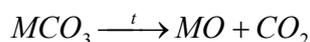


## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

## Задача 9-1 (автор А. И. Жиров)

1. При растворении родохрозита в кислоте выделяется газ, масса которого составляет  $100 + 25 - 115,4 = 9,6$  (г) или  $9,6 : 25 = 38,4$  % от взятой навески, что практически совпадает с потерей массы при прокаливании в инертной атмосфере (в азоте). Следовательно, и при взаимодействии с соляной кислотой и при термическом разложении образуется один и тот же газообразный продукт. Наиболее вероятно, что родохрозит это карбонат или основной карбонат. Карбонаты образованные трехзарядными катионами в природе гидролизуются, а однозарядными – растворимы. Для основного карбоната (или кристаллогидрата) при прокаливании и при действии кислоты потеря массы будет различна. Таким образом, **родохрозит** – это безводный **карбонат, образованный ионом двухзарядного металла**, –  $MCO_3$ . Тогда остаток термического разложения в азоте – оксид двухвалентного металла MO



$$\nu(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{M(CO_2)} = \frac{9,6}{44} = 0,218 \text{ моль}$$

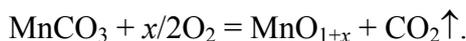
$$\nu(CO_2) = \nu(MCO_3) = 0,218 \text{ моль}$$

$$M(MCO_3) = \frac{m}{\nu} = \frac{25}{0,218} = 114,7 \text{ г/моль}$$

$$M(M) = M(MCO_3) - M(CO_3^{2-}) = 114,7 - 60 = 54,7 \text{ г/моль}$$

Такая молярная масса соответствует марганцу. В таком случае **родохрозит** –  $MnCO_3$ , а продукт термического разложения в азоте – **MnO**.

Разложение на воздухе приводит к образованию другого по составу оксида. Определим состав оксида, образующегося при термическом разложении родохрозита на воздухе.



Молярная масса  $MnO_{1+x}$  будет равна  $54,94 + 16 + 16x = 70,94 + 16x$ . Потеря массы при разложении на воздухе будет равна:  $44 - 16x$ . Тогда:

$$(44 - 16x) \quad - \quad 0,3365$$

$$(70,94 + 16x) \quad - \quad 0,6635$$

Откуда  $x = 0,33$ . Состав оксида –  $Mn_3O_4$  (природный минерал такого состава носит название гаусманнит, в честь Ф. Г. Гаусмана).

*Другое решение:*

По уравнению реакции

$$\nu(MnCO_3) = \nu(MnO_{1+x}) = \nu(CO_2) = \frac{25}{114,7} = 0,218 \text{ моль}$$

Исходная масса родохрозита  $m = 25$  г

Потеря массы за счет  $\text{CO}_2$  :  $m(\text{CO}_2) = 9,6z$  ,

Но за счет окисления добавилось  $m(\text{O}) = \nu \cdot 16x$

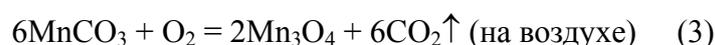
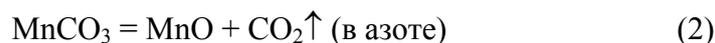
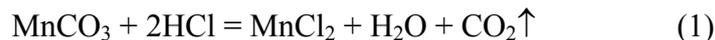
Тогда общая потеря массы при прокаливании на воздухе составит  $\Delta m = 9,6 - 0,218 \cdot 16x$

$$0,3365 = \frac{9,6 - 3,48x}{25}$$

$$1,19 = 3,48x$$

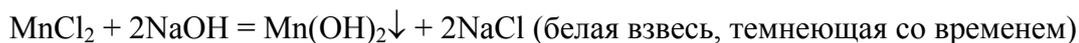
$$x = 0,34$$

## 2. Уравнения реакций:



3. Реагенты, дающие осадки с ионами  $\text{Mn}^{2+}$  (во многом сходными с поведением ионов  $\text{Mg}^{2+}$ ) :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (можно осаждают и хлорид ионы, которые присутствуют в растворе, ионами серебра или свинца).

Например:



Твёрдые соединения двухвалентного марганца в основном имеют или бледно-розовую или белую окраску.

4. Из приведённых результатов (см. п. 3) следует, что осаждают карбонат марганца в водном растворе лучше не карбонатом натрия (или калия), а гидрокарбонатом натрия или аммония. Карбонат-ион в растворе значительно гидролизован, поэтому в осадке могут присутствовать аморфные основная соль или гидроксид марганца (II). Уравнение реакции получения синтетического аналога родохрозита:



## Система оценивания

- |  |         |
|--|---------|
| 1. Определение потери массы в % при прокаливании в азоте | 1 балл  |
| Установление аниона                                      | 2 балла |
| Установление катиона марганца                            | 3 балла |
| Установление состава продукта прокалывания на воздухе    | 4 балла |

2. Уравнения реакций по 1 баллу	3x1	3 балла
3. Уравнения реакций по 1 баллу	5x1	5 баллов
Указание на бледно-розовую или белую окраску		1 балл
4. Способ получения синтетического родохрозита		1 балл
<b>Итого</b>		<b>20 баллов</b>

**Задача 9-2 (автор А. И. Жиров)**

1. В холодном растворе массовая доля растворенного нахколита пропорциональна навеске  $8/(100 + 8) = 0,074$  или 7,4 %. Следовательно, нахколит не является гидратом. При растворении в горячей воде происходит уменьшение массовой доли раствора до 4,77%, а значит, и массы растворенного вещества. Уменьшение массы может быть вызвано образованием осадка или газовой выделением. Осадки с раствором хлорида кальция дают карбонаты, гидрокарбонаты, сульфиты, гидросульфиты или соли серебра и свинца. В последнем случае, потеря массы была бы гораздо больше. Следовательно, в растворе содержится или гидрокарбонат или гидросульфит какого-то металла, а выделяющийся газ или  $\text{CO}_2$  или  $\text{SO}_2$ . При разложении гидрокарбонатов и гидросульфитов получают соответствующие карбонаты и сульфиты, которые, по условию задачи должны быть *растворимы*. Этому требованию отвечают соли щелочных металлов.

