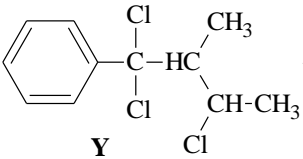


РЕСПУБЛИКАНСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ХИМИИ
Теоретический тур, 14 марта 2026 года, XI-ый класс

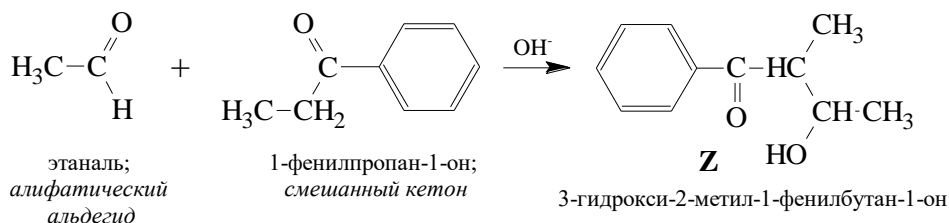
Решения и схема оценивания

Сумма 100 б.

Задание	Содержание верного ответа и указания по оцениванию	Баллы	Всего баллов
Тест	<p>1. Массовая доля (%) углерода в продукте X, полученном при окислении этилена по схеме:</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2} \text{X}$ <p>равна: a) 54,54; b) 32,32; c) 43,43; d) 21,21; e) 65,65.</p> <p>Ответ: a) 54,54</p> <p>Решение: Каталитическое окисление этена в присутствии $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ приводит к образованию этаналь:</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ <p style="text-align: center;">этаналь X</p> <p>$\omega(\text{C})$ в $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = 54,54\%$</p> <p>Примечание: необходимо дать только ответ; за правильный ответ 0,5 б.; за неправильный ответ или множественный выбор – 0 б.</p>	0,5 б.	8 б.
	<p>2. Органическое соединение Y подвергается реакции основного гидролиза:</p> <div style="text-align: center;">  $+ \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Z}$ </div> <p style="text-align: center;">Y</p> <p>Другим методом получения продукта реакции Z является:</p> <p>a) альдольная конденсация между алифатическим альдегидом и ароматическим альдегидом; b) окисление подкисленным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ насыщенного диола; c) кротоновая конденсация между двумя кетонами; d) альдольная конденсация между алифатическим альдегидом и смешанным кетоном; e) окисление подкисленным раствором KMnO_4 насыщенного диола.</p> <p>Ответ: d) альдольная конденсация между алифатическим альдегидом и смешанным кетоном</p> <p>Вариант решения: Органическое соединение Z (3-гидрокси-2-метил-1-фенилбутан-1-он) получают в результате реакции основного гидролиза соединения Y - (1,1,3-трихлор-2-метилбутил)бензола:</p>	1 б.	



Получают соединение **Z** и в результате альдольной конденсации этаналь с 1-фенил-1-пропан-1-оном:



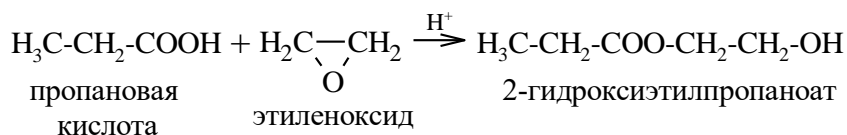
Примечание: необходимо дать только ответ; за правильный ответ 1 б.; за неправильный ответ или множественный выбор – 0 б.

3. Массовая доля (%) кислорода в продукте, полученном при взаимодействии пропановой кислоты с этиленоксидом, составляет:

- a) 20,09; b) 40,67; c) 41,01; d) 56,67; e) 30,05.

Ответ: b) 40,67

Вариант решения: Оксид этилена легко вступает в реакцию с карбоновыми кислотами, раскрывая эпоксидное кольцо и образуя гидроксиэфиры:



$\omega(\text{O})$ в C₅H₁₀O₃ = 40,67%

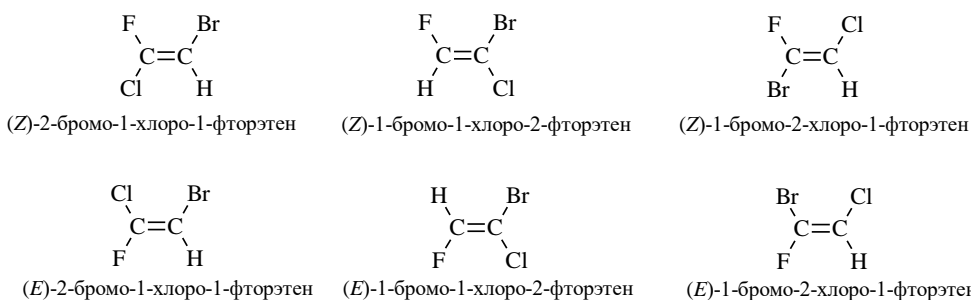
Примечание: необходимо дать только ответ; за правильный ответ 0,5 б.; за неправильный ответ или множественный выбор – 0 б.

4. Соединению с молекулярной формулой C₂HBrClF соответствует число изомеров (включая стереоизомеры), равное:

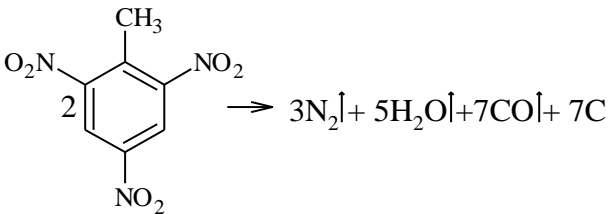
- a) 2; b) 3; c) 4; d) 5; e) 6.

Ответ: e) 6

Вариант решения:

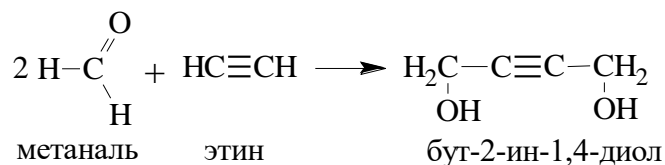


Примечание: необходимо дать только ответ; за правильный ответ 0,5 б.; за неправильный ответ или множественный выбор – 0 б.

<p>5. Реакция альдегида с метилмагниййодидом, с последующим гидролизом, приводит к образованию соединения с молекулярной массой на 22,85% больше, чем молекулярная масса исходного альдегида. Исходный альдегид имеет формулу: а) C₂H₄O; б) C₄H₆O; с) C₃H₆O; д) C₂H₆O ; е) C₅H₈O</p> <p>Ответ: б) C₄H₆O</p> <p>Вариант решения:</p> $\begin{array}{ccc} \frac{100 \text{ г}}{M(RCHO) \text{ г/мол}} & \xrightarrow{\text{НОН}} & \frac{122,85 \text{ г}}{[M(RCHO) + 16] \text{ г/мол}} \\ R-CHO + H_3C-MgI & & R-\underset{\text{ОН}}{\text{HC}}-CH_3 + MgIOH \end{array}$ <p>Пусть $M(RCHO)$ – молекулярная масса альдегида. Тогда полученное соединение будет иметь молекулярную массу: $[M(RCHO) + 16]$ г/моль Получаем уравнение: $122,85 M(RCHO) = 100[M(RCHO) + 16]$. Откуда: $M(RCHO) = 70$ г/моль. Следовательно: $M(R) = (70 - 12 + 1 + 16)$ г/моль. $M(R) = 70 - 29 = 41$ г/моль . Углеводородный радикал может содержать максимум 3 атома углерода и 5 атомов водорода ($41 - 3 \cdot 12 = 5$). Молекулярная формула R: C₃H₅ Молекулярная формула альдегида: C₄H₆O.</p> <p>Примечание: необходимо дать только ответ; за правильный ответ 1 б.; за неправильный ответ или множественный выбор – 0 б.</p>	1 б.
<p>6. В результате взрыва 2,4,6-тринитротолуола образуются: а) CO, C, N₂, H₂O; б) CO₂, NO₂, H₂O, CH₄; с) CO, H₂, CH₄, NO; д) C, NO, CH₄, CO; е) C, C₂H₂, CH₄, CO₂</p> <p>Ответ: а) CO, C, N₂, H₂O</p> <p>Вариант решения: Уравнение реакции, сопровождающей процесс взрыва 2,4,6-тринитротолуола, можно записать как:</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>В действительности взрыв приводит к образованию более сложной смеси продуктов (CO₂, NO_x и т. д.), но приведенное выше уравнение является стехиометрически верным и общепринятым в научном мире.</p> <p>Примечание: необходимо дать только ответ; за правильный ответ 1 б.; за неправильный ответ или множественный выбор – 0 б.</p>	1 б.
<p>7. Конденсация этина с избытком метанала приводит к образованию следующего соединения: а) бут-2-ен-1,2-диола; б) бут-2-ен-2,3-диола; с) бут-2-ин-1,4-диола; д) бутан-1,4-диола; е) бутан-1,2-диола.</p> <p>Ответ: с) бут-2-ин-1,4-диола</p>	1 б.

Вариант решения:

Некоторые карбонильные соединения могут конденсироваться с другими органическими соединениями, содержащими кислотные атомы водорода, расположенные в α-положении (положение 2) относительно электроноакцепторной группы:



Примечание: необходимо дать только ответ; за правильный ответ 1 б.; за неправильный ответ или множественный выбор – 0 б.

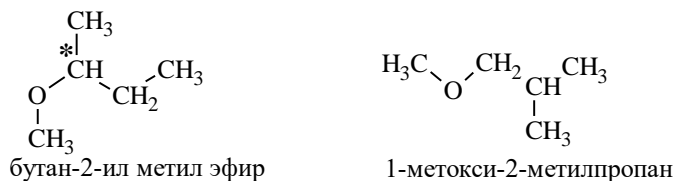
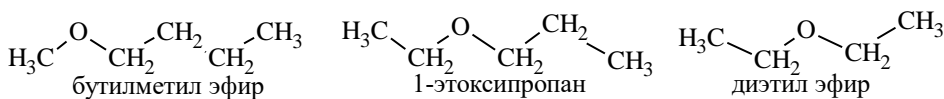
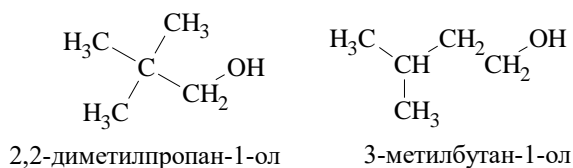
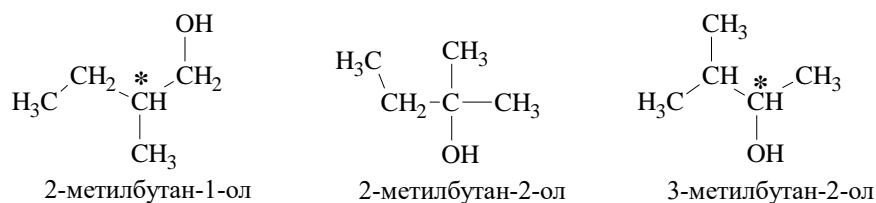
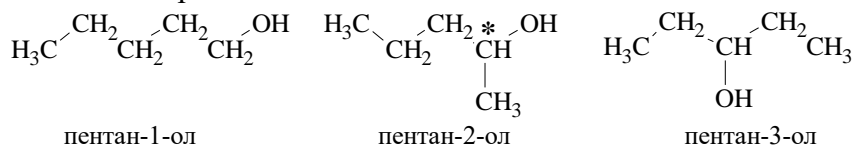
8. Сколько соединений с молекулярной формулой $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ обладают оптической активностью?

a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.

