# ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

# Задача 9-1 (автор Жиров А.И.)

1. «Соляные спирты» - летучие вещества, образующиеся в реакциях солей (чаще всего при нагревании). Из приведенного списка:

NH<sub>3</sub> – при действии щелочей на соли аммония.

$$2KOH + (NH_4)_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$$

HCl – при взаимодействии хлоридов с серной кислотой при нагревании.

$$NaCl_{(\kappa)} + H_2SO_{4(\kappa OHII)} \stackrel{t^o}{=} HCl\uparrow + NaHSO_4$$

HNO<sub>3</sub> – при взаимодействии нитратов с серной кислотой при нагревании.

$$NaNO_3 + H_2SO_{4(KOHIL)} \stackrel{t^o}{=} HNO_3 + NaHSO_4$$

 $H_2SO_4$  – термическое разложение гидросульфатов щелочных металлов.

$$2\text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 (\text{H}_2\text{SO}_4)$$

2. Аммиак в водном растворе дает щелочную среду (слабое основание):

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Водный раствор аммиака будет окрашивать индикатор в зеленый цвет.

Растворы HCl, HNO<sub>3</sub>,  $H_2SO_4$  (сильных кислот) будут окрашивать индикатор в красный цвет.

3. Раствор, со средой близкой к нейтральной, можно получить, насыщая раствор аммиака углекислым газом (соль слабой кислоты и слабого основания):

$$NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4HCO_3$$

Полученный раствор не будет заметно изменять окраску индикатора.

4. Средние (по составу) соли: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> образованы сильным основанием и сильной кислотой, и их растворы будут нейтральными.

Средние (по составу) соли:  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  образованы сильными кислотами, но слабым основанием, будут иметь слабокислую среду, поэтому окраска индикатора может измениться.

 $Na_2CO_3$  – средняя (по составу) соль образована сильным основанием, но слабой кислотой. Водный раствор карбоната натрия будет иметь заметно щелочную среду:

$$CO_3^{2-} + H_2O \Longrightarrow HCO_3^{-} + OH^{-}$$

Окраска индикатора будет зеленой. И при взаимодействии с кислотой будет происходить выделение газа («вспенивание» по Ломоносову):

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Поэтому эту соль можно отнести к щелочным.

NaHCO<sub>3</sub> – соль слабой кислоты и ее водный раствор будет слабощелочным. Это обусловлено превалирующим процессом:

$$HCO_3^- + H_2O \Longrightarrow H_2CO_3 + OH^-$$

Как и карбонат, при взаимодействии с кислотой, из гидрокарбоната будет выделяться углекислый газ:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$$

К кислым (по составу) солям относятся NaHSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, образованные сильными кислотами, среда водных растворов будет кислой.

5. Образование средней соли из кислой и щелочной может быть проиллюстрировано на примерах взаимодействия гидросульфата натрия с карбонатом (гидрокарбонатом) натрия:

$$2NaHSO_4 + Na_2CO_3 = 2Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

$$NaHSO_4 + NaHCO_3 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

#### Система оценивания

1.	4 формулы 4*0.5б. и 4 реакции по 1 б	6 б.
<i>2</i> .	щелочные 1 б. и кислые 1 б. «спирты»	2 б.
	2 реакции по 1 б	
4.	средние $6*0.5=3$ б.+1 (пояснение), кислые $2*0.5$ б.= $1+1$ (пояснение), щелочные	
	2*0.5 б.=1+1 (пояснение)	8 б.
<i>5</i> .	2 реакции по 1 б	
	* '	

# Задача 9-2 (автор Жиров А.И.)

1. Купоросы – кристаллогидраты сульфатов двухвалентных металлов (чаще всего переходных, ряда Fe-Zn). Большинство купоросов – гептагидраты (семиводные), пентагидрат у медного купороса. Твердый остаток прокаливания купоросов (земли) - оксиды соответствующих металлов. Бледно-зеленый купорос, дающий темно-бурый оксид соответствует гептагидрату сульфата железа (II) –  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Бесцветный сульфат, образующий желтоватый оксид - гептагидрат сульфата цинка –  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Синий купорос  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  при разложении образует черный оксид меди (II).

Термическое разложение купоросов:

$$2FeSO_4 \cdot 7H_2O = Fe_2O_3 + SO_2\uparrow + 14H_2O\uparrow + SO_3\uparrow$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuO + 5H_2O\uparrow + SO_3\uparrow$$

$$ZnSO_4 \cdot 7H_2O = ZnO + 7H_2O\uparrow + SO_3\uparrow$$

Возможно написание реакций с разложением  $SO_3$  на  $SO_2$  и  $O_2$ , которое протекает при температуре выше  $400^{\circ}\mathrm{C}$ .

Расчет:

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 1 моль – 278,0 г

 $Fe_2O_3$  0,5 моль – 79,8 г

Потеря массы:  $\frac{278,0-79,8}{278,0} \cdot 100 = 71,3\%$ 

 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 

1 моль – 249,7 г

CuO

1 моль – 79,5 г

Потеря массы:  $\frac{249,7-79,5}{249,7} \cdot 100 = 68,1\%$ 

ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

1 моль – 287,6 г

ZnO

1 моль – 81,4 г

Потеря массы: 
$$\frac{287,6-81,4}{287,6} \cdot 100 = 71,7\%$$

2. При охлаждении паров воды и серного ангидрида образуется раствор серной кислоты - «купоросная водка» (оксид серы (IV) практически не будет растворяться в растворе серной кислоты). Тогда состав купоросной водки из железного купороса: 13 моль  $H_2O$  и 1 моль  $H_2SO_4$ , массовая доля серной кислоты в образующимся растворе 98:  $(13\cdot18+98)=0295$  (29,5%). В случае медного купороса - 4 моль воды и 1 моль серной кислоты  $98:(4\cdot18+98)=0,576$  (57,6%). А для цинкового купороса (6 моль воды и 1 моль серной кислоты)  $98:(6\cdot18+98)=0,476$  (47,6%).

3.

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

4. Сумма масс продуктов разложения (по данным Ломоносова) 36 + 12 + 48 = 96 (золотников), т.е. 1 фунт. Тогда можно считать, что «густой спирт» - оксид серы (VI).

Содержание, %	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Результаты Ломоно-
содержиние, 70			211504 /1120	сова
«земли»	28,7	31,9	28,3	37,5
«густого спирта»	14,4	32,0	27,8	12,5
воды	45,3	36,0	43,8	50

Наиболее согласующиеся результаты выделены в таблице.