Представим формулу гидрокарбоната как  $\text{MHCO}_3$ .

Тогда при растворении в горячей воде идет реакция



Пусть масса выделившегося газа составила  $x$  г, тогда масса раствора  $m = 108 - x$  г. Масса растворенного вещества  $m(\text{M}_2\text{CO}_3) = m_{\text{(навески)}} - m(\text{CO}_2) - m(\text{H}_2\text{O})$  г.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18x}{44} = 0.409x$$

$$\omega = \frac{8 - x - 0.409x}{108 - x} = 0.0477$$

$$x = 2.09 \text{ г}$$

Тогда молярная масса гидрокарбоната составит

$$M(\text{MHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{2\nu(\text{CO}_2)} = \frac{8}{2 \cdot (2.09/44)} = 84.2 \text{ г/моль}.$$

Тогда атомная масса металла равна  $M(\text{M}) = 84,2 - 61 = 23,2$  г/моль, что вполне может соответствовать натриевой соли.

Проверим аналогичным образом гидросульфит:



Проведя аналогичные расчеты получим, что  $M(\text{MHSO}_3) = 110.3$  г/моль.

$M(\text{M}) = 110.3 - 81 = 29.3$  г/моль – такого металла нет

Таким образом, **нахколит** – гидрокарбонат натрия, **NaHCO<sub>3</sub>**. На наличие натрия в составе минерала также указывают и названия сопутствующих минералов: **термонатрит**, **трона**.

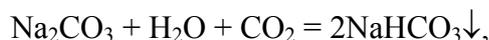
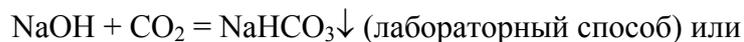
2. Уравнения реакций:



Проверить правильность полученного в п.1 вывода о составе **нахколита** можно рассчитав массу образовавшегося в реакциях 2 и 3 осадка.

$$m(\text{CaCO}_3) = M(\text{CaCO}_3) \cdot \nu(\text{CaCO}_3) = M(\text{CaCO}_3) \cdot 0.5\nu(\text{NaHCO}_3) = \frac{8 \cdot 100 \cdot 0.5}{84.2} = 4.75 \text{ г}$$

3. Реакции получения нахколита:



Из всех веществ в этой реакции (как исходных, так и продуктов) гидрокарбонат натрия в холодной воде обладает минимальной растворимостью.

4. **Трона – смешанный (кислый и средний) карбонат натрия: Na<sub>3</sub>H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O**

**Термонатрит – моногидрат карбоната натрия (высокотемпературная модификация соды) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Тенардит – безводный сульфат натрия (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).**

Конечно, **знать** состав этих минералов дано не всем, но логически размышляя, становится ясно, что если они сопутствуют нахкоlitу, то должны иметь в чем-то сходный состав. **Термонатрит** – говорит сам за себя: содержит **натрий** и получается при нагревании (термо): т. е. продукт термического разложения с минимальным количеством воды. Значит, скорее всего карбонат натрия. (Количество кристаллизационной воды не оценивается). Какие еще соединения могут получиться при нагревании гидрокарбоната? Продукт неполного разложения – смешанная соль (средний и кислый карбонат) – **трона**. (количество кристаллизационной воды и соотношение солей не оценивается). Труднее всего угадать состав тенардита.

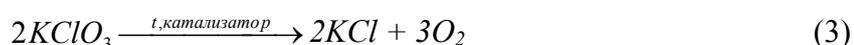
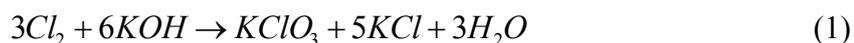
5. Нахколит назван по латинским буквам в формульном составе  $\text{NaHCO}_3$  и «лит» – литос (камень).

**Система оценивания:**

1. Качественный состав нахколита	5 баллов
Количественный состав	4 балла
2. Три уравнения реакции по 2 балла	3·2 = 6 баллов
3. Два уравнения по 1 баллу	2·1 = 2 балла
4. За указание, что во всех этих минералах будет содержаться натрий	1 балл
Формулы, без указания количества кристаллизационной воды (3)	1 балл
5. Расшифровка названия	1 балл
<b>Итого 20 баллов</b>	

**Задача 9-3 (автор С. А. Серяков)**

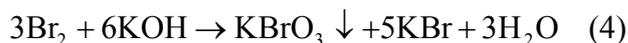
1. По условию речь идет об элементах главных подгрупп, неметаллах. С щелочами могут реагировать простые вещества, образованные элементами VA, VIA и VIIA подгрупп. По описанию свойств продуктов приведенная схема соответствует химическим превращениям галогенов. При взаимодействии простого вещества Э со щелочью образуется малорастворимая кислородсодержащая соль А. Соль А разлагается двумя путями: с катализатором и без. При каталитическом разложении А (реакция 3) образуется только один твердый не содержащий кислорода продукт В. Поскольку А кислородсодержащая соль, то второй продукт при каталитическом разложении вероятнее всего кислород. Значит, разложение без катализатора (реакция 2) идет по механизму диспропорционирования. В полной мере этой схеме отвечает только Э =  $\text{Cl}_2$ . Связано это с тем, что фтор не образует устойчивых кислородсодержащих кислот. Броматы не диспропорционируют, а разлагаются с выделением кислорода. При диспропорционировании иодата получают три продукта (см. п. 2б условия)



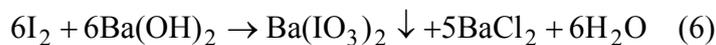
Соль А – малорастворимый в воде хлорат калия  $\text{KClO}_3$ , соль С – перхлорат калия  $\text{KClO}_4$ , соль В – хлорид калия  $\text{KCl}$ .

2. Соли С1 и С2 – пербромат и периодат. Э1 – бром (Br<sub>2</sub>), Э2 – иод (I<sub>2</sub>), Э3 – фтор (F<sub>2</sub>).