Ответ: d) 4

Вариант решения:

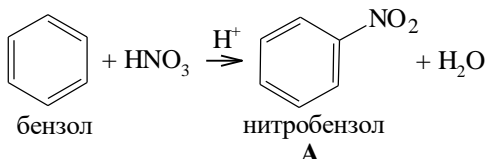
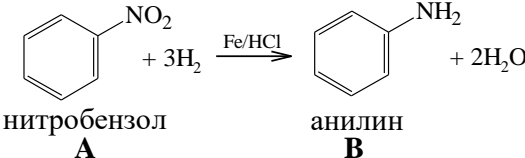
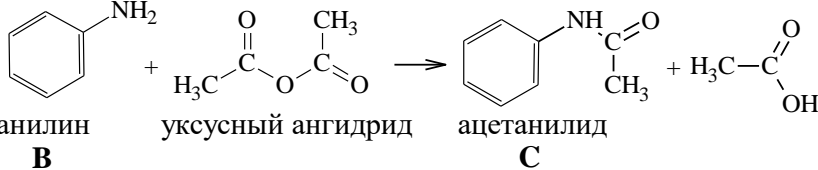
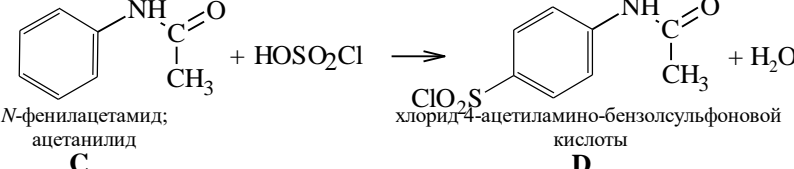
Молекулярная формула $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ соответствует насыщенным одноатомным спиртам и эфирам. Исходя из структурных формул изомеров, соответствующих одноатомным спиртам и эфирам, оптическую активность (содержат асимметричный атом углерода) проявляют 4 изомера:

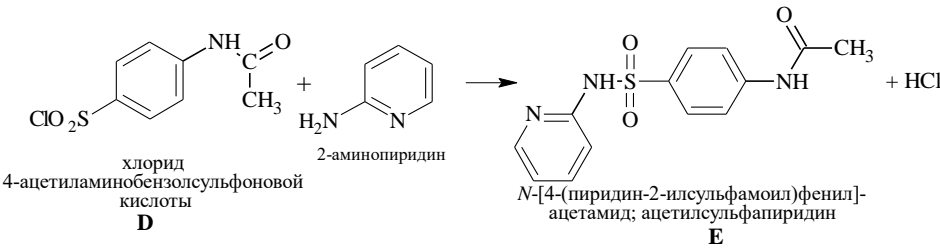
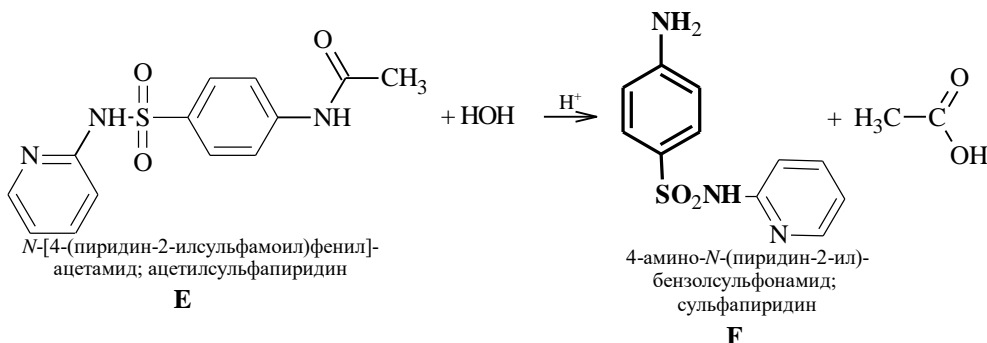


Примечание: необходимо дать только ответ; за правильный ответ 1 б.; за неправильный ответ или множественный выбор – 0 б.

<p>9. При нагревании бут-2-ина до 600-800°C в присутствии активированного угля получают:</p> <p>а) бутан; б) бут-2-ен; в) гексаметилбензол; д) 1,3,5-триметилбензол; е) бутан-2-он.</p> <p>Ответ: в) гексаметилбензол</p> <p>Вариант решения: При нагревании бут-2-ина до 600-800°C в присутствии активированного угля образуется гексаметилбензол:</p> <div style="text-align: center;"> $3 \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow[600-800^\circ\text{C}]{\text{С активированный,}} \text{C}_6\text{H}_6$ <p>бут-2-ин</p> <p>гексаметилбензол</p> </div> <p>Примечание: необходимо дать только ответ; за правильный ответ 0,5 б.; за неправильный ответ или множественный выбор – 0 б.</p>	0,5 б.
<p>10. Рассматривается синтез:</p> <p style="text-align: center;">ацетон + винилацетилен \longrightarrow А $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ В</p> <p>В отношении вещества В верно утверждение:</p> <p>а) на гидрирование в присутствии Pd/Pb²⁺ 460 г соединения, расходуется 112 л (н.у.) H₂; б) имеет название 2-метилгекса-1,5-диен-3-ин; в) является углеводородом с NE = 4; г) является функциональным изомером толуола; д) все утверждения верны.</p> <p>Ответ: д) все утверждения верны</p> <p>Вариант решения: Присоединение винилацетилена к ацетону приводит к образованию вещества А (2-метилгекс-5-ен-3-ин-2-ол). Вещество А подвергается дегидратации, и получается ненасыщенный углеводород В (2-метилгекса-1,5-диен-3-ин). Процесс можно представить в виде схемы:</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccccccc} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 & + & \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 & \longrightarrow & \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 & \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{ацетон;} & & \text{винилацетилен;} & & \text{2-метилгекс-5-ен-3-ин-2-ол} & & \text{2-метилгекса-1,5-диен-3-ин} \\ \text{пропан-2-он} & & \text{бут-1-ен-3-ин} & & \text{А} & & \text{В} \end{array}$ </div> <p>а) Конечный продукт В имеет молекулярную формулу: C₇H₈ и M(C₇H₈) = 92 г/моль. Использование катализатора Pd/Pb²⁺ (катализатор Линдлара) позволяет гидрировать тройную связь до двойной связи.</p> <p>$\nu(\text{C}_7\text{H}_8) = \frac{460 \text{ г}}{92 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 5 \text{ моль}$</p> <p>$\nu(\text{H}_2) = \frac{112 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 5 \text{ моль}$</p> <p>Таким образом, для гидрирования 5 моль вещества В требуется 5 моль</p>	1 б.

	<p>водорода.</p> <p>б) Название вещества В 2-метилгекса-1,5-диен-3-ин.</p> <p>с) $NE(C_7H_8) = \frac{1}{2}(7(4 - 2) + 8(1 - 2) + 2) = 4$</p> <p>д) Тoluол имеет молекулярную формулу C_7H_8 и является ароматическим углеводородом. Вещество В также имеет молекулярную формулу C_7H_8, но является ненасыщенным ациклическим углеводородом. По определению: вещества с одинаковой молекулярной формулой, но разными функциональными группами, являются <i>функциональными (межклассовыми) изомерами</i>.</p> <p>Примечание: необходимо дать только ответ; за правильный ответ 1 б.; за неправильный ответ или множественный выбор – 0 б.</p>		
<p>Задача 1.</p>	<p>4-Аминобензойная кислота является важным метаболитом для многих микроорганизмов. Это соединение используется бактериями в качестве прекурсора* в синтезе фолиевой кислоты, которая, в свою очередь, служит важным промежуточным продуктом в синтезе нуклеиновых кислот.</p> <p><i>*прекурсор – это вещество, участвующее в химических реакциях как предшественник для синтеза других, более сложных соединений.</i></p> <div data-bbox="564 875 1085 1070" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;">фолиевая кислота</p> </div> <p>Антибактериальные сульфонамидные препараты, открытые в 30-х годах прошлого века, являются структурными аналогами 4-аминобензойной кислоты. Эти вещества подавляют биосинтез фолиевой кислоты в бактериальных клетках, что приводит к образованию антиметаболитов, ограничивающих рост и размножение бактерий.</p> <p>Сульфаниламидные препараты получают из бензола. Например, сульфапиридин, представитель этого класса соединений, получают по следующей схеме:</p> <div data-bbox="292 1395 1345 1514" data-label="Chemical-Block"> $C_6H_6 \xrightarrow{HNO_3} A \xrightarrow{Fe, HCl} B \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C \xrightarrow{HOSO_2Cl} D \xrightarrow{\text{pyridin-2-amine}} E \xrightarrow{H_2O, H^+} F$ <p style="text-align: right;">сульфапиридин</p> </div> <p>а) Представьте структурные формулы и назовите соединения А – F.</p> <p>б) Напишите уравнения всех реакций, указанных в схеме.</p>	<p>12 б.</p>	
	<p>Вариант решения:</p> <p>а) Структурные формулы соединений А - F:</p> <div data-bbox="323 1713 1228 1962" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>Примечание: 0,5 б. за каждую правильную структурную формулу соединений А - F.</p>	<p>3 б.</p>	

<p>Названия соединений А - F:</p> <p>А – нитробензол;</p> <p>В – анилин или аминобензол;</p> <p>С – ацетанилид или N-фенилацетамид;</p> <p>Д – хлорид 4-ацетиламинобензолсульфоновой кислоты;</p> <p>Е – N-[4-(пиридин-2-илсульфамоил)фенил]ацетамид или ацетилсульфапиридин;</p> <p>Ф – сульфапиридин или 4-амино-N-(пиридин-2ил)бензолсульфонамид.</p> <p>Примечание: 0,5 б. за каждое верное название соединений А - F. Допускаются как систематические, так и тривиальные названия.</p>	3 б.	
б) Уравнения реакций, указанных в схеме:		
<div style="text-align: center;">  <p>бензол нитробензол А</p> </div> <p>Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p>	1 б.	
<div style="text-align: center;">  <p>нитробензол анилин А В</p> </div> <p>Примечание: 0,75 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений; 0,25 б. за правильные коэффициенты.</p>	1 б.	
<div style="text-align: center;">  <p>анилин уксусный ангидрид ацетанилид С В</p> </div> <p>Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p>	1 б.	
<div style="text-align: center;">  <p>N-фенилацетамид; ацетанилид хлорид 4-ацетиламино-бензолсульфоновой кислоты С Д</p> </div> <p>Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p>	1 б.	