5. «Кипение» - выделение газа (CO<sub>2</sub>). При добавлении разбавленной серной кислоты к раствору карбоната калия (избыток) при тщательном перемешивании образуется гидрокарбонат (без выделения газа):

$$2K_2CO_3 + H_2SO_4 = 2KHCO_3 + K_2SO_4$$

Обратный порядок смешивания или избыток серной кислоты приводит к выделению  ${\rm CO}_2$  :

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

#### Система оценивания

1.	Формула и расчет для 3 веществ по 1 б., 3 реакции по 2 б	9 б.
	расчет для 3 соединений по 1 б	
	1 реакция по 1 б	
	3 расчета по 1 б	
	2 реакции по 2 б	
	1 ,	

# Задача 9-3 (автор Серяков С.А.)

Поскольку при горении, хлорировании и взаимодействии с углеродом простого вещества А получаются соединения стехиометрии  $XY_2$ , то можно предположить, что хлорид имеет состав  $ACl_2$  (степень окисления A+2), оксид  $A_2O$  (степень окисления A+1) или  $AO_2$  (степень окисления A+4) и соединение с углеродом  $A_2C$  или  $AC_2$ . Учитывая, что производные А жидкие и газообразные, можно сделать вывод о том, что A – неметалл, а указание на способ получения позволяет предположить, что A – сера. (Возможен еще вариант селена, но оксид  $SeO_2$  – твердое вещество). Тогда соответствующие соединения:  $SCl_2$ ,  $SO_2$ ,  $CS_2$ , что согласуется с указанными в условии агрегатными состояниями.

Тогда A– S, 
$$I$$
 –  $SCl_2$ ,  $III$  –  $SO_2$ ,  $IV$  –  $CS_2$  и

можно записать несколько реакций из данной схемы:

- 1)  $S + O_2 \rightarrow SO_2$
- 2)  $S + Cl_2 \rightarrow SCl_2$
- 3)  $2S + C \rightarrow CS_2$
- 4)  $SO_2 + PCl_5 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3$

Б – это  $SOCl_2$ .

Обратный переход от  $SOCl_2$  к  $SO_2$  может быть осуществлен посредством гидролиза, т.е.  $II-H_2O$ . Это предположение позволяет написать оставшиеся реакции с участием этого вещества.

- 5)  $2SCl_2 + 2H_2O \rightarrow S + SO_2 + 4HCl$
- 6)  $SOCl_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2HCl$
- 7)  $CS_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2S + CO_2$  (соединение VI)
- 8)  $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2$

Теперь можно расшифровать последнее соединение - ещё один оксид серы со стехиометрией  $A_2O$ , VII— $S_2O$  и соответствующие ему реакции:

9) 
$$SO_2 + 3S \rightarrow 2S_2O$$

## $10) 2S_2O \rightarrow 3S + SO_2$

#### Система оценивания

<i>1</i> .	Соединения: А – 2 б., Б, I-VII по 8*1 б	10 б.
2.	10 реакций – по 1 б	10 б.
	Bcea	го 20 б.

### Задача 9-4 (автор Панин Р.В.)

1. Использование аналогов вещества Б в качественном анализе (и их плохая растворимость) позволяет предположить, что эти соединения — галогениды серебра. Подтвердим догадку расчетом и определим составы соединений. Общая формула соединений  $A - \Gamma$ :  $X_m Y_n$ . Тогда,  $(X/Y)_A$ :  $(X/Y)_B$ :  $(X/Y)_B$ :  $(X/Y)_F = 8,08/91,92$ : 14,96/85,04: 26,03/73,97: 34,54/65,46 = 0,0886: 0,1759: 0,3519: 0,5277 = 1:2:4:6, т.е. количество атомов X возрастает от A к  $\Gamma$ . Если A = XY, то M(X)/(M(Y)+M(X)) = 0,0808, откуда M(Y) = 11,36M(X). Учитывая, что при составе 1:6 X = F, M(Y) = 215,8 - подходящих условию вариантов нет. Если E = XY, то E = XY

$$A - Ag_2F$$

B - AgF

 $B - AgF_2$ 

 $\Gamma - AgF_3$ 

2.  $Ag_2F$  диспропорционирует в водном растворе, образуя раствор AgF и металлическое серебро:

$$Ag_2F = AgF + Ag \downarrow$$

AgF хорошо растворим в воде, диссоциирует на ионы  $AgF \leftrightarrow Ag^+ + F^-$ 

Растворение AgF<sub>2</sub> и AgF<sub>3</sub> приводит к окислению кислорода воды:

$$4AgF_2 + 2H_2O = 4AgF + 4HF + O_2 \uparrow$$

$$2AgF_3 + 2H_2O = 2AgF + 4HF + O_2 \uparrow$$

При нагревании Ag<sub>2</sub>F диспропорционирует на AgF и металлическое серебро:

$$Ag_2F = AgF + Ag$$

 $AgF_3$  при нагревании распадается на  $AgF_2$  и фтор (разложение протекает через стадию образования промежуточного соединения  $Ag[AgF_4] - Ag_3F_8$ ):

$$2AgF_3 = 2AgF_2 + F_2$$

3. Устойчивый в водных растворах AgF можно получить обменными реакциями. Учитывая высокую растворимость соединения, необходимо в получаемом растворе не иметь посторонних ионов, а для подавления гидролитических процессов (особенно при нагревании) лучше использовать небольшой избыток плавиковой кислоты. Такой раствор можно получить при растворении карбоната серебра (или оксида серебра) в плавиковой кислоте с последующим упариванием раствора:

$$Ag_2CO_3 + 2HF = 2AgF + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Наиболее логичным путем синтеза  $Ag_2F$  может быть сопропорционирование AgF с мелкодисперсным порошком металлического серебра (реакция обратная по отношению к термическому разложению фторида):

$$AgF + Ag = Ag_2F$$

(Синтез проводится при 90-115 °C – в условиях термической устойчивости продукта).

Получение  $AgF_2$  можно осуществить прямым фторированием серебра (мелкодисперсного) или AgF при нагревании (наиболее термически устойчивая форма фторидов серебра):

$$Ag + F_2 = AgF_2$$

AgF<sub>3</sub> был впервые получен в 90-х годах прошлого века Н. Бартлетом по реакции:

$$K[AgF_4] + BF_3 = KBF_4 + AgF_3$$

Синтез можно проводить при низкотемпературном фторировании AgF фторирующими агентами, позволяющими стабилизировать промежуточный анионный комплекс  $[AgF_4]^T$ . Такими реагентами могут быть  $XeF_2$ ,  $O_2F_2$ :

$$AgF + 2XeF_2 = (XeF)[AgF_4] + Xe$$

$$(XeF)[AgF_4] = AgF_3 + XeF_2$$

$$2AgF + 3O_2F_2 = 2(O_2)[AgF_4] + O_2$$

$$2(O_2)[AgF_4] = 2AgF_3 + F_2 + 2O_2$$

4. AgCl, AgBr, AgI

$$AgHal + 2 NH_3*H_2O$$
 (конц.) =  $[Ag(NH_3)_2]Hal + 2H_2O$  (Hal = Cl, Br)

$$AgHal + 2Na_2S_2O_3$$
 (конц.) =  $Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaHal$  (Hal = Cl, Br, I)

$$AgHal + 2KCN$$
 (конц.) =  $K[Ag(CN)_2] + KHal$  (Hal = Cl, Br, I)

#### Система оценивания

1.	Соединения по 1 б.	4 б.
2.	Отношение к воде 4 реакции по 1 б	
	Термическое разложение: 2 реакции по 2 б	
	Синтез 4 реакции (с условиями) по 1 б	
	Аналоги –1 б., 3 реакции по 1 б	

## Задача 9-5 (автор Еремин В.В.)

1. Преимущественно протекает следующая реакция:

$$2C_3H_6N_6O_6 = 6N_2 + 6H_2O + 3C + 3CO_2$$
.