а. Получение пербромата



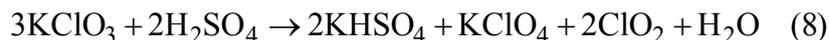
б) Получение ортопериодата



Можно за правильный ответ засчитывать образование метапериодата.

С1 – пербромат калия KBrO<sub>4</sub>, С2 – ортопериодат бария Ba<sub>5</sub>(IO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

3. Хлор (Э) представляет собой желто-зеленый газ, следовательно, продуктами второй реакции могут быть Cl<sub>2</sub>O или ClO<sub>2</sub>. Последний имеет неспаренный электрон, т. е. проявляет парамагнитные свойства, поэтому вещество D – ClO<sub>2</sub>. Взаимодействие соли А с серной кислотой иллюстрирует диспропорционирование по схеме.



4. Для осуществления реакции 1 подойдут гидроксиды щелочных металлов подгруппы калия, хлораты которых малорастворимы в воде: KOH, RbOH, CsOH.

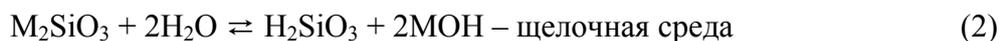
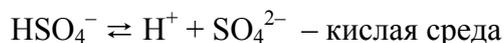
**Система оценивания:**

1. Вещества Э, А, В, С по 1 баллу	4x1	4 балла
Уравнения реакций 1–3 по 1 баллу	3x1	3 балла
Обоснование		1 балл
2. Вещества Э1, Э2 и Э3, соли С1 и С2 по 1 баллу	5x1 =	5 баллов
Метапериодат принимать за правильное решение		
Уравнения реакций 4–7 по 0.5 балла	4x0.5 =	2 балла
3. Вещество D		1 балл
Обоснование		1 балл
Уравнение реакции 8		1 балл
4. Два примера по 1 баллу	2x1=	2 балла

**Итого 20 баллов**

**Задача 9-4 (автор А. А. Дроздов)**

Среди солей, образованных элементами малых периодов, нерастворимые в кислотах осадки с ионами стронция дают только сульфат и силикат. На основании окрашивания лакмуса делаем вывод, что А – гидросульфат щелочного металла  $MHSO_4$ , а Б – его силикат  $M_2SiO_3$ :



М – литий, натрий или калий.

Элементом Х может быть либо кислород, либо металл М.

Расчеты и для силиката и для гидросульфата показывают, что Х не может быть кислородом:

Для  $MHSO_4$ :  $0.1917 = 4 \cdot 16 / (M + 97)$ , отсюда  $A_r(M) = 237$  – не подходит.

Для  $M_2SiO_3$ :  $0.3777 = 3 \cdot 16 / (2M + 76)$ , отсюда  $A_r(M) = 25.5$  – не подходит.

Значит, общий элемент – щелочной металл:

Для  $MHSO_4$ :  $0.1917 = M / (M + 97)$ , отсюда  $A_r(M) = 23$  – Na.

Для  $M_2SiO_3$ :  $0.3777 = 2M / (2M + 76)$ , отсюда  $A_r(M) = 23$  – Na.

Белые осадки, нерастворимые в кислотах – силикат и сульфат стронция:



При взаимодействии А и Б происходит реакция выпадение осадка Z:

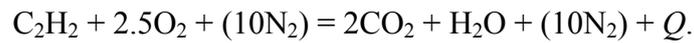
**Система оценивания:**

- |   |                 |
|---|-----------------|
| 1. Вывод о том, что А и Б – $MHSO_4$ и $M_2SiO_3$ | <b>4 балла</b>  |
| 2. Уравнения реакций 1 и 2                        | <b>2 балла</b>  |
| 3. Формулы веществ L, L' и Z                      | <b>6 баллов</b> |
| 4. Вывод о том, что Х – М – или Li или Na или K   | <b>1 балл</b>   |
| 5. Расчеты для вывода, что М – натрий             | <b>4 балла</b>  |
| 6. Уравнения реакций 3–5                          | <b>3 балла</b>  |

**ИТОГО 20 баллов**

**Задача 9-5 (автор С. И. Каргов)**

1. Уравнение реакции сгорания ацетилена с учётом того, что на 1 моль кислорода в воздухе приходится 4 моля азота:



$$Q = 2 \cdot 393.5 + 241.8 + 227.4 = 1256.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Полученная теплота расходуется на нагревание 2 моль  $\text{CO}_2$ , 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  и 10 моль  $\text{N}_2$ , общая теплоёмкость которых равна

$$C_p = 2C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{H}_2\text{O}) + 10C_p(\text{N}_2) = 2 \cdot 56 + 47 + 10 \cdot 34 = 499 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Тогда

$$Q = C_p \cdot \Delta T,$$

или

$$1256200 = 499 \cdot \Delta T,$$

откуда  $\Delta T = 2517 \text{ K}$ .

Температура пламени равна

$$T = 298 + 2517 = 2817 \text{ K}.$$

**2.** Уравнение реакции сгорания метана с учётом того, что на 1 моль кислорода в воздухе приходится 4 моля азота:



$$Q = 393.5 + 2 \cdot 241.8 - 74.6 = 802.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Полученная теплота расходуется на нагревание 1 моль  $\text{CO}_2$ , 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$  и 8 моль  $\text{N}_2$ , общая теплоёмкость которых равна

$$C_p = C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}) + 8C_p(\text{N}_2) = 56 + 2 \cdot 47 + 8 \cdot 34 = 422 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Тогда

$$Q = C_p \cdot \Delta T,$$

или

$$802500 = 422 \cdot \Delta T,$$

откуда  $\Delta T = 1902 \text{ K}$ .

Тогда температура пламени равна

$$T = 298 + 1902 = 2200 \text{ K}.$$

**3. а)** Скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов. Поскольку концентрация кислорода в чистом кислороде выше, чем в воздухе, то скорость реакции горения при замене воздуха на кислород увеличится.