	<div style="text-align: center;">  <p>хлорид 4-ацетиламинобензолсульфоновой кислоты D + 2-аминопиридин → E + HCl</p> <p>E: N-[4-(пиридин-2-илсульфамоил)фенил]-ацетамид; ацетилсульфапиридин</p> </div> <p>Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p>	1 б.	
	<div style="text-align: center;">  <p>E + HOH $\xrightarrow{H^+}$ F + H₃C-COOH</p> <p>F: 4-амино-N-(пиридин-2-ил)-бензолсульфонамид; сульфамиридин</p> </div> <p>Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p>	1 б.	
<p>Задача 2.</p>	<p>Природные соединения A и A₁ являются изомерами положения и содержатся в стручках растения <i>Vanilla planifolia</i>. Соединение A широко используется в качестве ароматизатора в пищевой промышленности, особенно при приготовлении кондитерских изделий, а также в парфюмерной промышленности.</p> <p>Соединение A характеризуется следующими свойствами:</p> <ul style="list-style-type: none"> - согласно данным элементного анализа $\omega(C) = 63,15\%$ и $\omega(H) = 5,30\%$; - реагирует как с металлическим натрием, так и с гидроксидом натрия, образуя мононатриевое соединение C; - легко участвует в реакциях замещения с галогенами; в реакции с бромом образует единственный монобромпроизводный продукт D, и, 0,19 г соединения A полностью реагирует с 20 г бромной воды с $\omega(Br_2) = 1\%$; - участвует в реакции „серебряного зеркала” с образованием органического соединения B, которое при высокой температуре подвергается реакции декарбоксилирования с образованием соединения E, а соединение E реагирует с бромом в молярном соотношении 1:1 и образует смесь двух изомерных монобромпроизводных F и G. <p>Соединение A₁ обладает химическими свойствами, сходными со свойствами соединения A. В структуре соединения A₁ все заместители связанные с основной структурой являются вицинальными (имеют наименьшую сумму позиционных индексов).</p> <p>а) Определите молекулярную формулу соединения A. Представьте структурные формулы и назовите соединения A и A₁. Ответ подтвердите</p>	20 б.	

<p>расчетами. Обоснуйте метод определения структурных формул.</p> <p>б) Представьте структурные формулы и назовите соединения В, С, D, Е, F и G.</p> <p>с) Напишите уравнения всех реакций, указанных в задаче.</p>	
Вариант решения:	
<p>а) Определение молекулярной формулы соединения А.</p> <p>Определяем $\nu(\text{Br}_2)$ израсходованное в реакции с соединением А:</p> $\omega(\text{Br}_2) = \frac{m_{\text{в-ва}}(\text{Br}_2)}{m_{\text{р-ра}}(\text{Br}_2)} \cdot 100\% \Rightarrow m_{\text{в-ва}}(\text{Br}_2) = 0,2 \text{ г.}$ <p>Следовательно, $\nu(\text{Br}_2) = \frac{0,2 \text{ г}}{160 \text{ г/моль}} = 0,00125 \text{ моль.}$</p> <p>Согласно условию (при реакции с бромом образуется единственный монобромпроизводный продукт): $\nu(\text{A}) = \nu(\text{Br}_2) = 0,00125 \text{ моль.}$</p> <p>Тогда, $M(\text{A}) = \frac{m}{\nu} = \frac{0,19 \text{ г}}{0,00125 \text{ моль}} = 152 \text{ г/моль.}$</p> <p>Используя массовые доли углерода и водорода, можно определить количество атомов этих элементов в составе вещества А ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$):</p> $\omega(\text{C}) = \frac{12x}{152} \cdot 100\%, \text{ откуда } x = 8$ $\omega(\text{H}) = \frac{1y}{152} \cdot 100\%, \text{ откуда } y = 8$ $M_r(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_z) = 12 \cdot 8 + 8 \cdot 1 + z \cdot 16 = 152, \text{ следовательно } z = 3.$ <p>Молекулярная формула вещества А - $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.</p> <p>Примечание: 2 б. за правильно определенную и подтвержденную расчетами молекулярную формулу, используя количество брома, израсходованного в реакции замещения и массовые доли углерода и водорода.</p>	2 б.
<p>Идентификация функциональных групп.</p> <p>Для выяснения структуры полезно оценить общее количество циклов и/или кратных связей в молекуле вещества А - $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, выраженное эквивалентной ненасыщенностью (NE):</p> $NE(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3) = \frac{1}{2}(8(4 - 2) + 8(1 - 2) + 3(2 - 2) + 2) = 5.$ <p>Для $NE = 5$, можно предположить наличие бензольного ядра и двойной связи.</p>	
<p>Согласно условиям задачи: „...соединение А реагирует как с металлическим натрием, так и с гидроксидом натрия, образуя мононатриевое соединение”, что указывает на наличие кислотной группы, которой может быть фенольная ОН-группа, поскольку это соединение „...легко участвует в реакциях замещения с галогенами”.</p> <p>Тот факт, что соединение А участвует в реакции „серебряного зеркала”, указывает на присутствие альдегидной группы ($-\text{CH}=\text{O}$).</p> <p>Таким образом, соединение А имеет следующую схематическую структуру:</p> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_x - \text{CH}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ <p>Примечание: 0,5 б. за идентификацию и обоснование наличия ароматического кольца, гидроксильной группы и альдегидной группы.</p>	0,5 б.

Определение заместителя R.

0,5 б.

Исходя из ранее определенной схематической структуры:

$$M_r(R + H_x) = (C_8H_8O_3) - Mr(7C) - Mr(2O) - Mr(2H) \Rightarrow$$

$$M_r(R + H_x) = 152 - 118 = 34.$$

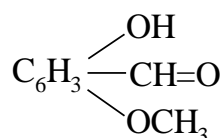
Исходя из полученного значения, для заместителя ($R + H_x$) можно предложить следующие варианты состава:

$$1) M_r(R + H_x) = CH_3O + 3H$$

$$2) M_r(R + H_x) = CH_3 + OH + 2H$$

$$3) M_r(R + H_x) = CH_2OH + 3H$$

Правильной является структура варианта 1),

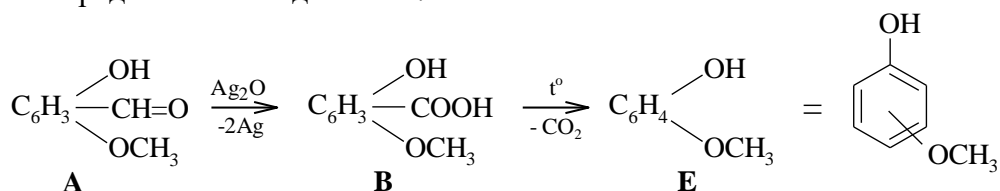


поскольку дополнительные OH-группы в вариантах 2) и 3) привели бы к образованию динатрий производных в реакциях с металлическим натрием и/или гидроксидом натрия, что не соответствует условиям задачи.

Примечание: 0,5 б. за определение наличия метоксигруппы ($-\text{OCH}_3$).

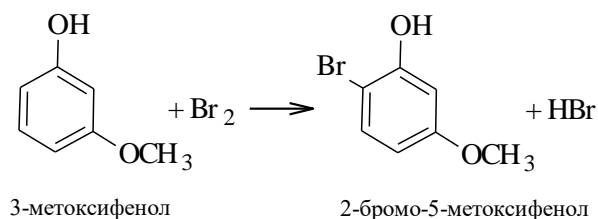
Для определения структурных формул соединений **A** и **A₁** необходимо проанализировать продукты **B**, **E**, **F** и **G**.

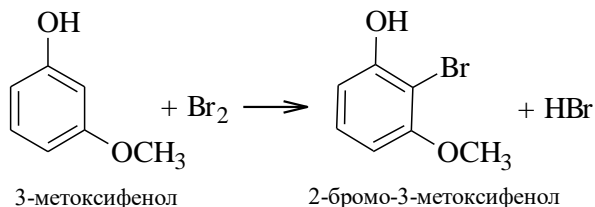
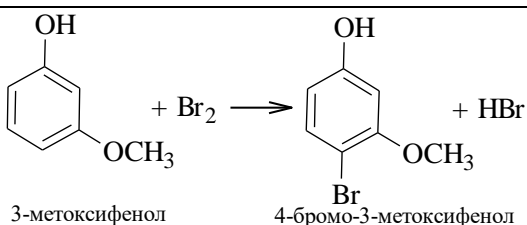
Согласно условиям задачи, „соединение **A** участвует в реакции „серебряного зеркала” и образует органическое соединение **B**, которое при высокой температуре подвергается реакции декарбоксилирования с образованием соединения **E**, а соединение **E** реагирует с бромом в молярном соотношении 1:1 и образует смесь двух изомерных монобромпроизводных **F** и **G**”, что можно представить в виде схемы:



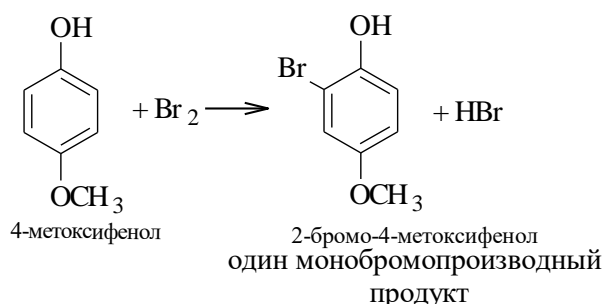
Соединение **E** (метоксифенол) существует в виде 3 изомеров: 2-, 3- и 4-метоксифенола. Фенолы легко (без катализатора) участвуют в реакциях замещения в *орто*- и *пара*-положениях относительно $-\text{OH}$ -группы. В случае метоксифенола положение, в котором будет происходить замещение, зависит от положения метоксигруппы, соответственно, необходимо проанализировать уравнения реакций бромирования 3 изомеров метоксифенола.

