

## 11 класс 1 задание

### Органика 10 б

#### «Опиумный алкалоид»

В 1848 г. Георгом Мерком было исследовано лекарственное средство спазмолитического и гипотензивного действия **Н**, выделенное из снотворного мака. Схема синтеза **Н** представлена ниже:

Исходное соединение **А** представляет собой двухатомный фенол, в котором заместители находятся у соседних атомов углерода. При обработке соединения **А** иодистым метилом в щелочной среде, получают **В**. Исходя из **В** и хлористого ацетила, по Фриделю-Крафтсу, синтезировано производное ацетофенона **С**, которое с помощью азотистой кислоты превращено в нитропроизводное **Д**. Затем **Д** восстанавливают водородом до **Е**. Конденсация последнего с хлорангидридом приводит к образованию **Ф**. Далее по реакции Бишлера-Напиральского под действием фосфорилхлорида, получают **Г**. Последней стадией синтеза спазмолитика **Н** является дегидрирование.

Расшифруйте формулы соединений **А-Н**, напишите тривиальное название соединения **В** и название лекарственного средства **Н**.



11 класс 2 задание  
Химия элементов 15б  
«X век»

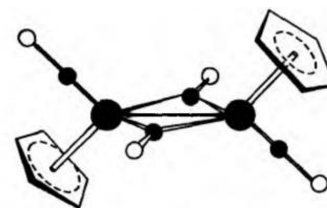


Рисунок 1. Соединение E

Элемент X, который известен с доисторических времен, имеет важную роль в материальном прогрессе человечества. Основным методом получения X в промышленности основан на восстановлении соединения A природным газом (*p-ция 1*). Также известно, что при восстановлении A коксом образуется вещество B, содержащее 93% элемента X (*p-ция 2*). Соединение может быть получено при пропускании паров воды над раскаленным X (*p-ция 3*).

При взаимодействии мелко измельченного X с монооксидом углерода при повышенной температуре и высоком давлении образуется желтая жидкость C ( $T_{\text{кип}}=103^{\circ}\text{C}$ ) (*p-ция 4*), которая под воздействием ультрафиолетового облучения переходит в золотисто-желтые кристаллы D (*p-ция 5*), имеющие такой же качественный состав, что и C. Реакцией C с циклопентадиенилом при  $135^{\circ}\text{C}$  получают, так называемый, «пурпурный димер» E (*p-ция 6*), изображенный на рисунке 1.

Растворение A в соляной кислоте дает смесь веществ F и G (*p-ция 7*), последнее с циклопентадиенилом образует «сэндвичевую структуру» K, в центре которого расположен атом X (*p-ция 8*). Добавление к раствору F, карбоната натрия приводит к образованию осадка L (*p-ция 9*), который также может быть получен окислением M, пероксидом водорода (*p-ция 10*).

Напишите уравнения описанных реакций, расшифруйте формулы соединений A-M.

## 11 класс 3 задание

### Органика 10б

Действие на соединение **A** спиртового раствора щелочи приводит к получению неустойчивого газа **Б** и неорганических веществ. В то же время, действие на соединение **A** водного раствора едкого натра приводит к получению вещества со слабым солёным вкусом, которое применяется как консервант в пищевой промышленности, и содержит 29,28% углерода, 40,00% кислорода, 3,69% водорода и некоторое количество щелочного металла. Соединение **Б** при стоянии, особенно в присутствие активированного угля, превращается в твердое вещество **В**, которое дает единственный сигнал в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре. Нитрование вещества **В** нитрующей смесью приводит к единственному моонитросоединению **Д**. При обработке водой, **Б** подвергается полному гидролизу с образованием соединения **Е**. Найдите неизвестные вещества, напишите уравнения реакций.

#### *Решение:*

1. В условии задания говорится, что «действие на соединение **A** спиртового раствора щелочи приводит к получению неустойчивого газа **Б** и неорганических веществ». Исходя из этого, можно сделать вывод, что под действием спиртового раствора щелочи протекает реакция дегидрогалогенирования галогеналканов. В результате чего вещество **Б** представляет собой производное, содержащее либо двойную (алкен), либо тройную связь (алкин).