**б)** Если для сжигания газов вместо воздуха использовать чистый кислород, то выделяющаяся в реакции теплота будет расходоваться только на нагревание  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (без  $\text{N}_2$ ). Поэтому общая теплоёмкость нагреваемых газов будет ниже, а температура пламени соответственно увеличится.

4. Реальная температура пламени будет меньше расчётной из-за потерь тепла и из-за протекания побочных реакций.

**Система оценивания:**

1. Уравнение реакции с коэффициентами (с  $N_2$  или без) – 1 балл, расчёт теплового эффекта реакции – 2 балла, расчёт общей теплоёмкости газов – 2 балла, расчёт температуры пламени – 2 балла, всего – **7 баллов**.

2. Уравнение реакции с коэффициентами (с  $N_2$  или без) – 1 балл, расчёт теплового эффекта реакции – 2 балла, расчёт общей теплоёмкости газов – 2 балла, расчёт температуры пламени – 2 балла, всего – **7 баллов**.

3. По 2 балла за каждый правильный ответ с обоснованием, по 0.5 балла – за правильный ответ без обоснования. Всего – **4 балла**.

4. По 1 баллу за каждый правильный ответ с обоснованием, 0.5 балла – за правильный ответ без обоснования. Всего – **2 балла**.

**Всего – 20 баллов.**

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

## Задача 10-1 (автор М. А. Ильин)

1. Соединения **A** и **B** образуются при взаимодействии простого вещества **M** с хлором, следовательно, **A** и **B** – бинарные хлориды ( $MCl_n$  и  $MCl_m$ , соответственно). Руководствуясь соотношением содержания **M** в этих хлоридах, определим металл.

$$\frac{A_r(\text{M})}{A_r(\text{M}) + 35,45 \cdot n} = 1,311 \cdot \frac{A_r(\text{M})}{A_r(\text{M}) + 35,45 \cdot m};$$

$$A_r(\text{M}) + 35,45 \cdot m = 1,311 \cdot A_r(\text{M}) + 46,47 \cdot n;$$

$$A_r(\text{M}) = 114,0 \cdot m - 149,4 \cdot n.$$

Перебирая различные целочисленные значения  $n$  и  $m$ , получаем единственный разумный вариант при  $n = 3$  и  $m = 5$ ,  $A_r(\text{M}) = 121,8$  а. е. м., что очень близко к атомной массе сурьмы.

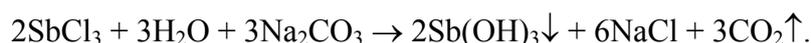
2. Итак, при хлорировании сурьмы в различных условиях может быть получен либо трихлорид сурьмы (**A**), либо пентахлорид сурьмы (**B**):



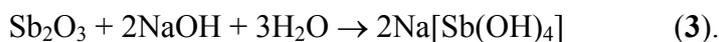
При взаимодействии хлорида сурьмы (III) с горячим водным раствором карбоната натрия, происходит полный гидролиз  $\text{SbCl}_3$  и образуется гидратированный оксид сурьмы (III) (**B**):



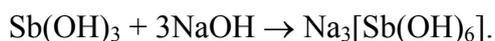
В качестве верного ответа можно также принять:



Свежеосажденный  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  проявляет амфотерные свойства и растворяется в избытке щелочей с образованием соответствующих гидроксостибатов(III) (**Г**):



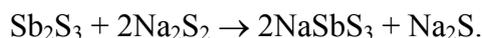
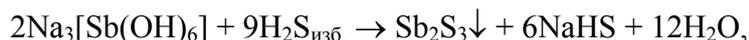
В качестве верного ответа можно также принять:



Пропускание избытка сероводорода через полученный раствор гидроксокомплексов приводит к выпадению оранжевого осадка сульфида сурьмы(III) (**Д**), который способен растворяться в избытке полисульфидов с образованием тиостибатов(V) (**Е**):



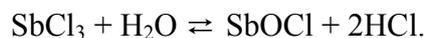
В качестве верного ответа можно также принять:



Обработка тетрагидростибата (V) натрия избытком раствора гидроксида натрия приводит к образованию гексагидростибата (V) натрия (**Ж**). Это же соединение может быть получено взаимодействием хлорида сурьмы (V) с избытком щелочи.

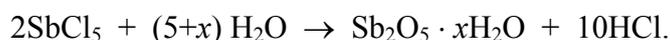


**3.** При растворении трихлорида сурьмы в воде протекает частичный гидролиз, в результате чего образуется белый осадок соединения **З**, состоящий из трех элементов. Этими элементами являются сурьма, хлор и, вероятно, кислород, т. е. состав осадка можно записать в виде **SbOCl**:



Равновесие в этой реакции может быть смещено влево **добавлением** концентрированной **соляной кислоты**. Именно так в лабораторной практике и поступают при приготовлении водного раствора трихлорида сурьмы.

**4.** Появление «дыма» объясняется полным гидролизом пентахлорида сурьмы парами воды, всегда присутствующими в воздухе:



#### Система оценивания:

1. Металл <b>М</b> (подтвержденный расчетом)	<b>1 балл</b>
2. Соединения <b>А – Ж</b> (формулы или названия)	<b>1 · 7 = 7 баллов</b>
Уравнения реакций <b>1 – 8</b> , приведенных на схеме	<b>1 · 8 = 8 баллов</b>
3. Состав оксохлорида <b>З</b>	<b>1 балл</b>
Уравнение реакции частичного гидролиза <b>А</b>	<b>1 балл</b>
Способ подавления гидролиза	<b>1 балл</b>
4. Уравнение полного гидролиза <b>SbCl<sub>5</sub></b>	<b>1 балл</b>
<b>Всего 20 баллов</b>	

#### Задача 10-2 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

**1.** Взаимодействие металла со щёлочью приводит к выделению водорода и образованию двух солей **X<sub>2</sub>** и **X<sub>3</sub>**. Данные соли в слабокислой среде (именно такую среду создаёт рас-

твор хлорида аммония) превращаются в гидроксид металла, который при нагревании переходит в оксид. Таким образом,  $X_4$  – оксид металла X.