Бромирование 3-метоксифенола протекает с образованием 3 монобромпроизводных изомеров. Поскольку изомеры образуются в различных процентных соотношениях, целесообразно представить этот процесс в виде 3 отдельных уравнений:

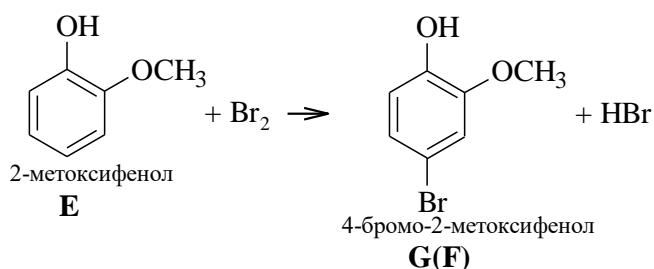
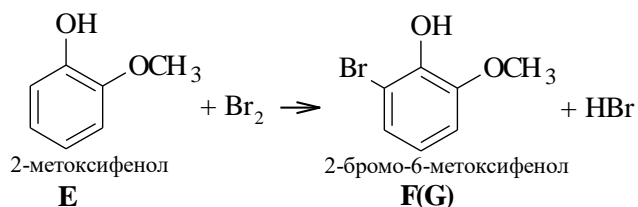




Бромирование 4-метоксифенола приводит к образованию единственного монобромпроизводного:



Бромирование 2-метоксифенола происходит с образованием двух изомерных монобромпроизводных, что соответствует условиям задачи – соединениям **F** и **G**. Соединения **F** и **G** образуются в разных процентных соотношениях, поэтому будет правильно представить реакцию в двух отдельных уравнениях:



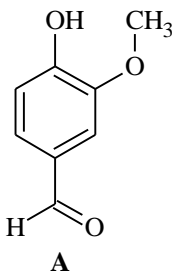
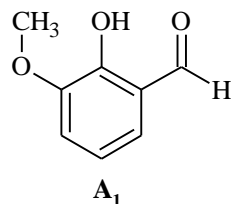
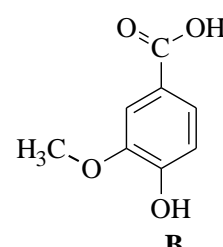
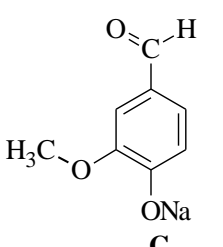
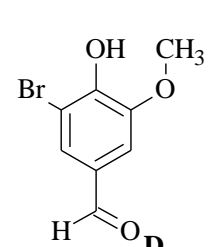
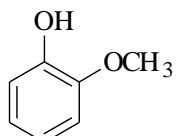
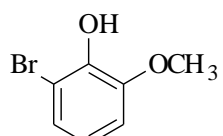
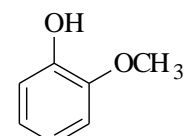
Соединения **A** и **A₁** содержат фрагмент 2-метоксифенола, к которому присоединена альдегидная группа.

Примечание: 0,5 б. за идентификацию фрагмента 2-метоксифенола; 0,5 б. за обоснование по количеству бромпроизводных.

1 б.

Соединение, содержащее фрагмент 2-метоксифенола, к которому присоединена альдегидная группа, существует в виде 4 изомеров, два из которых образуют по одному монобромпроизводному:

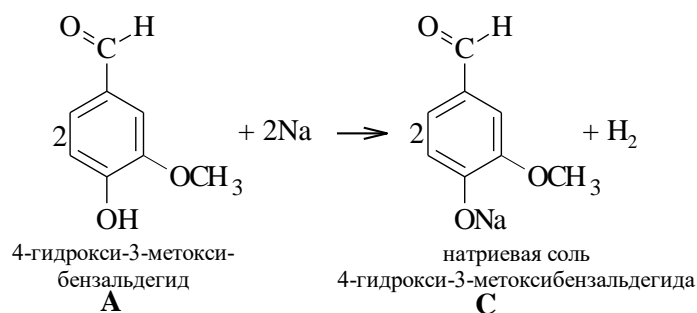
<div style="text-align: center;"> </div> <p>3-гидрокси-2-метокси-бензальдегид + Br₂ → 6-бromo-3-гидрокси-2-метокси-бензальдегид + 4-бromo-3-гидрокси-метокси-бензальдегид + HBr</p> <p>3-гидрокси-4-метокси-бензальдегид + Br₂ → 2-бromo-3-гидрокси-4-метокси-бензальдегид + 2-бromo-5-гидрокси-4-метокси-бензальдегид + HBr</p> <p>4-гидрокси-3-метоксибензальдегид; А + Br₂ → 3-бromo-4-гидрокси-5-метокси-бензальдегид Д + HBr</p> <p>2-гидрокси-3-метоксибензальдегид; <i>о</i>-ванилин А₁ + Br₂ → 5-бromo-2-гидрокси-3-метокси-бензальдегид + HBr</p>	<p>Следовательно, соединения А / А₁ представляют собой 2-/4-гидрокси-3-метоксибензальдегид.</p> <p>Примечание: по 0,75 б. за определение каждого изомера (2-гидрокси- и 4-гидрокси-) из четырех возможных изомеров; 0,5 б. за обоснование, основанное на количестве бромпроизводных.</p> <p>В 2-гидрокси-3-метоксибензальдегиде все функциональные группы (–ОН, –ОСН₃ и –СН=О) расположены вицинально (положения 1, 2 и 3) и имеют наименьшую сумму индексов положений 1 + 2 + 3 = 6, поэтому эта структура соответствует соединению А₁ (<i>орто</i>-ванилин). 4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид, в котором сумма индексов положений больше (1 + 3 + 4 = 8), представляет собой соединение А (ванилин, <i>пара</i>-ванилин).</p> <p>Примечание: 0,5 б. за обоснование структурных формул соединений А и А₁ на основе суммы позиционных индексов.</p>
--	---

<p>Структурные формулы соединений А и А₁:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>А</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>А₁</p> </div> </div> <p>Примечание: 0,5 б. за каждую правильную структурную формулу соединений А и А₁.</p>	1 б.
<p>Названия соединений А и А₁: А - 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид или ванилин или <i>n</i>-ванилин; А₁ - 2-гидрокси-3-метоксибензальдегид или <i>o</i>-ванилин.</p> <p>Примечание: 0,5 б. за каждое верное название соединений А и А₁. Допускаются как систематические, так и тривиальные названия.</p>	1 б.
<p>б) Структурные формулы соединений В, С, D, E, F и G.</p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p>В</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p>С</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p>D</p> </div> </div> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p>E</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p>F(G)</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 10px;">  <p>G(F)</p> </div> </div> <p>Примечание: 0,5 б. за каждую правильную структурную формулу соединений В, С, D, E, F(G), G(F). Соответствие между структурными формулами и обозначениями F и G в ответах участников может отличаться. Важно правильно определить структурную формулу бромпроизводного.</p>	3 б.
<p>Названия соединений В, С, D, E, F, G. В – 4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота; С – 4-формил-2-метоксифенолат натрия или натриевая соль 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида; D – 3-бром-4-гидрокси-5-метоксибензальдегид; E – 2-метоксифенол; F(G) – 2-бром-6-метоксифенол; G(F) – 4-бром-2-метоксифенол.</p> <p>Примечание: 0,5 б. за каждое верное название соединений В, С, D, E, F(G), G(F). Соответствие между структурными формулами и обозначениями F и G в ответах участников может отличаться. Важно правильно назвать бромпроизводное.</p>	3 б.

с) Уравнения реакций:

Взаимодействие соединения А с металлическим натрием:

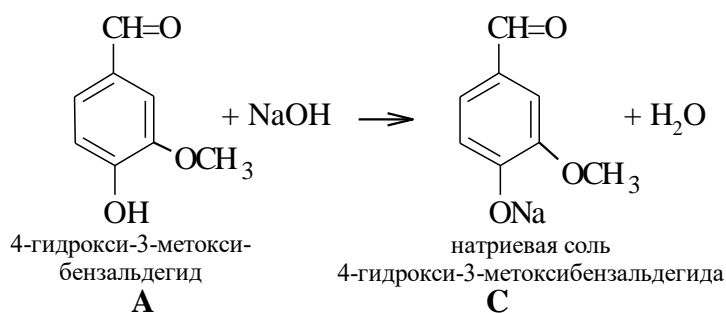
0,5 б.



Примечание: 0,4 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений; 0,1 б. за правильные коэффициенты.

Взаимодействие соединения А с гидроксидом натрия:

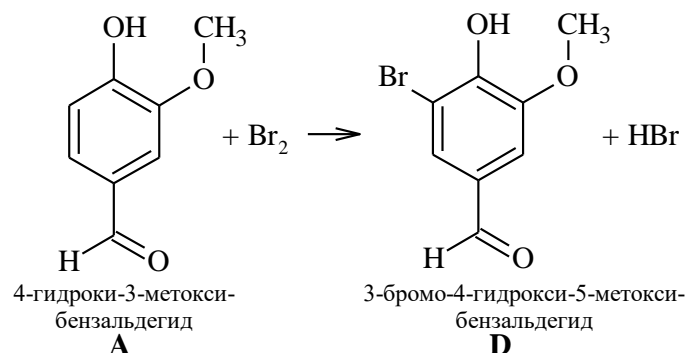
0,5 б.