Кроме того, продукты могут содержать некоторое количество CO и NO<sub>2</sub>.

2. 
$$C + 2H_2SO_{4(KOHII)} = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O.$$
  
 $C + 4HNO_{3(KOHII)} = CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O.$ 

3. Молярный объём алмаза: 
$$V_{\rm m} = \frac{M}{\rho} = \frac{12}{3,52}$$
 3,41 см<sup>3</sup>/моль.

Объём, приходящийся на 275 атомов:  $V = V_{\rm m} \, \frac{N}{N_{\rm A}} \quad \text{3-,} \, 41 \cdot \frac{275}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,56 \cdot 10^{-21} \, \, \text{см}^3 = 1,56 \, \, \text{нм}^3 \cdot$ 

Радиус частицы: 
$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 0,719$$
 нм.

Диаметр наноалмаза: d = 2.0,719 = 1,44 нм.

4. Теплота образования графита равна 0, поэтому 393,5 кДж/моль – это теплота образования CO<sub>2</sub>. Применим закон Гесса к уравнениям сгорания алмаза и наноалмаза до CO<sub>2</sub>.

$$Q_{\text{сгор}}(\text{алм}) = Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{алм}) = 393,5 - (-1,8) = 395,3 \text{ кДж/моль}.$$

$$Q_{\text{сгор}}(\text{наноалм}) = Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{наноалм}) = 393,5 - 4,0 = 389,5 \text{ кДж/моль.}$$

5. Найдём объём и площадь поверхности наноалмаза диаметром 5 нм, то есть радиусом 2,5 нм:

$$V = \frac{4}{3}\pi \cdot 2,5^3 = 65,4 \text{ HM}^3,$$

$$S = 4\pi \cdot 2.5^2 = 78.5 \text{ HM}^2$$
.

1 грамм наноалмазов имеет объём: 1/3,52 = 0,284 см<sup>3</sup> =  $2,84\cdot10^{20}$  нм<sup>3</sup> и содержит  $2,84\cdot10^{20}$  /  $65,4 = 4,34\cdot10^{18}$  частиц. Общая поверхность этих частиц:

$$S = 4.34 \cdot 10^{18} \cdot 78.5$$
  $3.41 \pm 0^{20}$  HM<sup>2</sup>/ $\Gamma = 341$  M<sup>2</sup>/ $\Gamma$ .

#### Система оценивания

1	2 б.
2. по 2 балла за каждое уравнение	4 б.
3. 4 балла за правильный расчёт, 1 балл – за неправильный расчёт при наличии ра-	
зумной идеи	4 б.
4. no 2 балла за каждый расчёт	
5. 6 баллов – за правильный расчёт, из них – по 1 баллу за объём и поверхность на-	
ночастицы, 2 балла – за расчёт числа наночастиц в грамме	6 б.
Всего	

# ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

# Задача 10-1 (автор Медведев Ю.Н.)

1. Купоросное масло H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Постоянная растительная щелочь КОН (*постоянная* – т.к. не изменяется более при нагревании, *растительная* – т.к. получали из поташа, добываемого в свою очередь из золы растений). Пересыщенная виннокупоросная соль KHSO<sub>4</sub> (*винно*- – от винного камня – гидротартрата калия, кальцинацией которого также получали поташ, из которого готовили потом КОН).

КОН и  $H_2SO_4$  могут реагировать как с образованием средней соли, так и кислой соли. По данным Ловица, на 4 части КОН идёт 7 частей  $H_2SO_4$ , что точно отвечает соотношению реагентов в уравнении реакции

$$KOH + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + H_2O.$$
  
 $56/98 = 4/7$ 

Пересыщенная соль – значит полученная из избытка серной кислоты.

Вероятно, Ловиц наблюдал переход гидросульфата калия при нагревании в пиросульфат:

$$2KHSO_4 \xrightarrow{\ell^{\rho}} K_2S_2O_7 + H_2O$$

По расчетам Ловица, из 64 драхм KHSO $_4$  получилось 4 драхмы  $H_2O$ , в то время как современный расчет по уравнению реакции даёт 4,2 драхмы, что практически совпадает с данными XVIII века.

- 2. Растительная щелочная соль поташ  $K_2CO_3$ , получаемый из золы растений. Винный уксус раствор уксусной кислоты  $CH_3COOH$ . Листовая виннокаменная соль продукт взаимодействия поташа и уксусной кислоты не может быть ничем иным, кроме ацетата калия  $CH_3COOK$ .
  - 3. Уравнение реакции:

$$CH_3COOK + KHSO_4 \rightarrow CH_3COOH + K_2SO_4$$

По уравнению реакции на 98 г CH<sub>3</sub>COOK требуется 136 г KHSO<sub>4</sub>, или на 6 гран требуется 8,3 грана. В рецепте Т. Ловица указано «8 гран», что близко к нашим данным. Небольшое занижение результата может быть связано с наличием воды в исходном ацетате калия.

4. Уравнение реакции:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH + Na_2SO_4$$

По уравнению реакции на 27 унций ацетата натрия должно идти 16,2 унции серной кислоты. Примем, что кислота в избытке и проведем расчет по количеству ацетата на-

трия. По уравнению реакции из 27 унций ацетата натрия при количественном выходе должно получиться 19,8 унций 100%-ной уксусной кислоты. Т.Ловиц получил уксус крепостью 32 неких градуса из 54 возможных. Если предположить, что 54 градуса по Ловицу отвечают 100%-ной уксусной кислоте, то 32 градуса отвечают уксусной кислоте с массовой долей  $32/54\cdot100\% = 59,3\%$ . Следовательно, должно теоретически получиться 19,8/0,593 = 33,4 унции 59,3%-ной уксусной кислоты (крепостью 32 градуса по Ловицу). Практический выход составил 13/33,4 = 39%.