Масса кислорода в навеске оксида равна  $18,36 - 9,72 = 8,64$  г.

Запишем формулу оксида X в общем виде  $XO_n$ . Тогда  $9,72 / M = 8,64 / 16,0n$ .

Методом перебора  $n = 1/2, 1, 3/2$ , и т. д. При  $n = 3/2$  находим  $M = 27$  а. е. м.

=> Элемент X – Al.

2. Таким образом, при взаимодействии алюминия (металла  $X_1$ ) со щёлочью образуются алюминаты. Общая формула этих солей ( $X_2$  и  $X_3$ ):  $xNa_2O \cdot NaAlO_2$  или  $Na_{2x+1}AlO_{x+2}$ .

Учитывая содержание Al в  $X_2$ ,

$$M(X_2) = 27,0 / 0,131 = 206 \text{ г/моль} = 23 \cdot (2x + 1) + 27 + 16 \cdot (x + 2) \Rightarrow x = 2.$$

Таким образом,  $X_2 = Na_5AlO_4$ .

Рассчитаем количество вещества водорода:

$$n(H_2) = (101,325 \cdot 13) / (8,31 \cdot 293,4) = 0,54 \text{ моль}$$

Найдём массу расплава:

$$m(\text{расплава}) = 9,72 + 60 - 0,54 \cdot 2 = 68,64 \text{ г}$$

$m(\text{изб NaOH}) = 60 - 2n(H_2) \cdot 40 = 16,8$  г, т. к. водород выделяется из щёлочи

$n(Al) = 9,72 / 27 = 0,36$  моль, значит солей  $X_2$  и  $X_3$  по 0,18 моль

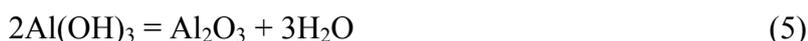
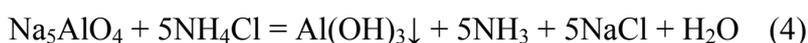
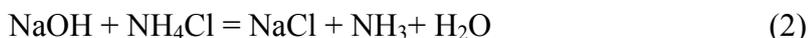
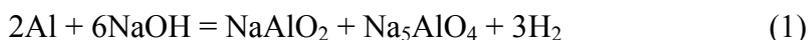
$$m(Na_5AlO_4) = 206 \cdot 0,18 = 37,08 \text{ г}$$

$$\text{откуда } m(X_3) = 68,64 - 16,8 - 37,08 = 14,76 \text{ г}$$

Таким образом, определяем молярную массу вещества  $X_3$ :

$$M(X_3) = 14,76 / 0,18 = 82 \text{ г/моль} \Rightarrow X_3 = NaAlO_2$$

3. Уравнения реакций:



4.  $X_2 = Na_5AlO_4$  – состоит из катионов натрия и изолированных тетраэдрических анионов  $AlO_4^{5-}$

$X_3 = NaAlO_2$  состоит из катионов натрия и тетраэдрических анионов  $[AlO_4]$ , соединенных всеми четырьмя общими вершинами в бесконечную трехмерную сетку (подобно структуре кристобалита).

**Система оценивания:**

1. Определение элемента X	<b>3 балла</b>
2. Определение простого вещества X <sub>1</sub>	<b>1 балл</b>
3. Определение соединений X <sub>2</sub> , X <sub>3</sub> и X <sub>4</sub> – по 3 балла, всего	<b>9 баллов</b>
4. Уравнения реакций по 1 баллу, всего	<b>5 баллов</b>
5. Строение X <sub>2</sub> и X <sub>3</sub> по 1 баллу, всего	<b>2 балла</b>
<b>Итого 20 баллов</b>	

**Задача 10-3 (автор В. В. Апяри)**

1. Примем концентрацию дигидрофосфат-ионов в буферной смеси за  $x$ , гидрофосфат-ионов – за  $y$ . Составим уравнения материального баланса (закон сохранения количества вещества) по натрию и по фосфору:

$$c_{\text{Na}} = x + 2y = 0,28$$

$$c_{\text{P}} = x + y = 0,16.$$

Решая эту систему уравнений, находим  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,04 \text{ M}$ ,  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,12 \text{ M}$ .

Поскольку pH раствора равен 7,68, то  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,68} = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ .

По этим данным вычислим константу кислотности дигидрофосфат-иона:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{2,1 \cdot 10^{-8} \cdot 0,12}{0,04} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

Концентрация соляной кислоты в растворе с pH = 1,7 равна:  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,7} = 0,02 \text{ M}$ .

При добавлении HCl происходит, во-первых, протонирование гидрофосфат-ионов и их частичный переход в дигидрофосфат-ионы, а во-вторых, – разбавление системы в 2 раза. Поэтому концентрации дигидро- и гидрофосфата в конечной смеси составят:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{0,04 + 0,02}{2} = 0,03 \text{ M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{0,12 - 0,02}{2} = 0,05 \text{ M}$$

Зная константу кислотности и концентрации ионов, рассчитаем pH:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 6,3 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,03}{0,05} = 3,78 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 7,42$$

Тогда изменение рН составит:  $\Delta pH = 7,68 - 7,42 = 0,26$ ; рН уменьшился на 0,26 единиц. Бактерии не погибнут, так как конечное значение рН (7,42) лежит в интервале 6 – 8, приемлемом для их жизнедеятельности.

2. Если бы бактерии были в воде (рН = 7), то после попадания HCl общая концентрация ионов водорода с учетом разбавления в 2 раза составила бы примерно 0,01 М. Тогда рН был бы равен 2, а изменение рН составило бы 5 единиц. Бактерии погибли бы, поскольку значение рН = 2 лежит вне интервала 6 – 8.
3. В буферных растворах существует равновесие  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ , а рН определяется выражением

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\left(K_a \frac{[HA]}{[A^-]}\right) = -\lg K_a - \lg \frac{[HA]}{[A^-]} = pK_a - \lg \frac{[HA]}{[A^-]}.$$

Если концентрации HA и  $A^-$  достаточно велики, то при добавлении некоторого количества сильной кислоты или основания логарифм соотношения этих концентраций меняется слабо, поэтому слабо изменяется и значение рН.