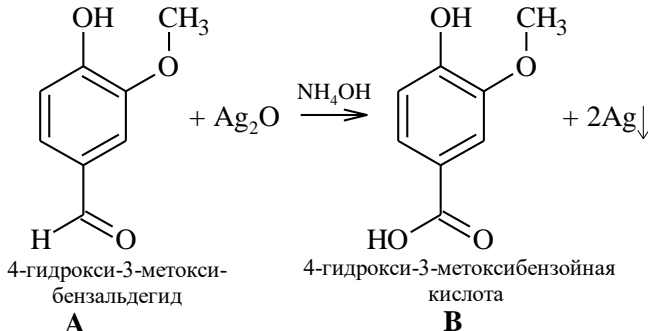
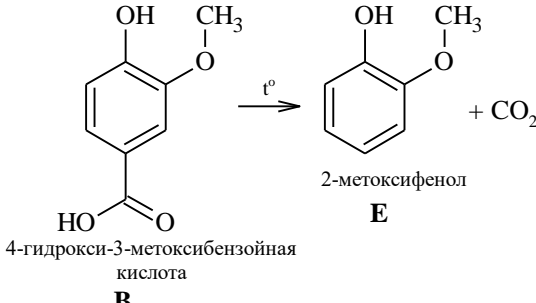
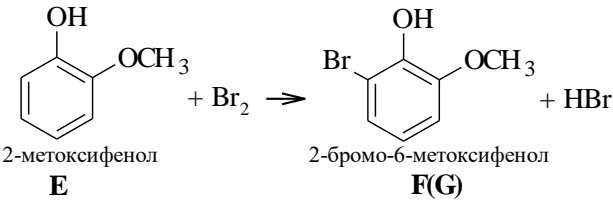
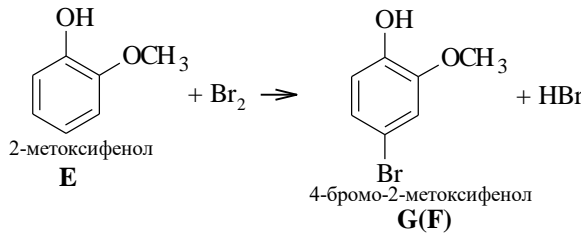
Примечание: 0,5 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.

Взаимодействие соединения А с бромом:

1 б.



Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.

<p>Участие вещества А в реакции „серебряного зеркала“:</p> <div style="text-align: center;">  <p>4-гидрокси-3-метокси-бензальдегид А</p> <p>4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота В</p> </div> <p>Примечание: 0,75 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений; 0,25 б. за правильные коэффициенты.</p>	1 б.
<p>Декарбоксилирование 4-гидрокси-3-метоксибензойной кислоты:</p> <div style="text-align: center;">  <p>4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота В</p> <p>2-метоксифенол Е</p> </div> <p>Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p>	1 б.
<p>Взаимодействие соединения Е с бромом: поскольку изомеры Г и Д образуются в разных процентных соотношениях, записываются два отдельных уравнения:</p> <div style="text-align: center;">  <p>2-метоксифенол Е</p> <p>2-бromo-6-метоксифенол Г(Д)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>2-метоксифенол Е</p> <p>4-бromo-2-метоксифенол Г(Ф)</p> </div> <p>Примечание: 0,75 б. за каждое правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p>	1,5 б.

Вариант решения:	
<p>а) Определение и подтверждение с помощью расчетов молекулярной формулы соединения D.</p> <p>Учитывая объем водорода, израсходованного на гидрирование 0,82 г соединения D, можно рассчитать молекулярную массу соединения:</p> $\nu(\text{H}_2) = \frac{0,112 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,005 \text{ моль}$ $\nu(\text{D}) = \nu(\text{H}_2)$ <p>Следовательно, $M(\text{D}) = \frac{0,82 \text{ г}}{0,0005 \text{ моль}} = 164 \text{ г/моль}$</p>	1 б.
<p>Используя массовую долю кислорода 29,26%, можно рассчитать количество атомов кислорода в составе вещества D:</p> $\omega(\text{O}) = \frac{16z}{164} \cdot 100\%, \text{ откуда } z = 3$ $M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_3) = 164.$ <p>Следовательно, $M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = 164 - Mr(\text{O}) \cdot 3 = 164 - 48 = 116.$</p>	1 б.
<p>Согласно условиям задачи, соединение D реагирует с NaHCO_3 в молярном соотношении 1:1 и подвергается реакции декарбоксилирования, \Rightarrow оно содержит карбоксильную группу, а тот факт, что оно реагирует с NaOH в молярном соотношении 1:2, указывает на наличие другой кислотной группы – фенольной -ОН-группы.</p>	
<p>Молекулярную формулу вещества D можно определить несколькими методами. Некоторые из них представлены ниже.</p> <p><u>Метод 1 (используя эквивалентную ненасыщенность):</u></p> $M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = 164 - 48 = 116$ $12x + y = 116 \text{ (уравнение I)}$ <p>Для ароматических соединений $NE \geq 4.$</p> <p>1) Допустим $NE = 4$, тогда: $NE(\text{C}_x\text{H}_y) = \frac{1}{2}(2 + 2x - y)$</p> $4 = \frac{1}{2}(2 + 2x - y) \text{ (уравнение II)}$ <p>Из уравнений (I) и (II) получаем $x = 8,71$, что не соответствует реальной формуле.</p> <p>2) Допустим $NE = 5$, тогда: $5 = \frac{1}{2}(2 + 2x - y)$ (уравнение III)</p> <p>Из уравнений (I) и (III) получаем $x = 8,85$, что не соответствует реальной формуле.</p> <p>4) Допустим $NE = 6$, тогда: $6 = \frac{1}{2}(2 + 2x - y)$ (уравнение IV)</p> <p>Из уравнений (I) и (IV) получаем $x = 9$, следовательно, формула вещества – $\text{C}_9\text{H}_y\text{O}_3.$</p> $M_r(\text{C}_9\text{H}_y\text{O}_3) = 164, \Rightarrow M_r(\text{H}_y) = M_r(\text{C}_9\text{H}_y\text{O}_3) - Mr(\text{C}) \cdot 9 - Mr(\text{O}) \cdot 3.$ <p>Откуда получаем: $y = 8.$</p> <p>Следовательно, молекулярная формула вещества D - $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3.$</p> <p><u>Метод 2 (используя общие формулы):</u></p> <p>Известно что, $M_r(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_3) = 164$ и $M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = 116.$</p> <p>1) Допустим что углеводородный остаток C_xH_y относится к общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}.$</p> <p>Тогда, $M_r(\text{C}_n\text{H}_{2n-2}) = 116$, откуда $n = 8,43$, что не соответствует реальной формуле.</p>	2 б.

2) Допустим что углеводородный остаток C_xH_y относится к общей формуле C_nH_{2n-4} .

Тогда, $M_r(C_nH_{2n-4}) = 116$, откуда $n = 8,57$, что не соответствует реальной формуле.

3) Допустим что углеводородный остаток C_xH_y относится к общей формуле C_nH_{2n-6} .

Тогда, $M_r(C_nH_{2n-6}) = 116$, откуда $n = 8,71$, что не соответствует реальной формуле.

4) Допустим что углеводородный остаток C_xH_y относится к общей формуле C_nH_{2n-8} .

Тогда, $M_r(C_nH_{2n-8}) = 116$, откуда $n = 8,86$, что не соответствует реальной формуле.

5) Допустим что углеводородный остаток C_xH_y относится к общей формуле C_nH_{2n-10} .

Тогда, $M_r(C_nH_{2n-10}) = 116$, откуда $n = 9$, что соответствует реальной формуле.

Следовательно, молекулярная формула соединения **D** - $C_9H_8O_3$.

Примечание: любой правильный и логичный метод определения молекулярной формулы с использованием $M_r(C_xH_yO_3) = 164$ оценивается в 2 б.

Для определения структуры соединения **D** полезна информация, предоставляемая эквивалентной ненасыщенностью :

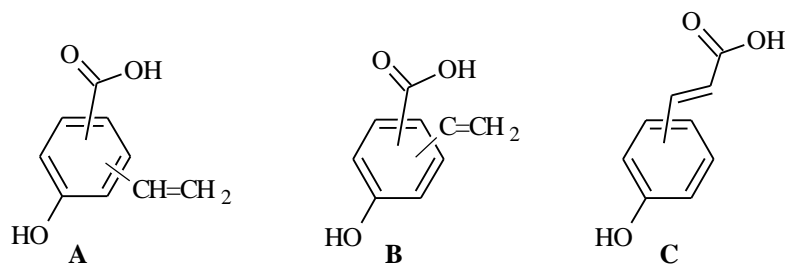
$$NE(C_9H_8O_3) = \frac{2 + 9(4 - 2) + 8(1 - 2)}{2} = 6$$

Согласно условиям задачи, соединение **D** реагирует с $NaHCO_3$ в молярном соотношении 1:1 и подвергается реакции декарбоксилирования, \Rightarrow оно содержит карбоксильную группу, а тот факт, что оно реагирует с $NaOH$ в молярном соотношении 1:2, указывает на наличие другой кислотной группы – фенольной -ОН-группы.

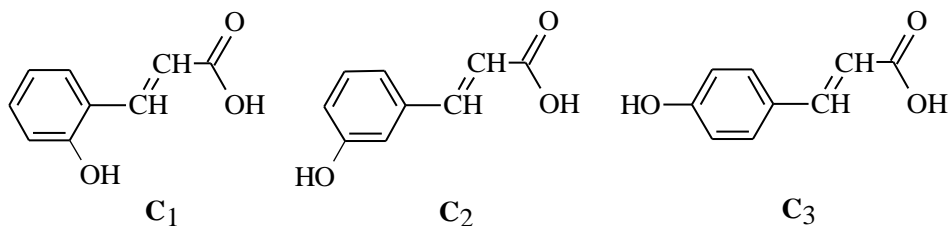
Декарбоксилирование соединения **D** приводит к образованию винилового мономера **D₈**, в структуре которого группа -CH=CH- или -CH=CH₂ присутствует в боковой цепи бензольного кольца.

Таким образом, $NE = 4$ (ароматическое кольцо) + 1 (карбоксильная группа) + 1 (винильный радикал) = 6.

