**Решения задач 11 класса (максимально 50 баллов)**

**11-1**

Полные схемы реакции выглядит следующим образом:

Схема 1:



Схема 2:



На схеме 1 в результате реакции бромирования, катализируемой кислотой Льюиса ( FeBr3) основной продукт**А** получается 4-бромтолуол, который при реакции с Mg в эфире дает реактив Гриньяра**B**.

Далее на схеме 2 в качестве защиты для фенольной группы берется хлористый бензил (вещество **X**) и защищенный ванилин реагирует с реактивом Гриньяра**B** по карбонильной группе с образованием вторичного спирта **D**. На следующей стадии спиртовая группа окисляется до кетона и каталитическим гидрированием снимают защитную группу (бензил) с образованием вещества **E**. Далее нитруют соединение **E** 70% азотной кислотой (**Y**). Здесь имеет смысл использовать не очень сильный нитрующий агент, так как нам необходимо, чтобы нитрогруппа была селективно введена в «ванилиновое» кольцо. Это кольцо достаточно сильно активировано метокси и гидрокси группами, поэтому реакция нитрования, которая является электрофильной, будет проходить достаточно легко. Вследствие ориентирующих электронных эффектов заместителей в «ванилиновом» кольце и стерических факторов, нитрование будет проходить по 5-му положению. На последней стадии Сильной кислотой Льюиса снимают метильную группу с образованием дифенола **F**–Толкапона.

Система оценивания

1. За структурные формулы веществ А-F, Хпо 1 баллу - 7 баллов
2. За определение вещества Yи объяснение выбора - 2 балла

**Всего 9 баллов**

**11-2**

Полная схема реакции:



По реакции серебряного зеркала можно догадаться, что **E**является альдегидом. Если из брутто-формулы вычесть кол-во атомов альдегидной группы, то останется C6H5, что явно указывает на бензольное кольцо. Значит, вещество **A** может являться ароматическим производным. Из получения вещества **B**и **C**можно предположить, что в реакции участвует алкен. Если это ароматический алкен дает продукт Bи C с брутто-формулами C9H11Br, то явно по кол-ву атомов углерода это может быть фенилпропен: либо аллибензол, либо изоаллилбензол. Если это аллилбензол, то реакция с HBrв уксусной кислоте даст . Этилат натрия отщепит HBr с образованием по правилу Зайцева изоаллилбензола. Расщепление которого даст сначала бензальдегид, а при дальнейшем окислении бензойную кислоту. Следовательно известный консервант – это бензоат натрия. А вещество **C** представляет собой . Описание механизма:

При электрофильном присоединении HBr в уксусной кислоте по двойной связи образуется промежуточный карбкатион. Наиболее устойчивыйкарбатион является вторичный. Механизм реакции выглядит следующим образом:



При действии на аллилбензол (**А**)HBrв присутствии пероксидов реакция протекает по механизму радикального присоединения, а именно:

****

Пероксид водорода распадается на 2 гидроксильных радикала, которые отрывают протон от бромоводорода и далее радикал брома присоединяется по двойной связи с образованием практически только радикала 1, так как вторичный радикал наиболее устойчив. Радикал 1 отрывает протон от бромоводорода и реакция начинается заново. Терминальные стадии указывать необязательно.

Реакция серебряного зеркала протекает с альдегидами с восстановлением серебра из аммиачного раствора оксида серебра:

****

Бензоат натрия встречается, например, в клюкве, бруснике и яблоках.

Система оценивания

1.За структурные формулы веществ **A-F** по1 баллу - 6 баллов

1. За объяснение механизма реакций получения веществ **B** и **C** - 2 балла
2. За уравнение реакции серебряного зеркала с участием вещества **E** - 1 балл
3. За название консерванта и его нахождение в природе - 1 балл

**Всего 10 баллов**

**11-3**

Запишем уравнения щелочного гидролиза эфиров:

R1СООR2 + КОН = R1СООК + R2ОН (1)

R3СООR4 + КОН = R3СООК + R4ОН (2)

Найдем количество вещества гидроксида калия, вступившего в реакцию:



Из уравнений (1) и (2) следует, что общее количество вещества сложных эфиров в смеси также составляет 0,2 моль.