4. При разбавлении концентрации HA и  $A^-$  уменьшаются практически в одинаковое число раз, поэтому их соотношение практически не меняется, а значит постоянным остается и рН.
5.  $NaH_2PO_4 \rightarrow Na^+ + H_2PO_4^-$  (необратима)  
 $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$  (обратима)
6. Из формулы для расчета рН следует, что рН буферного раствора тем меньше, чем больше значение  $K_a$  кислоты, отвечающее соответствующей ступени диссоциации и чем больше соотношение концентраций кислоты и сопряженного ей основания. В задании приведены соли ортофосфорной (первая и вторая ступени диссоциации) и угольной кислот (вторая ступень диссоциации). Поскольку фосфорная кислота сильнее угольной, то буферы на основе солей фосфорной кислоты должны иметь более низкие значения рН. Поскольку константа диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени больше, чем по второй, наименьшее значение рН достигается в буфере, содержащем эквимолярную смесь фосфорной кислоты и дигидрофосфата. С ростом содержания последнего рН возрастает. Карбонатные буферные растворы имеют высокие значения рН, и максимальное значение будет в том буфере, где больше соотношение карбоната и гидрокарбоната. Таким образом, правильной является следующая последовательность:



$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (0,5 M)/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,5 M)

$\text{NaHCO}_3$  (0,1 M)/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1M)

$\text{NaHCO}_3$  (0,1 M)/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M).

7. Предположим, что объемы всех растворов 1 л. После смешения общее количество ионов водорода будет равно:  $0,1 \cdot 3 + 0,3 = 0,6$  моль, фосфора:  $0,1 + 0,2 = 0,3$  моль. Таким образом, на 1 атом фосфора приходится 2 иона водорода. Это соответствует соединению  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . В растворе будет присутствовать это соединение и хлорид натрия. Такой раствор не является буферным, поскольку отсутствует сопряженная пара кислота-основание.

### Система оценивания

1. 9 баллов

2. 1 балл

3. 3 балла

4. 2 балла

5. По 0,5 балла за каждое уравнение: всего 1 балл

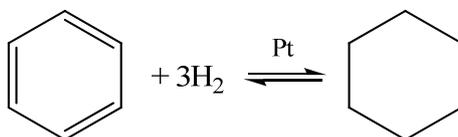
6. По 0,5 балла за каждую правильно упорядоченную (по возрастанию pH) пару соседних членов ряда буферных смесей: всего 2 балла

7. 2 балла

**Итого: 20 баллов**

### Задача 10-4 (автор В. В. Ерёмин)

1. Среди продуктов гидрирования бензола простейшей формуле  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  соответствует циклогексан:



2. При постоянном объеме и температуре парциальное давление пропорционально количеству вещества. Пусть количество прореагировавшего бензола соответствует  $x$  мм рт. ст., тогда после установления равновесия парциальные давления составят:  $p(\text{C}_6\text{H}_6) = 60 - x$ ,  $p(\text{H}_2) = 240 - 3x$ ,  $p(\text{C}_6\text{H}_{12}) = x$  мм рт. ст.:



было	60	240	
прореаг.	$x$	$3x$	$x$
стало	$60-x$	$240-3x$	$x$

Общее давление:

$$(60-x) + (240-3x) + x = 200,$$

откуда  $x = 33.3$ .

$$p(\text{C}_6\text{H}_6) = 26.7, p(\text{H}_2) = 140, p(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 33.3 \text{ мм рт. ст.}$$

а) Бензол в недостатке, выход реакции считаем по нему:  $\eta = 33.3 / 60 = 0.555 = 55.5\%$ .

б) Константа равновесия:

$$K_p = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_{12})}{p(\text{C}_6\text{H}_6)p(\text{H}_2)^3} = \frac{(33.3/750)}{(26.7/750)(140/750)^3} = 192.$$

**3.** При изменении начального состава смеси константа равновесия не изменится – поэтому она и называется константой. Реакция протекает с уменьшением числа молекул в газовой фазе, поэтому увеличение общего давления приведет к смещению равновесия в сторону продукта, то есть к увеличению выхода (точный численный расчёт даёт значение 78.1 % при начальных давлениях 120 и 480 мм рт. ст.).

**4.** Катализатор не влияет на константу равновесия и, следовательно, на равновесный выход реакции.

**5.** Пусть начальное давление циклогексана было равно  $p_0$ , а изменение его давления в результате реакции составило  $y$ :

$$\text{C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$$

было	$p_0$		
прореаг.	$y$	$y$	$3y$
стало	$p_0-y$	$y$	$3y$

Изменение давления за счет реакции:

$$\Delta p = (p_0 - y + y + 3y) - p_0 = 3y = 150.$$

$$p(\text{C}_6\text{H}_6) = y = 50 \text{ мм рт. ст.} = 1/15 \text{ бар,}$$

$$p(\text{H}_2) = 3y = 150 \text{ мм рт. ст.} = 0.2 \text{ бар}$$

Константа равновесия реакции дегидрирования обратна константе равновесия гидрирования:

$$K_p = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_6)p(\text{H}_2)^3}{p(\text{C}_6\text{H}_{12})} = \frac{1}{192}$$

Отсюда можно найти начальное давление циклогексана:

$$\frac{(1/15)(0.2)^3}{p_0 - (1/15)} = \frac{1}{192}$$

$$p_0 = 0.169 \text{ бар} = 127 \text{ мм рт. ст.}$$

### Система оценивания:

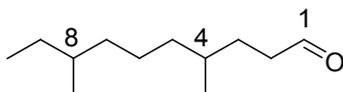
1. Формула циклогексана – 1 балл, уравнение с коэффициентами – 1 балл, всего – **2 балла**.
2. Расчёт давлений – 2 балла, выход – 1 балл, выражение для константы равновесия – 1 балл, расчёт константы – 2 балла, всего – **6 баллов**.
3. По 1 баллу за каждый правильный ответ с обоснованием, по 0.5 балла – за правильный ответ без обоснования. Всего – **2 балла**.
4. По 1 баллу за каждый правильный ответ с обоснованием, по 0.5 балла – за правильный ответ без обоснования. Всего – **2 балла**.
5. Правильный расчёт давлений водорода и бензола – 2 балла. Идея об использовании константы равновесия для расчёта начального давления – 1 балл, выражение для константы равновесия – 1 балл, правильное значение константы – 1 балл, расчёт начального давления циклогексана с помощью константы – 3 балла. Всего – **8 баллов**.