Впрочем, возможен и другой ответ. Ацетат натрия кристаллизуется из водного раствора с 3 моль воды. Т.Ловиц говорит о сухой соли, но не говорит, безводная она или кристаллогидрат. Если расчет вести исходя из состава CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O, то масса чистой уксусной кислоты составит 12 унций (данное значение ближе к приведенной в тексте величине 13 унций), или 20,2 унций разбавленной, что отвечает выходу 64% (что более вероятно).

#### Система оценивания

1.	3 соединения –по 1 б	3 <i>б</i>
	2 реакции – по 2 б	
2.	3 соединения по 1 б	
	уравнение реакции 2 б., масса 2 б	
	уравнение реакции 2 балла, теор. выход 4 б	
	ypusiterine peartiqua 2 commis, meopr control r commission	

## Задача 10-2 (автор Нехорошев Е.Е.)

1. Цель регенерирования X очевидна — оно является редким и дорогим элементом, как сказал профессор. Выделение металла в реакции с солью Мора свидетельствует о легкости восстановления элемента до металлического состояния. Подходящий элемент — золото.

Попробуем рассчитать точный состав осадка  $\mathbf{Y}$ . Желтый осадок соли золота содержит тетрахлороаурат(III) анион — именно он имеет характерную желтую окраску.  $M(Y) = \frac{197 \cdot 100\%}{41,7\%} = 472 = 197 + 35,5 \cdot 4 + 133$ . Таким образом,  $\mathbf{C}$  как соединение золота представляет собой тетрахлороаурат (III) цезия.

## Зашифрованные соединения:

Предполагаемые (с участием золота)

X - Au;

 $A - HAuCl_4$ 

B - CsCl

Y - CsAuCl<sub>4</sub>

2. Резкое расхождение предполагаемых и получившихся продуктов восстановления можно объяснить тем, что вместо дорогих соединений золота используются дешевые «суррогаты», похожие на соединения, используемые при демонстрации. По цветовой гамме (желтый осадок, зеленый раствор после восстановления) можно предположить, что «подделка» – соединения хрома +6 и +3.

«Фальшивый» С представляет собой хромат. Белый мелкодисперсный осадок – сульфат бария (C).  $M(BaSO_4)/M(BaCrO_4)=0.921$ . Таким образом, лаборанту вместо CsAuCl<sub>4</sub> попался хромат бария.

Зашифрованные соединения<sup>1</sup>:

Реальные (с хромом)

 $A - K_2CrO_4$ 

 $\mathbf{B} - \text{BaCl}_2$ 

 $Y - BaCrO_4$ 

 $C - BaSO_4$ 

## 3. Уравнения реакций:

$$\text{HAuCl}_4 + \text{CsCl} = \text{HCl} + \text{CsAuCl}_4 \downarrow$$
,  
 $2\text{CsAuCl}_4 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Au} \downarrow + 6\text{HCl} + 2\text{CsCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  
 $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{BaCrO}_4 \downarrow + 2\text{KCl}$ ;  
 $2\text{BaCrO}_4 + 6\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{BaSO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ ;

# Система оценивания

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Набор соединений, данный выше, не единственный. Принимаются также и другие соединения, удовлетворяющие всем условиям задачи (например, нитрат бария вместо хлорида)

#### Задача 10-3 (авторы Емельянов В.А., Пушкаревский Н.А.)

- 1. Например, забавно, что хлор (как может подумать, глядя на надпись, человек, далекий от химии) вообще хранится в банке, да еще и в шкафчике, а не под тягой, да и выглядит как бесцветное кристаллическое вещество). По правилам техники безопасности на каждой склянке с реактивами обязательно должна быть надпись, соответствующая содержимому склянки. В случае с описанной банкой это правило, очевидно, было нарушено.
- 2. Раствор нитрата серебра качественный реактив на галогенид-ионы. Если бы соль в банке была простым хлоридом (а это первое, что приходит в голову), он бы увидел образование белого творожистого осадка хлорида серебра. Взяв избыток нитрата серебра, можно определить количество хлорид-ионов в пробе раствора по массе осадка. Зная массу исходной соли в этой пробе, нетрудно рассчитать молярную массу катиона и установить полный состав соли.
- 3. Раз хлорид-ионов в пробе не оказалось, видимо хлор, входящий в состав соли, имеет положительную степень окисления. Добавляя ко второй пробе соляную кислоту, Коля рассчитывал провести реакцию сопропорционирования, в которой будет выделяться газообразный хлор, который он собирался определить по запаху, но потерпел неудачу:

$$ClO_n^- + 2nH^+ + (2n-1)Cl^- = nH_2O + nCl_2\uparrow$$
.

- 4. Добавив щелочь, Коля наконец-то увидел хоть какое-то проявление свойств неизвестной соли. Таня подумала, что выпал осадок гидроксида металла, входящего в ее состав. То, что при этом выделился газ с резким запахом, вызывающий посинение лакмусовой бумажки (аммиак), подсказало ребятам, что в состав соли входил катион аммония. Поэтому Таня и решила, что соль двойная (в ее состав вроде как входит 2 катиона).
- 5. Поскольку в составе исходной соли был водород (в катионе аммония) и хлор, наиболее ожидаемым продуктом при термическом разложении является хлороводород. Однако экспериментаторы наблюдали образование едкого зеленоватого газа хлора. Значит, водород соединился с другим элементом, образовав более устойчивое соединение, чем HCl. Этот факт в сочетании с капельками бесцветной жидкости прямо указывает на то, что эта жидкость вода, а в состав соли входил кислород. А то, что после термического разложения соли на дне пробирки ничего не осталось, говорит о том, что катионы металлов в состав соединения не входят, поэтому-то соль все же была не двойная. В таком случае в реакции с калиевой щелочью мог образоваться только осадок малорастворимой соли калия с исходным анионом (ClO<sub>n</sub>). Итак, ион, который точно входит в состав осадка, катион калия.