Таким образом, соединение **D** имеет следующую структуру и является одним из трех возможных изомеров: *орто*-, *мета*- или *пара*-:

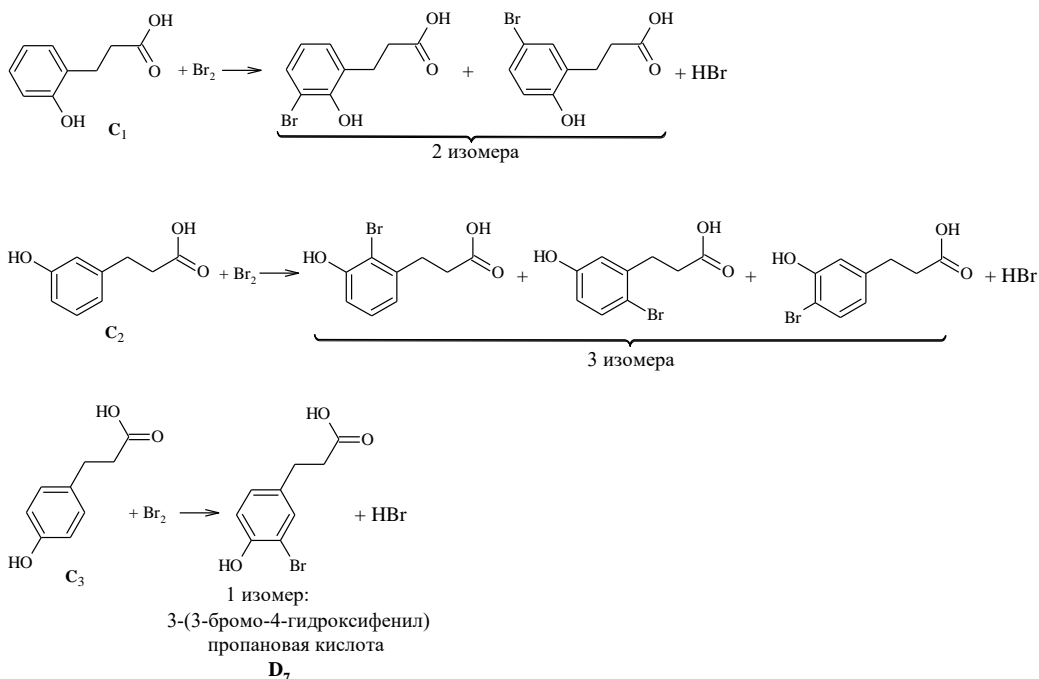


Структуры **A** и **B** не объясняют возможность существования *цис/транс*-изомерии, упомянутой в задаче, следовательно, соединение **D** соответствует одному из позиционных изомеров, попадающих в структуру **C**:

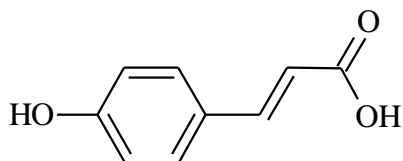


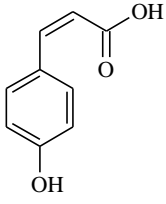
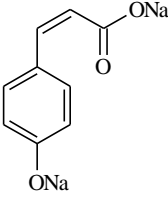
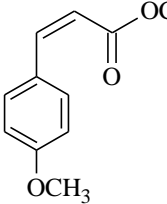
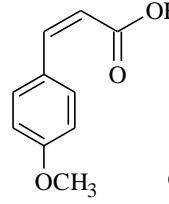
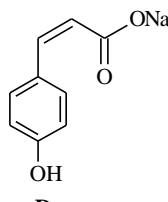
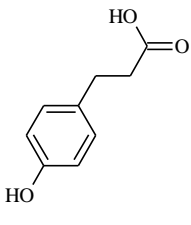
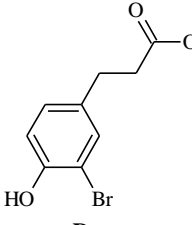
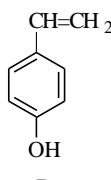
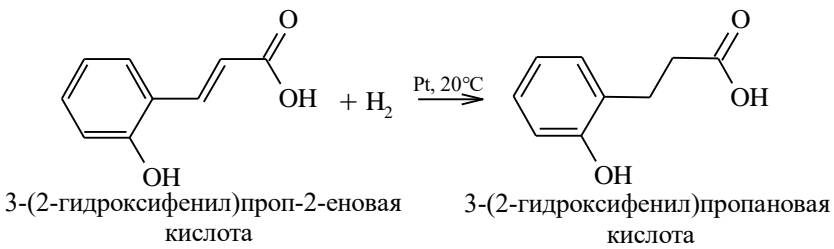
Идентификация соединения **D₆** основана на информации из условий задачи: „реагирует с бромом в молярном соотношении 1:1, в результате чего образуется единственное монобромпроизводное - **D₇**”. Фенольная группа -ОН направляет новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения и является сильной электронодонорной группой, поэтому реакция галогенирования протекает легко (без катализатора).

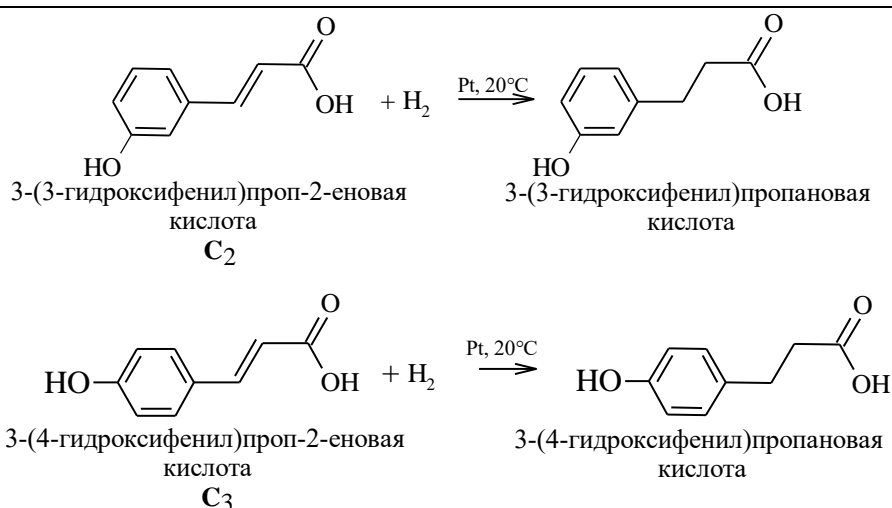
Схемы реакций монобромирования трех изомерных фенолов соединения **D₆**:



Только 3-(3-бром-4-гидроксифенил)пропановая кислота (**D₇**) удовлетворяет условию задачи. Таким образом, структура соединения **D**:



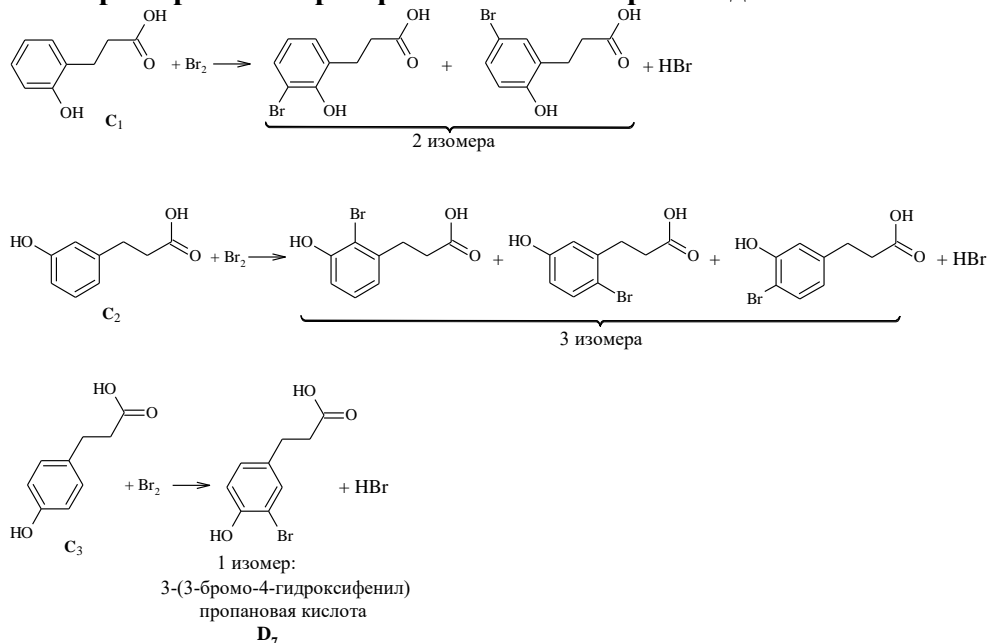
<p>b) Структурные формулы и названия соединений D – D₈:</p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>D</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>D₁</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>D₂</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>D₃(D₄)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>CH₃-OH</p> <p>D₄(D₃)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>D₅</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>D₆</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>D₇</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>D₈</p> </div> </div> <p>Примечание: 0,5 б. за каждую правильную структурную формулу соединений D – D₈. Структурные формулы соединений D, D₁, D₂, D₃(D₄) și D₄(D₃) și D₅ принимаются на примере <i>цис</i>- или <i>транс</i>-изомеров без уточнения типа изомера.</p>	<p>4,5 б.</p>
<p>Названия соединений D – D₈:</p> <p>D – 3-(4-гидроксифенил)проп-2-еновая кислота;</p> <p>D₁ – динатрий 3-(4-оксидофенил)проп-2-еноат;</p> <p>D₂ – метил 3-(4- метоксифенил)проп-2-еноат;</p> <p>D₃(D₄) – 3-(4-метоксифенил)проп-2-еновая кислота;</p> <p>D₄(D₃) – метанол или метиловый спирт;</p> <p>D₅ – 3-(4-гидроксифенил)проп-2-еноат натрия;</p> <p>D₆ – 3-(4-гидроксифенил)пропановая кислота;</p> <p>D₇ – 3-(3-бром-4-гидроксифенил)пропановая кислота;</p> <p>D₈ – 4-винилфенол, или 4-этинилфенол, или <i>n</i>-винилфенол; или <i>n</i>-этинилфенол.</p> <p>Соответствие между структурными формулами и обозначениями D₃(D₄) и D₄(D₃) в ответах участников может отличаться. Важно правильно назвать соединения.</p> <p>Примечание: 0,5 б. за каждое верное название соединений D – D₈. Допускаются как систематические, так и тривиальные названия.</p> <p>Названия соединений D, D₁, D₂, D₃(D₄) și D₄(D₃) și D₅ принимаются на примере <i>цис</i>- или <i>транс</i>-изомеров без уточнения типа изомера.</p>	<p>4,5 б.</p>
<p>с) Гидрирование позиционных изомеров соединения D:</p> <div style="text-align: center;">  <p>3-(2-гидроксифенил)проп-2-еновая кислота C₁</p> <p>3-(2-гидроксифенил)пропановая кислота</p> </div>	<p>3 б.</p>



Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.

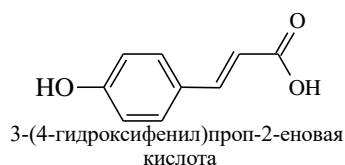
Уравнения реакций дегидрирования позиционных изомеров соединения **D** принимаются на примере *цис*- или *транс*-изомеров без уточнения типа изомера.