**Всего – 20 баллов.**

**Источник** – *J. Chem. Ed.*, 1962, V. 39, No. 2, p. 91–93.

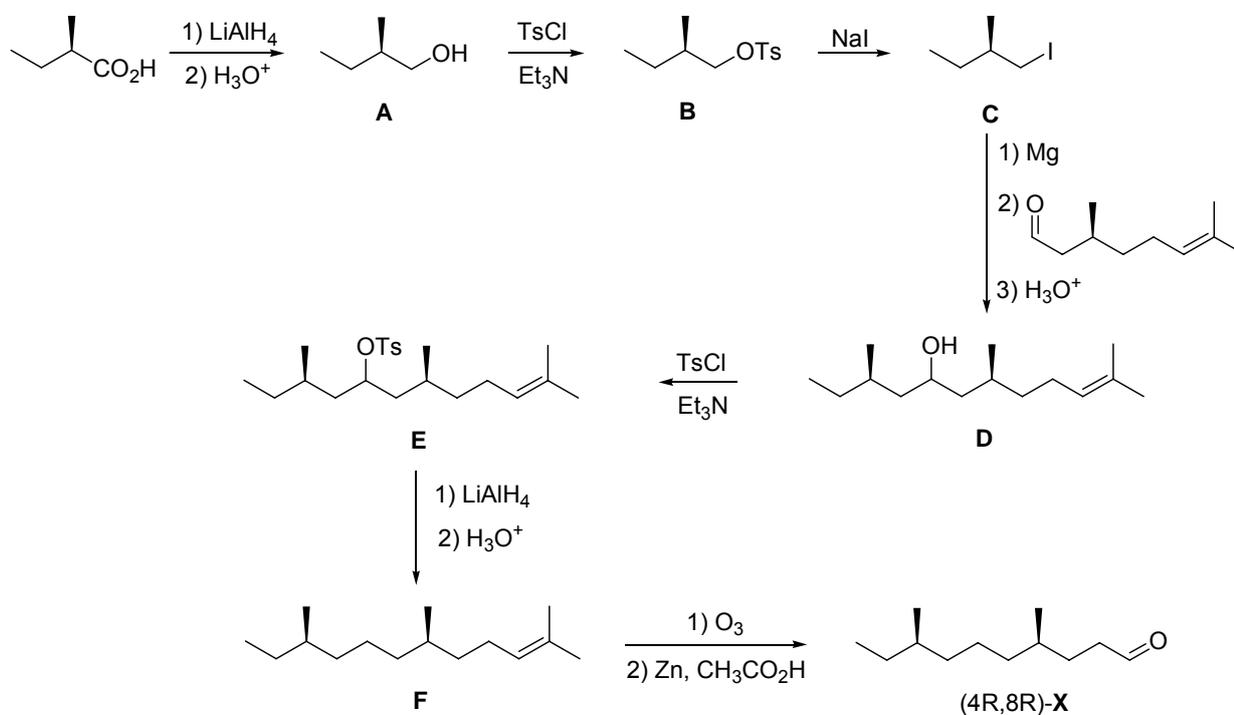
### Задача 10-5 (автор И. В. Трушков):

1.



2. Соединение имеет два стереоцентра и не имеет элементов симметрии. Следовательно, для него возможно  $2^2 = 4$  стереоизомера.
3. На первой стадии происходит восстановление кислоты алюмогидридом лития с образованием (после нейтрализации реакционной смеси) спирта, 2-метилбутанола (А). Обработка

последнего тозилхлоридом в присутствии основания дает соответствующий тозилат **B**. Эта стадия нужна для превращения плохой уходящей группы –ОН в хорошую уходящую группу –OTs. Последняя подвергается нуклеофильному замещению при действии NaI, в результате чего образуется 1-иодо-2-метилбутан (**C**). Взаимодействие алкилиодида с магнием приводит к образованию реактива Гриньяра, который атакует карбонильную группу цитронеллала с образованием (после нейтрализации реакционной смеси) вторичного спирта **D**. Этот спирт также превращают в тозилат, который реагирует с алюмогидридом лития по реакции нуклеофильного замещения, в которой нуклеофилом выступает гидрид-ион из LiAlH<sub>4</sub> с образованием соответствующего углеводорода, 2,6,10-триметилдодецена-2 (**F**). Озонолиз **F** с последующим восстановительным расщеплением озонида дает 4,8-диметилдеканаль. На приведенной ниже схеме показана последовательность этих реакций, приводящая к образованию (4*R*,8*R*)-диметилдеканала.



4. Из приведенной схемы видно, что для получения (4*R*,8*R*)-диметилдеканала требуется использовать (*R*)-2-метилбутановую кислоту и (*S*)-цитронеллаль, а для синтеза (4*R*,8*S*)-изомера – (*R*)-2-метилбутановую кислоту и (*R*)-цитронеллаль.

#### Система оценивания:

1. Формула 4,8-диметилдеканала – 2 балла.
2. Число стереоизомеров – 2 балла.
3. 6 структурных формул по 2 балла. Всего 12 баллов.

5. 2 ответа по абсолютной конфигурации реагентов для синтеза (4*R*,8*R*)-изомера и 2 ответа для синтеза (4*R*,8*S*)-изомера – по 1 баллу. Всего **4 балла**.