6. В пробе раствора содержалось ровно 0,1 г исходной соли состава  $NH_4ClO_n$ , а в реакции со щелочью получилось 0,118 г соли  $KClO_n$ . Не составляет труда записать уравнение: 0,1/(18+35,5+16n)=0,118/(39+35,5+16n), откуда  $n=3,95\approx 4$ . Таким образом, искомая соль –  $NH_4ClO_4$  – перхлорат аммония. Уравнения реакций:

$$NH_4ClO_4 + KOH = KClO_4 \downarrow + NH_3 \uparrow + H_2O;$$

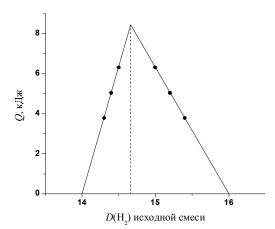
$$2NH_4ClO_4 \xrightarrow{t^O} 2N_2 + 4H_2O + Cl_2 + 2O_2.$$

#### Система оценивания

1.	2 варианта ответа по 1 б. + требование техники безопасности – 1 б	3 б.
2.	$AgNO_3$ – реагент на хлорид ионы – $1$ б., количественное осаждение и определение	
	катиона – 1 б	2 б.
<i>3</i> .	реакция сопропорционирования 1 б., определение степени оксисления – 1 б	2 б.
4.	2(свойство) + 1(обоснование двойной соли)	3 б.
5.	$\Phi$ ормула газа и жидкости по 1 баллу. Доказательство, что не двойная соль — $1$ б.	
	Формула катиона – 1 б	4 б.
6.	Расчет – 2 б., формула и название 2 – no 1 б., реакции 2 no 1 б	6 б.
		Всего 20 б.

## Задача 10-4 (автор Жиров А.И.)

1. Построим график зависимости количества выделившейся теплоты от плотности исходной смеси.



Согласно графику, плотность исходной смеси при стехиометрическом соотношении реагентов равна приблизительно 14,7 (точное значение 14,67).

Экстраполяция прямых на нулевое количество выделившейся теплоты даёт значения для плотностей исходных реагентов 14 и 16 (что соответствует молярным массам 28 и 32 г/моль). Молярная масса 32 г/моль может соответствовать  $O_2$ , а молярная масса 28 г/моль –  $N_2$ , CO и  $C_2H_4$ .

Азот не может взаимодействовать с кислородом с выделением теплоты. Выбор между СО и  $C_2H_4$  делаем на основании стехиометрии. Для двух возможных экзотермических реакций:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$$

молярное соотношение компонентов составляет 2:1 и 1:3 соответственно.

Рассчитаем состав реакционной смеси при стехиометрическом соотношении реагентов:

$$28x + 32 \cdot (1 - x) = 2 \cdot 14,7,$$

откуда x = 0,65, что соответствует первой реакции. Следовательно, в состав смеси входили CO и O<sub>2</sub>.

2. Уравнение реакции:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$
.

3. Для расчёта теплового эффекта реакции можно использовать данные любого из шести экспериментов. Например, рассчитаем состав исходной смеси для эксперимента №4:

$$28x + 32 \cdot (1 - x) = 2 \cdot 15$$
,

откуда x = 0,50 (что соответствует избытку кислорода, при котором прореагирует 0,50 л СО и 0,25 л  $O_2$ ). Объём (при н. у.) исходной газовой смеси, в котором содержится 2 моль СО, будет равен

$$2 \cdot 22,4/0,5 = 89,6 (\pi).$$

Тогда тепловой эффект реакции будет равен  $6.32 \cdot 89.6 = 566$  (кДж).

Аналогичный результат дают расчеты на основе других экспериментов.

4. Реакции получения О<sub>2</sub> и СО (возможные примеры):

2KMnO<sub>4</sub> 
$$\xrightarrow{t^{\circ}}$$
 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> + MnO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>,  
HCOOH  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{KOHII})}$  H<sub>2</sub>O + CO.

#### Система оценивания

1.	2 б. – за построение графика, 2 б. – за правильную экстраполяцию, 2 б. – за опре-	
	деление возможных участников реакции, 2 б. – за выбор на основании стехио-	
	метрии	8 б.
2.	2 б. за уравнение	
	6 б. за правильный расчёт	
	по 2 б. за каждое уравнение	
	71	

## Задача 10-5 (автор Трушков И.В.)

1. Рассчитаем молекулярную формулу бромалканов. Общая формула  $C_nH_{2n+2-x}Br_x$ . Содержание брома в бромалканах равно 80x/(80x + 14n + 2 - x) = 0,741, где n и x – целые числа. Отсюда получаем 21,461x = 10,374n + 1,482. Отсюда  $2n \approx x$ . (К такому же выводу приходим при использовании точных молекулярных масс элементов.) Поскольку при обработке этой смеси щелочью, образуются газообразные соединения, можно сделать вы-

вод, что это – углеводороды, содержащие не более 4 атомов углерода (при  $30^{\circ}$ С эти вещества являются газообразными). Так как  $C_2H_5Br$  не имеет изомеров, единственно возможное решение этого уравнения: n=4, x=2. Более того, только для этих чисел наблюдается хорошая точность решения. Итак, молекулярная формула исходных бромалканов:  $C_4H_8Br_2$ .

- 2-3. При обработке  $C_4H_8Br_2$  основанием образуются углеводороды состава  $C_4H_6$ . Один из них при пропускании через избыток нагретого аммиачного раствора оксида серебра образует осадок. Это может быть только терминальный алкин ( $C_2H_5C\equiv CH$ ). Осадок **Б** таким образом  $C_2H_5C\equiv CAg$ . В состав смеси **A** могут входить также бугадиен-1,3 и диметилацетилен. (Образование алленов при дегидрогалогенировании происходит только в том случае, если невозможно образование более стабильных ацетиленов или еще более стабильных диенов. Это не относится к данному случаю). Таким образом, исходные дибромбутаны имели неразветвленный углеродный скелет. Возможные изомеры 1,1-дибромбутан, 1,2-дибромбутан, 1,3-дибромбутан, 1,4-дибромбутан, 2,2-дибромбутан и 2,3-дибромбутан. Исходная смесь могла содержать до 6 изомерных соединений.
- 4. Поскольку молярная масса **Б**  $M_{\rm B}$  = 161, то 32,2 г осадка **Б** составляют 0,2 моль. Далее,  $M(C_4H_6)$  = 54. Следовательно, 24,3 г жидкости составляют 0,45 моль, которые и были помещены в автоклав. После добавления этилена общее количество вещества в автоклаве стало равным  $n = pV/RT = 503,6 \times 3/8,31 \times 303 = 0,6$ . Таким образом, добавлено 0,15 моль этилена. После окончания реакции количество газа стало равным  $360 \times 3/8,31 \times 433 = 0,3$ , т.е. уменьшилось ровно вдвое. При этом образовалось только два вещества. Одно из них, очевидно, продукт реакции Дильса-Альдера 1,3-бутадиена с этиленом циклогексен (**B**). Второй может образоваться либо в результате димеризации бутадиена, либо в результате реакции Дильса-Альдера между 1,3-бутадиеном и диметилацетиленом.

Очевидно, при обработке **В** подкисленным раствором перманганата калия углекислый газ не выделяется. Таким образом, структура  $\Gamma$  определяется условием выделения (невыделения)  $CO_2$  при действии  $KMnO_4$ . Если  $CO_2$  выделяется, соединение  $\Gamma$  описывается структурой  $\Gamma_1$ , а если не выделяется,  $-\Gamma_2$ . Рассмотрим оба случая.

