партнера, а последний приобретает высокий эффективный отрицательный заряд. У фтора самое высокое значение электроотрицательности (4 по шкале Полинга), поэтому водородная связь между молекулами фтороводорода очень сильна и не рвется даже при испарении HF.

4. Определим массу фтороводорода, образовавшегося по реакции (1):  
 $n(\text{KNF}_2) = 100 \cdot 0,975 \cdot 0,92 / 78 = 1,15$  моль,  $n(\text{HF}) = n(\text{KNF}_2) = 1,15$  моль;  $m(\text{HF}) = 23,0$  г.

Найдем количество моль газа HF, находящегося в сосуде:  
 $n = pV/RT = 220 \cdot 3 / (8,31 \cdot 300) = 0,265$  моль.

Рассчитаем молярную массу ассоциата  $(\text{HF})_n$ :  $23 / 0,265 = 86,88$  г, что соответствует  $n = 4,34$ .

5. Углеродистая сталь не реагирует с сухим HF, в том числе и вследствие образования на её поверхности нерастворимой и плотной пленки фторида железа.