Найдем среднюю молярную массу смеси эфиров



Это означает, что молярная масса одного из эфиров больше 68,4 г/моль, а другого — меньше этой величины. Самый легкий из всех сложных эфиров - метилформиат Н-СО-O-СН3 (М = 60 г/моль). Все остальные эфиры имеют молярную массу больше 68,4 г/моль. Таким обра­зом, один из двух эфиров - НСООСН3. Его количество можно определить по реакции серебряного зеркала. При окислении аль­дегидной группы метилформиата Н-СО-О-СН3 образуется метиловый эфир угольной кислоты НО-СО-O-СН3, который гидролизуется в аммиачном растворе с образо­ванием метилового спирта и гидрокарбоната аммония:

НСООСН3 + 2[Аg(NН3)2]ОН +3H2O = СН3ОН + 2Аg↓ + NН4НСO3 + 3NН3·H2O. (3)



*m*(НСООСН3) = *n·M* = 0,08 *моль* · 60 *г/моль* = 4,8 г

Тогда масса второго эфира составит 13,68-4,8 = 8,88 (г), а его количество вещества 0,2 – 0,08 = 0,12 моль.



Только два эфира имеют такую молярную массу: НСООС2Н5 и СН3СООСН3. По условию задачи первый и второй эфиры образованы разными кислотами. Тогда второй эфир - СН3СООСН3.

Мольные доли эфиров в смеси составляют:





Система оценивания

1. За уравнения 1, 2 по 0.5 балла - 1 балл

2. За определение молярной массы смеси эфиров - 2 балла

2. За уравнение 3 - 1 балл

3. За установление метилформиата - 2 балла

3. За определение массы метилформиата - 1 балл

4. За расчет молярной массы второго эфира - 1 балл

5. За установление метилацетата - 2 балла

6. За расчет массовых долей эфиров - 1 балл

**Всего 11 баллов**

**11-4**

В основе определения кислорода лежат следующие реакции:

MnCl2 + 2NaOH = Mn(OH)2↓ + 2NaCl (1)

2Mn(OH)2 + O2 + 2H2O = 2MnO(OH)2 (2)

MnO(OH)2 + 4HCl + 2KI = I2 + MnCl2 + 3H2O + 2KCl (3)

2Na2S2O3 + I2= Na2S4O6 + 2NaI (4)



Из уравнений 2-4 видно, что





Тогда, концентрация кислорода в мг/дм3 будет равна



Нитрит-ион мешает проведению анализа, поскольку он, как и MnO(OH)2 окисляет иодид-ион, что приводит к получению завышенных результатов:

2NO2– + 2I– + 4H+ = 2NO + I2 + 2H2O.

Под действием азида натрия нитрит-ион переходит в азот и оксид азота (I), не мешающие проведению анализа:

NO2– + N3– + 2H+ = N2 + N2O + H2O

Система оценивания

1. За уравнение реакции 1 - 0,5 балла

2. За уравнения реакций 2-4 по 1 баллу - 3 балла

**3.** За расчет концентрации кислорода в исследованной пробе - 2,5 балла

4. За объяснение мешающего действия нитрит-иона - 3 балла

5. За объяснение роли азид-иона - 3 балла

**Всего 12 баллов**

**11-5**

Теплоту образования гидразина можно рассчитать алгебраическим сложением термохимических уравнений:

N2 + 2O2 = 2NO2 2ΔH1

2H2 + O2 = 2H2O 2ΔH2

2NO2 + 2H2O = 3O2 + N2H4 – ΔH3

N2 + 2H2 = N2H4

ΔH0обр.(N2H4) = 2ΔH1 + 2ΔH2 – ΔH3 = 2·33,2 + 2·241,8 – 499,8 = 50,2 (кДж/моль)

Тепловой эффект реакции взаимодействия пероксида водорода с гидразином

N2H4(ж) + 2H2O2(ж) → N2(г) + 4H2O(г) (1)

можно рассчитать на основе данных о теплотах образования продуктов реакции и исходных веществ.



Расчет максимальной температуры сгорания топлива:

C = 1 моль · (29,1 Дж⋅моль-1⋅K-1) + 4 моль × (33.6 Дж⋅моль-1⋅K-1) =163.5 Дж⋅моль-1⋅K-1

Q = CΔT



Система оценивания

1. За расчетΔH0обр.(N2H4) - 2 балла

2. За уравнение реакции 1 - 2 балла

3. За расчет теплового эффекта реакции - 2 балла

3. За расчет температуры - 2 балла

**Всего 8 баллов**