А) СО<sub>2</sub> выделяется. Продукты **В** и **Г** – циклогексен и 4-винилциклогексен (**Г**<sub>1</sub>). Это означает, что 0,15 моль этилена прореагировало с 0,15 моль 1,3-бутадиена. Оставшиеся 0.3 моль С<sub>4</sub>Н<sub>6</sub>, присутствовашие в автоклаве, – 1,3-бутадиен. Таким образом, смесь **А** содержала 0,2 моль бутина-1 и 0,45 моль 1,3-бутадиена. Исходная смесь бромалканов могла содержать не более 0,2 моль 1,1-дибромбутана, либо не более 0,2 моль 1,2-дибромбутана (источники бутина-1). В то же время, эта смесь не должна содержать 2,2-дибромбутана, поскольку дегалогенирование этого соединения должно привести к бутину-2. Исходная смесь может содержать не более 0,45 моль 1,3-дибромбутана или 1,4-дибромбутана. Однако она не должна содержать 2,3-дибромбутана, дегалогенирование которого может привести к бутину-2. Вывод: при этом условии в исходной смеси могло быть не более 4-х дибромбутанов, причем суммарное содержание 1,1-дибромбутана и 1,2-дибромбутана (а значит, и содержание каждого из них) могло варьироваться от 0 до 0,2 моль, а суммарное содержание 1,3-дибромбутана или 1,4-дибромбутана (равно как и содержание каждого из них) — от 0 до 0,45 моль.

CO<sub>2</sub> не Продукты 4,5выделяется. B И циклогексен диметилциклогексадиен-1,4 ( $\Gamma_2$ ). Это означает, что 0,15 моль этилена прореагировало с 0,15 моль 1,3-бутадиена. Оставшиеся 0,3 моль  $C_4H_6$  – это смесь 1:1 1,3-бутадиена и диметилацетилена. То есть смесь А содержала 0,2 моль бутина-1, 0,3 моль 1,3-бутадиена и 0,15 моль бутина-2. Исходная смесь бромалканов могла содержать не более 0,2 моль 1,1дибромбутана либо не более 0,2 моль 1,2-дибромбутана. Содержание 1,3-дибромбутана или 1,4-дибромбутана не может превышать 0,3 моль. Дегалогенирование 2,2дибромбутана может привести к образованию как бутина-1, так и бутина-2. Следовательно, его содержание может варьироваться от 0 до 0,35 моль. Аналогичная ситуация с содержанием 2,3-дибромбутана, который при дегалогенировании может дать как 1,3бутадиен, так и бутин-2. То есть, его содержание может варьироваться от 0 до 0,45 моль.

# Система оценивания

1.	Молекулярная формула $C_4H_8Br_2$	2 б.
	Количество изомеров в исходной смеси бромалканов	
3.	Формула <b>Б</b> : $C_2H_5C \equiv CAg$	2 б.
	Содержание изомерных дибромалканов в исходной смеси: 2 условия по 2 б. – 4 б.	
	Состав смеси А: 2 условия по 2 б. = 4 б Если состав только качественный –	
	по 1 б. Структура $B-2$ б. Структура $\Gamma$ : 2 условия по 2 б. $-4$ б	14 б.
		Всего 20 б.

# ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

# Задача 11-1 (автор Нехорошев Е.Е.)

1. Масса безводного ацетата кальция равна:  $m = \frac{2,91 \cdot (40 + 59 \cdot 2)}{(40 + 59 \cdot 2 + 2 \cdot 18)} = 2,37 \, \Gamma$ ,  $n(Ca(CH_3COO)_2) = 0,015$  моль. Так как очевидно, что происходит реакция обмена, то можно посчитать массу еще одного продукта (ацетата), выделяющегося совместно с **A**:  $m = 3,51 + 2,37 - 5.16 * 0.7907 = 1,8 \, \Gamma$ .  $M = \frac{1,8}{2 \cdot 0,015} = 60 \, \Gamma$ /моль, т.е. другой продукт – это

«ацетат водорода», уксусная кислота. Значит,  $\mathbf{X}$  – кислота. Тогда Mэ $(X) = \frac{3,51}{0,03} = 117$  г-

экв. Составим таблицу подбора для кислотного остатка  $H \ni O_n^{m-1}$ :

n(O)	1	2	3	4	5	6
M(Э)	100	84	68	52	36	20

Находим, что для всевозможных комбинаций нет элементов, способных проявлять соответствующие степени окисления. Другой логичный вариант – X является кислой солью, причем её катион переходит в осадок. Поскольку реакция, скорее всего, является реакцией обмена, то выпавший осадок A содержит катион кальция, введенный в раствор в виде ацетат, а, значит и X- кислая соль кальция. Из эквимолярности исходных реагентов следует, что X в реакции 0.15 моль, т.е.  $(40+m_{\text{аниона}})*0.015=3.51$  г, тогда  $m_{\text{аниона}}=194$  г, что соответствует 2\*97 г, значит анион  $HSO_4^-$  или  $H_2PO_4^-$ . Поскольку  $Ca(HSO_4)_2$  существует только в сернокислом растворе, то в данном случае (водный раствор) версия гидросульфата не подходит. X-  $Ca(H_2PO_4)_2$ .

В предположении безводной соли масса осадка равнялась бы  $4{,}08$  г, т.е.  $M(A) = 4{,}08*0{,}03=136$ , что соответствует гидрофосфату кальция.

## 2. Уравнение реакции:

 $Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OAc)_2 + 4H_2O = 2CaHPO_4*2H_2O↓ + 2AcOH$ . Данная в условии масса осадка 5,16 г соответствует дигидрату  $CaHPO_4*2H_2O$  (A).

3. При добавлении раствора нитрата серебра выпадает желтый осадок фосфата серебра.

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 3AgNO_3 + 3NH_3 = Ag_3PO_4 \downarrow + Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 2NH_4H_2PO_4$$

Поскольку в процессе реакции образуются кислоты, то аммиак необходим для нейтрализации кислот и создания слабощелочной среды.

4. При добавлении раствора карбоната натрия наблюдается выделение пузырьков газа (CO<sub>2</sub>) в соответствии с реакцией

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + 2Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$$

5. В обоих случаях наблюдается выпадение осадка.

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaHPO_4 * 2H_2O \downarrow$$

При избытке гидроксида кальция образуется основной фосфат

$$3Ca(H_2PO_4)_2 + 7Ca(OH)_2 = 2Ca_5(PO_4)_3(OH) \downarrow + 12H_2O$$

#### Система оценивания

1.	Уксусная кислота (продукт реакции)	2 б.
<i>2</i> .	Кислотный остаток гидросульфат и дигидрофосфат	4 б.
<i>3</i> .	Выбор дигидрофосфата	
4.	Уравнение реакции	2 б.
5.	Расчет формулы гидрата	2 б.
6.	Реакция с нитратом серебра –1 б., наблюдения – 1 б	2 б.
7.	Введение аммиака	1 б.
8.	Реакция с карбонатом натрия	2 б.
9.	Реакция с гидроксидом кальция – недостаток – 2 б., избыток – 2 б	4 б.
	*	Всего 20 б.