Монобромирование трех фенольных изомеров соединения **D6**:



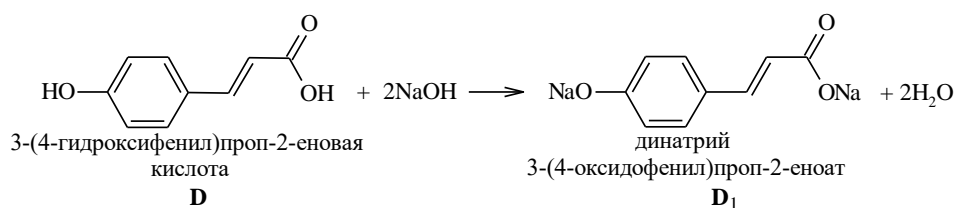
Примечание: 1 б. за каждое правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.

Вывод: только 3-(4-гидроксифенил)пропановая кислота образует одно монобромпроизводное - **D7**. Таким образом, соединение **D** соответствует структуре *пара*-изомера:



d) Уравнения реакций:**Взаимодействие соединения D с NaOH:**

1 б.

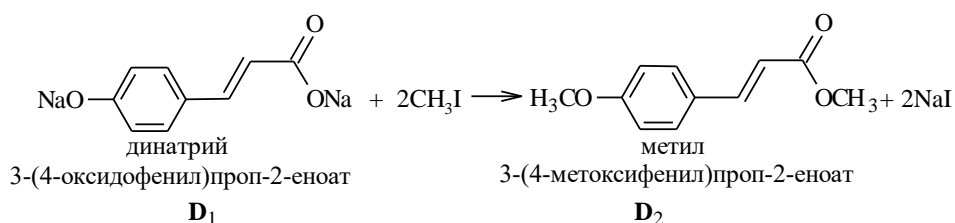


Примечание: 0,75 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений; 0,25 б. за правильные коэффициенты.

Уравнение реакции соединения **D** с NaOH принимается на примере *цис*- или *транс*-изомера без уточнения типа изомера.

Взаимодействие соединения D₁ с CH₃I:

1 б.

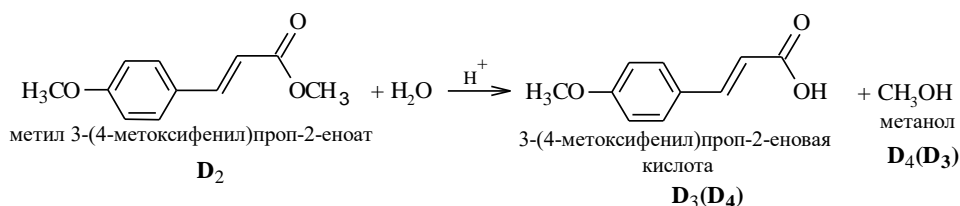


Примечание: 0,75 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений; 0,25 б. за правильные коэффициенты.

Уравнение реакции соединения **D₁** с CH₃I принимается на примере *цис*- или *транс*-изомера без уточнения типа изомера.

Кислотный гидролиз соединения D₂:

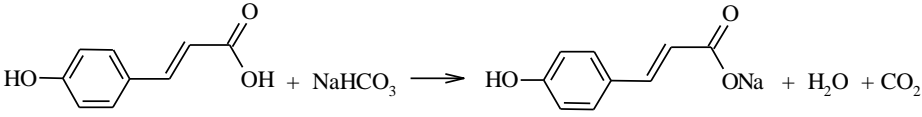
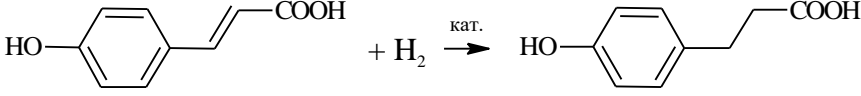
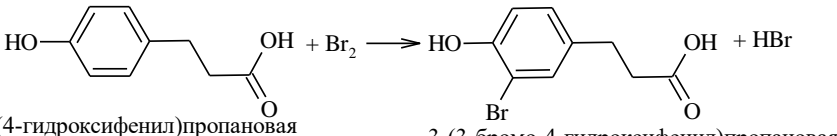
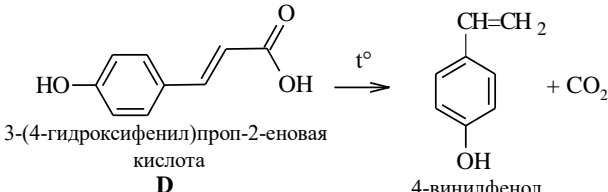
1 б.

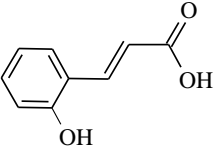
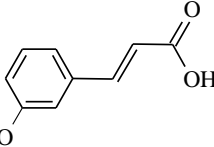
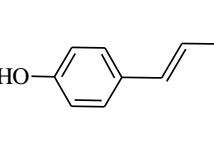
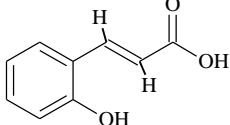
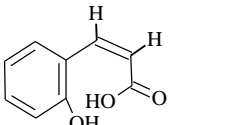
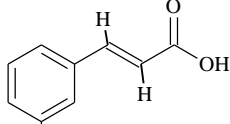
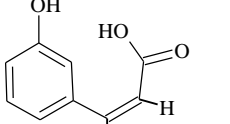
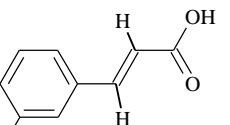
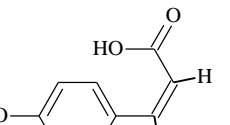
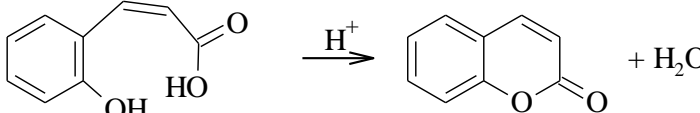


Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.

Соответствие между структурными формулами и обозначениями **D₃(D₄)** и **D₄(D₃)** в ответах участников может отличаться. Важно правильно назвать соединения.

Уравнение реакции кислотного гидролиза соединения **D₂** принимается на примере *цис*- или *транс*-изомера без уточнения типа изомера.

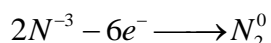
<p>d) Взаимодействие соединения D с NaHCO₃:</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>3-(4-гидроксифенил)проп-2-еновая кислота D + NaHCO₃ → 3-(4-гидроксифенил)проп-2-еноат натрия D₅ + H₂O + CO₂</p> <p>Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p> <p>Уравнение реакции соединения D с NaHCO₃ принимается на примере <i>цис</i>- или <i>транс</i>-изомера без уточнения типа изомера.</p>	1 б.	
<div style="text-align: center;">  </div> <p>3-(4-гидроксифенил)проп-2-еновая кислота D + H₂ $\xrightarrow{\text{кат.}}$ 3-(4-гидроксифенил)пропановая кислота D₆</p> <p>Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p> <p>Уравнение реакции соединения D с водородом принимается на примере <i>цис</i>- или <i>транс</i>-изомера без уточнения типа изомера.</p>	1 б.	
<div style="text-align: center;">  </div> <p>3-(4-гидроксифенил)пропановая кислота D₆ + Br₂ → 3-(3-бromo-4-гидроксифенил)пропановая кислота D₇ + HBr</p> <p>Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p>	1 б.	
<p>Реакция декарбоксилирования соединения D:</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>3-(4-гидроксифенил)проп-2-еновая кислота D $\xrightarrow{t^\circ}$ 4-винилфенол D₈ + CO₂</p> <p>Примечание: 1 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p> <p>Уравнение реакции декарбоксилирования соединения D принимается на примере <i>цис</i>- или <i>транс</i>-изомера без уточнения типа изомера.</p>	1 б.	

	<p>е) Структурные формулы изомеров положения соединения D:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>3-(2-гидроксифенил)проп-2-еновая кислота <i>орто</i>-изомер C₁</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>3-(3-гидроксифенил)проп-2-еновая кислота <i>мета</i>-изомер C₂</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>3-(4-гидроксифенил)проп-2-еновая кислота <i>пара</i>-изомер C₃</p> </div> </div> <p>Примечание 0,5 б. за каждую правильную структурную формулу изомеров соединения D. Структурные формулы изомеров положения соединения D принимается на примере <i>цис</i>- или <i>транс</i>-изомеров без уточнения типа изомера.</p>	1,5 б.
	<p>Стереизомеры соединения D:</p> <div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p><i>транс</i>-изомер</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>цис</i>-изомер</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>транс</i>-изомер</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>цис</i>-изомер</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>транс</i>-изомер</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>цис</i>-изомер</p> </div> </div> <p>Примечание 1 б. за каждую правильную структурную формулу стереоизомеров соединения D.</p>	6 б.
	<p>ф) В реакции циклизации участвует только <i>орто</i>-кумариновая кислота (<i>цис</i>-3-(2-гидроксифенил)проп-2-еновая кислота), поскольку группы –ОН и –СООН находятся достаточно близко, чтобы участвовать во внутримолекулярной реакции этерификации с образованием лактонного кольца – кумарина:</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;">  </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p><i>цис</i>-(2-гидроксифенил)проп-2-еновая кислота</p> <p><i>орто</i>-кумаровая кислота</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>кумарин</p> </div> </div> <p>Примечание: 1,5 б. за правильное уравнение реакции с использованием полуразвернутых структурных формул для органических соединений; 0 б. – если используются молекулярные формулы органических соединений.</p>	1,5 б.