В то же время, действие на соединение **A** водного раствора щелочи приводит к получению вещества со слабым солёным вкусом, которое применяется как консервант в пищевой промышленности, которое применяется как консервант в пищевой промышленности, и содержит 29,28% углерода, 28,02% натрия, 3,69% водорода и некоторое количество кислорода.». Это условие помогает нам понять, сколько атомов галогена содержит соединение **A**.

Определим брутто-формулу соединения А.

Пусть масса соединения А будет равна 100 г, тогда массы элементов будут равны:

$$m(\text{C}) = m(\text{вещество А}) * W(\text{C}) = 100 \text{ г} * 0,2928 = 28,29 \text{ г.}$$

$$m(\text{H}) = m(\text{вещество А}) * W(\text{H}) = 100 \text{ г} * 0,0369 = 3,69 \text{ г.}$$

$$m(\text{O}) = m(\text{вещество А}) * W(\text{O}) = 100 \text{ г} * 0,4000 = 40,00 \text{ г.}$$

$$m(\text{Na}) = m(\text{вещество А}) * W(\text{Na}) = 100 \text{ г} * 0,2802 = 28,02 \text{ г.}$$

Тогда количество вещества данных элементов будут равны:

$$v(\text{C}) = (m(\text{C})) / (M(\text{C})) = (28,29 \text{ г}) / (12 \text{ г/моль}) = 2,3 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}) = (m(\text{H})) / (M(\text{H})) = (3,69 \text{ г}) / (1 \text{ г/моль}) = 3,7 \text{ моль}$$

$$v(\text{O}) = (m(\text{O})) / (M(\text{O})) = (40,00 \text{ г}) / (16 \text{ г/моль}) = 2,5 \text{ моль}$$

$$v(\text{N}) = (m(\text{Na})) / (M(\text{Na})) = (28,02 \text{ г}) / (23 \text{ г/моль}) = 1,2 \text{ моль}$$

Разделим полученные значения на 1,2, чтобы получить целые числа, при этом будем иметь следующие значения:

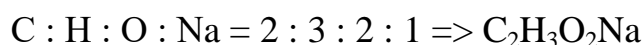
$$v(\text{C}) = 2,3 \text{ моль} / 1,2 = 2 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}) = 3,7 \text{ моль} / 1,2 = 3 \text{ моль}$$

$$v(\text{O}) = 2,5 \text{ моль} / 1,2 = 2 \text{ моль}$$

$$v(\text{N}) = 1,2 \text{ моль} / 1,2 = 1 \text{ моль}$$

Из этого следует, что соотношение элементов в соединении будет равно:



Следовательно, это формула ацетата натрия. Из этого можно сделать следующий вывод: Обработка соединений, содержащих один атом галогена водным раствором щелочи, приводит к образованию спиртов. Два атома галогена у одного атома углерода приводят к образованию альдегидов, а три атома галогена – образуют соль карбоновой кислоты.

Следовательно, соединение А содержит три атома галогена у атома углерода, при этом в ходе расчетов мы определяем, что оно состоит из двух атомов углерода.

Тогда формула соединения А -

2. По условию задания, соединение А обрабатывают спиртовым раствором щелочи, следовательно, протекает реакция:

Таким образом, соединение Б представляет собой хлорацетилен.

3. Следующим шагом является тримеризация хлорацетилена, в присутствии активированного угля, при этом образуется твердое вещество 1,3,5 –трихлорбензол:

При этом в условии задания сказано, что образуется вещество, имеющее единственный сигнал в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре, следовательно – вещество содержит эквивалентные атомы водорода. Данная структура полностью удовлетворяет условиям задания.

4. Далее вещество В обрабатывают нитрующей смесью, при этом образуется единственное моонитросоединение. Поскольку нитрование ароматических соединений относится к реакциям электрофильного замещения, то нитрогруппа будет замещать атом водорода бензольного кольца. По причине того, что все положения атомов водорода эквиваленты – будет происходить образование единственного моонитропроизводного:

5. Обработка соединения Б водой приводит к полному гидролизу и образованию соединения Е. Соединение Б представляет собой хлорацетилен, поэтому он будет реагировать с водой по реакции Кучерова с образованием

производного карбонильного соединения, содержащего атом галогена, которое затем претерпевает гидролиз с образованием карбоновой кислоты:

Критерии оценивания:

Установление строения вещества <b>А</b>	1 балл
Установление строения вещества <b>Б</b>	1 балл
Установление строения вещества <b>В</b>	1 балл
Установление строения вещества <b>Д</b>	1 балл
Установление строения вещества <b>Е</b>	1 балл
Написание реакции перехода вещества <b>А</b> в вещество <b>Б</b>	1 балл
Написание реакции тримеризации вещества <b>Б</b> в вещество <b>В</b>	1 балл
Написание реакции нитрования вещества <b>В</b> , получением вещества <b>Д</b>	1 балл
Написание реакции гидролиза вещества <b>Б</b> , с получением вещества <b>Е</b>	1 балл
Определение формулы соли (ацетата натрия)	1 балл

## 11 класс 4 задание

### Термодинамика 15б

Изомерные газы А и В при температуре Т в реакции  $A \rightleftharpoons B$  имеют константу равновесия  $K=1,2$ .

Докажите, что массовые доли А и В в равновесной смеси не зависят от первоначальных масс А и В.

Для реакции изомеризации взяли 7 г вещества А и 20 г вещества В.

В каком направлении пойдет реакция? Почему? Рассчитайте массу В после наступления равновесия.

При какой температуре Т проходил эксперимент, если стандартная энергия Гиббса образования вещества А равна 152.6 кДж/моль, а вещества В 151.8 кДж/моль.

#### Решение

По определению  $K = \frac{[B]}{[A]}$ , так как это реакция изомеризации, то молярные массы А и В равны, изменения общего числа моль, а также объема не происходит, поэтому равновесные концентрации (или давления) можно заменить массовыми долями.  $K = \frac{w(B)}{w(A)}$ . Так как  $w(A) + w(B) = 1$ , получаем:  $K = \frac{w(B)}{1 - w(B)}$ , преобразуя выражение, получим  $w(B) = \frac{K}{1 + K}$ , то есть массовая доля В не зависит от первоначальных масс А и В и определяется только константой равновесия.

Есть несколько способов расчета. Например, можно воспользоваться предыдущим расчетом и сделать вывод, что массовая доля В в равновесной смеси должна быть  $w(B) = \frac{1.2}{1 + 1.2} = 54.55\%$ . В нашем случае  $w(B) = \frac{20}{7 + 20} = 74.04\%$ , следовательно, реакция пойдет в направлении получения вещества А (в обратном направлении относительно указанной в задаче реакции). Так как общая масса смеси 27 г, а массовая доля должна получиться 54.55%, то  $m(B) = 27 * 0.5455 = 14.73$  г.

Другим способом решения может быть предположение, что пусть отреагировало  $x$  грамм (или моль, или объема) вещества А (или В) и



соответствующий расчет согласно константе равновесия. Тогда положительный или отрицательный  $x$  дает понимание направления реакции, а его численное значение дает возможность рассчитать искомую массу  $B$ .

Из понимая сути стандартной энергии Гиббса образования вещества (изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моль вещества из простых веществ при стандартных условиях), можно сказать, что  $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f(B) - \Delta G^\circ_f(A) = 151.8 - 152.6 = -0.8$  кДж/моль. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса, температуры и константы равновесия выражается формулой  $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$ , таким образом,  $T = -\Delta G^\circ / (R \cdot \ln K) = 800 / (8.314 \cdot \ln 1.2) = 528$  К или  $255$  °С.

Критерий	балл
За обоснованное доказательство независимости массовой доли от массы первоначальных веществ (за запись уравнения константы равновесия 1 балл, за указание на факт, что можно использовать массовые доли вместо молярных концентраций (или давлений) 1 балл, если это доказано - еще 1 балл. За вывод зависимости массовой доли только от константы равновесия - 2 балла)	5
За указание на протекание реакции в обратном направлении - 1 балл, за обоснование данного факта - 1 балл, за обоснованное нахождение массы $B$ - 3 балла (за верные шаги в решении, особенно, если задача решается через $x$ ставить баллы пропорционально продвижению в верному ответу).	5
Нахождение температуры (за нахождение $\Delta G^\circ$ реакции изомеризации 1 балл, за формулу температурной зависимости 1 балл, за расчет температуры 3 балла)	5