# Задача 11-2 (авторы Емельянов В.А., Пушкаревский Н.А.)

См.решение задачи 10-3.

## Задача 11-3 (автор Еремин В.В.)

- 1. При денатурации разрываются водородные связи, поэтому теплота поглощается:  $Q < 0, \Delta H > 0$ . Денатурация приводит к уменьшению упорядоченности системы, следовательно энтропия увеличивается:  $\Delta S > 0$ .
  - 2. Константа равновесия денатурации:  $K = \frac{[\mathbb{I}][\mathbb{I}']}{[\mathbb{I}]}$ . Если распалась половина мо-

лекул ДНК при первоначальной концентрации  $C_0$ , то [ДНК] = [Ц] = [Ц'] =  $C_0 / 2$ .

$$K = \frac{\frac{C_0}{2} \cdot \frac{C_0}{2}}{\frac{C_0}{2}} = \frac{C_0}{2}.$$

3. Из уравнения Аррениуса следует:

$$E_{\rm A} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 310 \cdot 311,5}{1,5} \ln 2 = 370000$$
 Дж/моль = 370 кДж/моль.

Это в несколько раз больше энергий активации обычных химических реакций.

- 4. В первой реакции сталкиваются две молекулы, она бимолекулярная, второй порядок. Вторая стадия мономолекулярная, первый порядок.
- 5. Эксперимент показал, что скорость реакции описывается уравнением второго порядка, поэтому лимитирующая стадия первая.

6. Если цепь состоит из одинаковых оснований, то вероятность её зацепления с комплементарной цепью (которая тоже состоит из одинаковых оснований) и «застёгивания молнии» намного выше, чем в случае, когда повторяющихся последовательностей нет. Поэтому константа скорости ренатурации будет намного больше для простых цепей, в которых существуют длинные повторяющиеся последовательности азотистых оснований.

#### Система оценивания

1.	по 2 б. за энтропию и энтальпию. Если дан правильный ответ без обоснования –	
	1 б. вместо 2	4 б.
2.	1 б. за выражение для константы равновесия, 2 б. – за её значение	3 б.
	$\frac{1}{1}$ штраф $0.5$ б за слишком большое число (> 5) значащих цифр в энергии активации .	
4.	по 1 б. за каждый порядок	2 б.
	за правильный ответ с объяснением. 1 б. – без объяснения	
	за правильный ответ с объяснением. 1 б. — без объяснения	
	<u>.</u>	Всего 20 баллов

## Задача 11-4 (автор Трушков И.В.)

1. Молекулярная формула исходного соединения: С<sub>8</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>3</sub>, формула соединения С - С<sub>10</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>3</sub>. Таким образом, на первых трех стадиях мы ввели в молекулу два атома углерода. Первая стадия – реакция алкилирования фенола аллилбромидом, содержащим три атома углерода. Хотя исходная молекула содержит два фенольных кислорода, алкилирование по обоим атомам маловероятно: непонятно, как затем избавиться сразу от 4 атомов углерода. Значит, прошло моноалкилирование. Теперь нужно определить, какая из фенольных групп вступает в реакцию. Фенольная группа, находящаяся в орто-положении к ацетильному заместителю, участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи, в то время как группа в пара-положении на такое взаимодействие неспособна. Это приводит к более низкой реакционной способности фенольной группы в орто-положении и большей стабильности продукта алкилирования по ОН-группе в пара-положении по сравнению с региоизомерным аддуктом. Вторая стадия  $(A \to B)$  – перегруппировка Кляйзена. Она также может привести к образованию двух изомерных продуктов, но «правильное» направление реакции однозначно определяется структурой конечного продукта (ланчеолатина В). Молекулярная формула  ${\bf B} - C_{11}H_{12}O_3$ . Значит, на этапе превращения  ${\bf B}$ в С мы должны удалить один атом углерода и 4 атома водорода. Для этого используется сразу два окислителя. OsO<sub>4</sub> осуществляет дигидроксилирование двойной связи C=C (присоединение к каждому атому углерода двойной связи группы ОН), а периодат калия тут же расщепляет образовавшийся диол. Это позволяет удалить атом углерода. Продукт такого двойного окисления имеет формулу  $C_{10}H_{10}O_4$ . Значит, на второй стадии превращения **В** в **С** происходит отщепление молекулы воды. При кислотном катализе более активная гидроксигруппа в *пара*-положении к ацетильному заместителю присоединяется к образованной карбонильной функции, после чего происходит кислотно-катализируемая дегидратация аддукта с образованием ароматической системы фурана.

При взаимодействии C с бензальдегидом в присутствии основания происходит альдольно-кротоновая конденсация между C и бензальдегидом с образованием D, имеющим формулу  $C_{17}H_{12}O_3$ . Молекулярная формула ланчеолатина B:  $C_{17}H_{10}O_3$ . Таким образом, реакция D с иодом – реакция окислительной циклизации:

ланчеолатин В

2. Первая стадия, по сути, описана в условии: сложный эфир превращают в систему, содержащую фрагмент аллилвинилового эфира (E). При нагревании протекает перегруппировка Кляйзена (эту разновидность общего процесса называют *перегруппировкой Айрленда-Кляйзена*), образуя триметилсилиловый эфир 3-метилциклопентадец-3-енкарбоновой кислоты, гидролиз которого дает кислоту F. Гидрирование двойной связи приводит к насыщенному циклу. Его вводили в реакцию Бородина-Хунсдиккера, превращая карбоксильную функцию в 3-метилциклопентадецилбромид (C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>Br) с отщеплением CO<sub>2</sub>. Взаимодействие бромида со щелочью дает спирт, который на последней стадии окисляли до целевого кетона.