Задача 4.	<p>Неорганическое вещество X^1 массой 2,532 г было разложено при нагревании до 300 °С, а продукты реакции охлаждены до 25°С. В результате образовалось 1,275 г нелетучего металла X^2, 0,854 г соли X^3, которая «сублимирует» при температуре выше 330°С, и газ (1), который представляет собой смесь двух веществ (X^4 и X^5). После пропускания газа (1) через 1 л раствора хлорида аммония с молярной концентрацией 0,00500 моль/л (раствор 2), масса раствора увеличивается на 0,291 г, а объем оставшегося газа, представляющего собой простое вещество (X^5), составляет 89,4 мл (н.у.).</p> <p>а) Определите металл X^2, если известно, что в основном состоянии он не имеет f-электронов. Покажите ваши расчеты и аргументацию.</p> <p>б) Установите молекулярные формулы для X^4 и X^5 и эмпирические формулы X^1 и X^3, если известно, что X^1 содержит в своем составе один атом X^2. Ответ подтвердите расчетами.</p> <p>в) Представьте структурные формулы веществ X^1, X^4, X^5. Для веществ, существующих в виде нескольких стереоизомеров, представьте все варианты их пространственного строения.</p> <p>г) Напишите суммарное уравнение реакции разложения X^1.</p> <p>е) Чему будет равен объем газа (при 350°С и 780 мм рт.ст.), образующегося в ходе реакции разложения той же навески X^1, если разложение провести при температуре 350°С? Напишите суммарное уравнение, соответствующее этой реакции.</p>	25 б.
Решение:		
<p>По известному объему простого газообразного вещества X^5 при нормальных условиях определяем его количество вещества.</p> $\nu(X^5) = \frac{V(X^5)}{V_m} = \frac{0,0894 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,003991 \text{ моль}$	0,5 б.	
<p>В результате разложения 2,532 г вещества X^1 образуется 1,275 г металла X^2, 0,854 г соли X^3 и, можно предположить, 0,291 г газа X^4, так как именно настолько увеличилась масса раствора после пропускания смеси газов X^4 и X^5, из которых поглотился только X^4.</p>		
<p>По закону сохранения массы:</p> $m(X^1) = m(X^2) + m(X^3) + m(X^4) + m(X^5)$ <p>Тогда масса газа X^5:</p> $m(X^5) = m(X^1) - m(X^2) - m(X^3) - m(X^4) = 2,532 \text{ г} - 1,275 \text{ г} - 0,854 \text{ г} - 0,291 \text{ г} = 0,112 \text{ г}$	2 б.	
<p>Его молярная масса:</p> $M(X^5) = \frac{m(X^5)}{\nu(X^5)} = \frac{0,112 \text{ г}}{0,003991 \text{ моль}} = 28,06 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$	0,5 б.	
<p>X^5 – N_2 (подходит по молярной массе; Si – подходит по молярной массе, но не является газом)</p>	1 б.	
<p>Вещество X^1 является соединением металла X^2. Логично сначала предположить, что в веществе X^1 металл X^2 находился в положительной степени окисления, а не в нулевой или отрицательной, хотя такие соединения и встречаются в специализированной литературе.</p> <p>Тогда в ходе разложения происходит восстановление металла:</p> $(X^2)^{+n} + n e^- \longrightarrow (X^2)^0$ <p>Так как происходит восстановление металла, то другой элемент должен</p>		

окислиться. Можно предположить, что этот элемент – азот, так как в ходе реакции происходит образование молекулярного азота. Тогда протекает процесс: $2N^{-y} - 2y e^{-} \longrightarrow N_2^0$

У азота много отрицательных степеней окисления, но самая распространенная N^{-3} . Поэтому начнем поиск именно с этой степени окисления, а если не найдем подходящие вещества, то перейдем к поиску других вариантов. Предполагаем, что свои степени окисления изменили только металл X^2 и азот.



Определяем количество отданных азотом электронов:

$$\nu(e^{-}) = 6 \cdot \nu(X^5) = 6 \cdot 0,003991 \text{ моль} = 0,023946 \text{ моль}$$

Тогда количество вещества металла:

$$\nu(X^2) = \frac{\nu(e^{-})}{n} = \frac{0,023946 \text{ моль}}{n}$$

Известна масса металла, поэтому есть возможность выразить молярную массу металла через его степень окисления (+n):

$$M(X^2) = \frac{m(X^2)}{\nu(X^2)} = \frac{1,275 \text{ г}}{\frac{0,023946 \text{ моль}}{n}} = 53,24 n \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Подбираем разные варианты n:

n = 1	M = 53,24 г/моль	Нет такого металла
n = 2	M = 106,48 г/моль	Pd – подходит по молярной массе и возможной степени окисления; является малоактивным металлом, поэтому можно предположить возможность его восстановления до Pd^0
n = 3	M = 159,72 г/моль	Tb – уже содержит 4f-электроны
n = 4	M = 212,96 г/моль	Нет такого металла
n = 5	M = 266,20 г/моль	Rf
n = 6	M = 319,44 г/моль	Возможно, в будущем Вы сможете такой открыть

Определяем количество вещества металла:

$$\nu(Pd) = \frac{\nu(e^{-})}{n} = \frac{0,023946 \text{ моль}}{2} = 0,011973 \text{ моль}$$

Так как в одной молекуле X^1 содержится атом Pd, то:

$$\nu(X^1) = \nu(Pd) = 0,011973 \text{ моль}$$

$$M(X^1) = \frac{m(X^1)}{\nu(X^1)} = \frac{2,532 \text{ г}}{0,011973 \text{ моль}} = 211,48 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

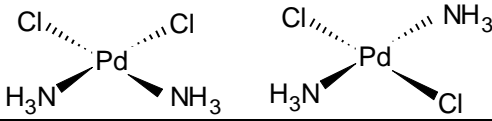
Тогда, если вычесть молярную массу Pd, останется $211,48 - 106,42 = 105,06$ г/моль на все остальные элементы.

Соотношение между Pd и N равно $0,011973 : (2 \cdot 0,003991) = 0,011973 : 0,007982 = 3 : 2$

Так как вещество X^1 содержит в своем составе только один атом палладия, то в молекуле не может быть $2/3$ атома азота \Rightarrow не все атомы азота поменяли свою степень окисления в процессе разложения \Rightarrow соль X^3 может быть солью аммония.

Если в молекуле 1 атом азота, то количество вещества ионов аммония в соли

<p>будет:</p> $\nu(NH_4^+) = \nu(X^1) - 2 \cdot \nu(N_2) = 0,011973 \text{ моль} - 2 \cdot 0,003991 \text{ моль} = 0,003991 \text{ моль}$ <p>Тогда молярная масса соли аммония:</p> $M(X^3) = \frac{m(X^3)}{\nu(X^3)} = \frac{m(X^3)}{\nu(NH_4^+)} = a \cdot \frac{0,854 \text{ г}}{0,003991 \text{ моль}} = 213,98 \cdot a \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ <p style="text-align: center;">a</p> <p>В таком случае молярная масса кислотного остатка превосходит молярную массу всего соединения X^1, что маловероятно. Попробуем вариант с двумя атомами азота в X^1 Тогда</p> $\nu(NH_4^+) = 2 \cdot \nu(X^1) - 2 \cdot \nu(N_2) = 2 \cdot 0,011973 \text{ моль} - 2 \cdot 0,003991 \text{ моль} = 0,015964 \text{ моль}$ $M(X^3) = \frac{m(X^3)}{\nu(X^3)} = \frac{m(X^3)}{\nu(NH_4^+)} = a \cdot \frac{0,854 \text{ г}}{0,015964 \text{ моль}} = 53,50 \cdot a \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ <p style="text-align: center;">a</p> <p>Если $a = 1$, то остается $53,50 - (14 + 4 \cdot 1) = 35,5 \text{ г/моль}$ – это хлор $X^3 - NH_4Cl$ (конечно, можно было предположить, что это хлорид аммония и по той причине, что X^3 “сублимирует” при температуре выше $330^\circ C$). По соотношению $X^1 : Pd : N_2$ можно для удобства расставить часть коэффициентов в схеме термического разложения:</p> $3X^1 \xrightarrow{t^0} 3Pd(X^2) + 4NH_4Cl(X^3) + (n/d) X^4 + N_2(X^5)$ <p>Получается, что в молекуле X^1 должно быть более одного хлора. Минимальное количество – 2 Тогда</p> $M(X^1) - M(Pd) - 2M(N) - 2M(Cl) = (211,48 - 106,42 - 2 \cdot 14 - 2 \cdot 35,5) \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ <p>Остается место только для шести атомов водорода Получается эмпирическая формула: $PdN_2Cl_2H_6$ Для X^4 остаются атомы водорода и хлора $X^4 - HCl$</p> $\nu(HCl) = \nu(X^4) = \frac{m(X^4)}{M(X^4)} = \frac{0,291 \text{ г}}{36,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,007973 \text{ моль}$ $\nu(HCl) : \nu(N_2) = 0,007973 : 0,003991 \approx 2$ $3PdN_2Cl_2H_6(X^1) \xrightarrow{t^0} 3Pd(X^2) + 4NH_4Cl(X^3) + 2HCl(X^4) + N_2(X^5)$ <p>HCl хорошо растворяется в воде, поэтому поглощается раствором NH_4Cl, а N_2 не поглощается.</p>	
а) X^2 : Pd	3 б.
Примечание: 2 б. за верный элемент; 1 б. – за расчеты и аргументацию.	
б) $X^1 - PdN_2Cl_2H_6$ $X^3 - NH_4Cl$ $X^4 - HCl$ Примечание: по 1 б. за верную формулу; по 1 б. – за расчеты и аргументацию, которые привели к нахождению верной формулы.	6 б.

$X^5: N_2$ Примечание: в сумме 5 баллов (расписаны в решении)	
с) $X^1:$ 	2 б.
$X^4: H - Cl$	1 б.
$X^5: N \equiv N$	1 б.
д) $3PdN_2Cl_2H_6(X^1) \xrightarrow{t^0} 3Pd(X^2) + 4NH_4Cl(X^3) + 2HCl(X^4) + N_2(X^5)$ Примечание: 2 б. за коэффициенты	2 б.
е) $3PdN_2Cl_2H_6 \xrightarrow{t^0} 3Pd + 4NH_3 + 6HCl + N_2$ Примечание: 2 б. – за верные формулы всех исходных веществ и продуктов реакции; 2 б. – за все верные коэффициенты.	4 б.
$\nu(Pd) = 0,011973 \text{ моль}$ $\nu(NH_3) = \frac{4}{3} \cdot \nu(Pd)$ $\nu(HCl) = \frac{6}{3} \cdot \nu(Pd)$ $\nu(N_2) = \frac{1}{3} \cdot \nu(Pd)$ $\nu(\uparrow) = \left(\frac{4}{3} + \frac{6}{3} + \frac{1}{3} \right) \cdot \nu(Pd) = \frac{11}{3} \cdot 0,011973 \text{ моль} = 0,043901 \text{ моль}$ $pV = \nu RT$ $V = \frac{\nu RT}{p} = \frac{0,043901 \text{ моль} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (273 + 350) \text{ К}}{\frac{780}{760} \cdot 101325 \text{ Па}} = 2,19 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 2,19 \text{ л}$ Примечание: баллы ставятся только в том случае, если верно определены газообразные продукты в случае разложения при 350°C	2 б.