Решение можно осуществить и «с конца»: последняя стадия — окисление спирта, т.е. **I** — спирт, соответствующий кетону в мусконе. Спирт **I** получают из бромида **H**, имеющего формулу  $C_{16}H_{31}Br$ . Это — реакция нуклеофильного замещения Br на OH, т.е. **H** имеет структуру, аналогичную структуре **I**, но вместо OH содержит атом брома. Исходное соединение содержало 17 атомов углерода, а **H** — только 16. Значит, на одной из стадий должно происходить декарбоксилирование (по условию, мы получаем силиловый эфир кислоты, а с имеющимися реагентами иного способа удалить атом углерода нет). Формулу **E** мы уже определили. Превращение **E** в **F** включает две стадии — перегруппировка Кляйзена и гидролиз силилового эфира кислоты. Декарбоксилирование на этой стадии невозможно: оно протекает только при нагревании карбоновой кислоты с сильной кислотой, а здесь на стадии гидролиза нагревание не указано. Гидрирование, очевидно, не может привести к удалению атома углерода. Значит, декарбоксилирование протекает при обработке **G** оксидом серебра и бромом. Это — известная реакция Бородина-Хунсдиккера. Отсюда мы делаем вывод о структуре **G**, а сравнивая ее со структурой **E**, определяем структуру **F**.

3. Для ответа на этот вопрос необходимо понять, как исходные соединения могут образовать фрагмент аллилвинилового эфира. Система С=С-С-О уже присутствует в исходном 2,6-диметилгепта-1,6-диен-3-оле. Надо образовать фрагмент С€-О . Кислота протонирует атом кислорода алкоксигруппы в ортоэфире. Катион отщепляет молекулу этилового спирта с образованием относительно стабильного бис(алкокси)алкильного катиона **X**. Он реагирует с 2,6-диметилгепта-1,6-диен-3-олом. В результате происходит об-

мен спиртовых групп в ортоэфире: спирт аллильного типа занимает место этанола. Образовавшийся смешанный ортоэфир  $\mathbf{Y}$  протонируется либо по атому кислорода системы О-С-С=С, либо по атому кислорода группы ОС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>. В первом случае происходит обратное отщепление 2,6-диметилгепта-1,6-диен-3-ола с образованием катиона  $\mathbf{X}$ . Во втором случае отщепляется вторая молекула этилового спирта, давая новый относительно стабильный катион  $\mathbf{Z}$ . Этот катион может стабилизироваться в результате отщепления протона, что ведет к желаемой системе аллилвинилового эфира в интермедиате  $\mathbf{W}$ . Теперь может протекать перегруппировка Кляйзена (в этом случае ее называют *перегруппировкой Джонсона-Кляйзена*) с образованием сложного эфира  $\mathbf{J}$ .

$$CH_{3}C(OC_{2}H_{5})_{3} \xrightarrow{H^{+}} \begin{bmatrix} CH_{3}C_{2}^{+}H_{5} & OH \\ OC_{2}H_{5} & OH \\ X & C_{2}H_{5}O & OC_{2}H_{5} \\ OC_{2}H_{5} & OC_{2}H_{5} & OC_{2}H_{5} \end{bmatrix}$$

#### Система оценивания

1.	Структуры соединений <b>А-D</b> – no 2 б	8 б.
	Структуры соединений <b>Е-I</b> – по 2 б	
•	Структура <b>J</b>	

#### Задача 11-5 (авторы Ильин М.А., Чубаров А.С.)

- 1. Пинен относится к классу терпенов. Промышленным источником пинена (как α-, так и β-) является сосновая смола («живица»), из которой обработкой перегретым водяным паром получают скипидар, основным компонентом которого является пинен.
- 2. Хлорсульфонилизоцианат вещество, крайне чувствительное к воде, поэтому все реакции с его участием проводят в абсолютно сухих растворителях. Реакция его с пиненом (как и со многими другими веществами) является сильно экзотермической, поэтому во избежание осмоления реакционной смеси смешение реагентов необходимо проводить при охлаждении. Уравнение реакции гидролиза хлорсульфонилизоцианата:

$$CISO_2NCO + 3 H_2O \rightarrow NH_4^+ + 2H^+ + Cl^- + SO_4^{2-} + CO_2 \uparrow$$

3-4. Молекулярная формула пинена  $C_{10}H_{16}$ . Формулы исходного пинена и соединения **Б** отличаются на фрагмент CHNO. Водород из этого фрагмента мог появиться в результате гидролиза **A** при действии водных растворов  $Na_2SO_3$  и NaOH, а группировка

NCO содержалась в хлорсульфонилизоцианате. В молекуле пинена содержится двойная связь. Значит, для него характерны реакции электрофильного присоединения. Молекула хлорсульфонилизоцианата содержит два электрофильных центра: атом серы и атом углерода. Поскольку соединение **Б**, образующееся при гидролизе **A**, не содержит атомов серы и хлора, можно сделать вывод, что в данном случае электрофилом выступает атом углерода.

$$\begin{array}{c} SO_2CI \\ N \\ O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} SO_2CI \\ N \\ O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O \\ O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O \\ O \\ O \end{array}$$

На следующей стадии соединение **Б** взаимодействует с раствором HCl в этиловом спирте при нагревании. Логично предположить, что при этом происходит кислотный гидролиз циклического амида NH-CO, а поскольку гидролиз проводили в присутствии этанола, образуется (после обработки раствором NaHCO<sub>3</sub>) сложный эфир **B**. Далее образовавшийся эфир **B** восстанавливают алюмогидридом лития до аминоспирта  $\Gamma$  ( $C_{11}H_{21}NO$ ). Полученный аминоспирт  $\Gamma$  взаимодействует с 3,5-динитросалициловым альдегидом – с образованием имина (основания Шиффа).

Двойная связь C=N в молекуле X сильно поляризована (и в этом схожа со связью C=O в карбонильных соединениях), что дает возможность протекать реакциям нуклеофильного присоединения. Дополнительный шестичленный цикл в структуре одного из таутомеров соединения X может возникнуть при внутримолекулярной атаке связи C=N атомом кислорода спиртовой группы, выступающим в роли нуклеофила.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

5. В молекуле X имеется три донорных атома: атом азота иминогруппы и атомы кислорода спиртовой и фенольной групп. Координационное число ванадия в обсуждаемом пероксокомлексе равно 6. Три позиции в октаэдрическом комплексе заняты атомами кислорода, не входящими в состав X. Три оставшиеся позиции занимают донорные атомы X, образуя при этом хелатные шестичленные циклы. То есть X, является трехдентатным лигандом.

$$O_2N \longrightarrow O$$

$$O_2N \longrightarrow O$$

$$O_2N \longrightarrow O$$

$$O_2N \longrightarrow O$$

#### Система оценивания

1.	Класс соединений – 1 б. Указание природного источника – 1 б	2 б.
2.	Объяснение использования сухого эфира $-1$ б. Объяснение необходимости охла-	
	ждения – 1 б. Уравнение реакции гидролиза – 2 б	4 б.
3.	Структурные формулы интермедиата $A$ , соединений $B$ , $B$ , $\Gamma - 2$ б. $\times 4$	8 б.
4.	Структурные формулы таутомеров $X-2$ б. $\times 2$	4 б.
	Дентатность лиганда $X'-1$ б. Структурная формула комплекса — $1$ б	