**Итого 20 баллов.**

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

## Задача 11-1 (автор М. А. Ильин)

См. решение задачи 10-1.

## Задача 11-2 (автор В. В. Апяри)

1. Кислотой в теории Бренстеда-Лоури называют соединение (частицу), отдающее (-ую) в протолитическом равновесии ион водорода (донор протонов).
2. Основанием в теории Бренстеда-Лоури называют соединение (частицу), принимающее (-ую) в протолитическом равновесии ион водорода (акцептор протонов).
3. Сопряженными кислотой и основанием называют частицы, образующиеся в процессе присоединения/отдачи одного иона водорода, соответственно.

4. Константа кислотности кислоты HA:  $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ ; константа основности основания

$$B: K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}.$$

5. Ионное произведение воды – это константа равновесия:  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ;

$$K_w = [H^+][OH^-].$$

6.  $K_a K_b = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H^+][OH^-] = K_w.$

7. pH – водородный показатель;  $pH = -\lg[H^+].$

8. Пусть  $c(HCl) = x$  М,  $c(H_2SO_4) = y$  М.

Вычислим константу кислотности серной кислоты по второй ступени:  $K_a = \frac{K_w}{K_b} = 0,012$

При pH 0,00 ( $[H^+] = 1$  М) диссоциация серной кислоты по второй ступени подавлена (это видно из выражения для константы кислотности

$$K_a = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \Rightarrow \frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{0,012}{1} = 0,012.$$

Таким образом, концентрация сульфат-ионов составляет 1,2 % от концентрации гидросульфат-ионов и влиянием сульфат-ионов можно пренебречь, поэтому уравнение электронейтральности (закон сохранения заряда) можно записать как:

$$[H^+] = [Cl^-] + [HSO_4^-] \text{ или } x + y = 1$$

При  $pH = 1,92$   $[H^+] = 0,012$  М. При этой кислотности диссоциацией гидросульфат-ионов пренебрегать нельзя, поэтому уравнение электронейтральности запишется как:

$$[H^+] = [Cl^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}], \text{ при этом учтем, что по уравнению материального баланса}$$

(закону сохранения количества вещества)  $[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = \frac{y}{100}$ , а также, что

$$\frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{0,012}{0,012} = 1. \text{ Следовательно } [SO_4^{2-}] = [HSO_4^-] = \frac{y}{200}.$$

Подставив эти выражения в уравнение электронейтральности, получим:

$$[H^+] = \frac{x}{100} + \frac{y}{200} + 2 \cdot \frac{y}{200}$$

$$0,012 = \frac{x}{100} + 1,5 \frac{y}{100}$$

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 1 \\ x + 1,5y = 1,2 \end{cases}$$

Решая ее, находим  $x = 0,6$ ,  $y = 0,4$ .

Таким образом:  $c(HCl) = 0,6$  М,  $c(H_2SO_4) = 0,4$  М.

После разбавления смеси в 100 раз концентрации будут 0,006 и 0,004 М соответственно, а если такой раствор разбавить еще в 100 раз, то они составят 0,00006 и 0,00004 М. Поскольку концентрация ионов водорода в таком растворе не будет превышать  $[H^+] < 0,00006 + 2 \cdot 0,00004 = 0,00014$  М (это значение соответствует полной диссоциации кислот), то соотно-

шение  $\frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{K_a}{[H^+]} > \frac{0,012}{0,00014} = 86$ . Это говорит о том, что концентрация сульфат-ионов

в 86 раз больше концентрации гидросульфат-ионов, поэтому последними можно пренебречь и считать, что серная кислота диссоциирована полностью. Тогда  $[H^+] = 0,00014$  М и  $pH = 3,85$ .

Если бы в растворе была только соляная кислота в концентрации 1 М, то после разбавления в 100 раз  $pH$  был бы равен 2,00, а после разбавления в 10000 раз – 4,00.

Ответ:  $c(HCl) = 0,6$  М,  $c(H_2SO_4) = 0,4$  М;  $pH = 3,85$ ;  $pH: 2,00, 4,00$ .

### Система оценивания

Вопросы 1 – 3 – по 1 баллу: всего 3 балла

Вопросы 4 – 7 – по 1,5 балла: всего 6 баллов

Задача (8): нахождение концентраций кислот – 6 баллов

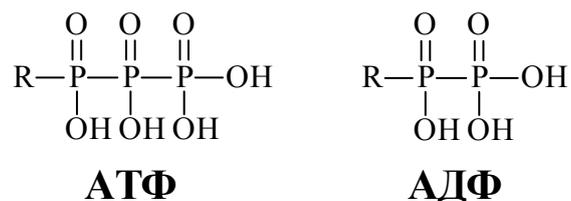
нахождение pH смеси, разбавленной в 10000 раз – 4 балла

нахождение pH растворов HCl после разбавления в 100 и 10000 раз – 1 балл

**Итого: 20 баллов**

### Задача 11-3 (автор В. В. Ерёмин)

1. В трифосфате – четыре кислых водорода, в дифосфате – три:



Все фосфатные группы (включая концевую –дигидрофосфатную) ионизованы. Уравнение гидролиза в ионном виде:



2. Работа, производимая кинезином:

$$W = F \cdot l = 5 \cdot 10^{-12} \text{ Н} \cdot 8 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Теоретически возможная работа за счёт гидролиза АТФ:

$$W_{\max} = -\Delta G = 53 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 8.8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Коэффициент полезного действия:

$$\eta = W / W_{\max} = 4 \cdot 10^{-20} / 8.8 \cdot 10^{-20} = 0.45 = \mathbf{45\%}.$$

3. Реакция связывания белка с трубкой приводит к образованию химических связей, поэтому сопровождается выделением теплоты. По принципу Ле Шателье, при нагревании равновесие экзотермической реакции смещается влево, константа связывания уменьшается.

4. Проведём расчёт равновесного состава. Для доли свободных и доли занятых сайтов имеем систему двух уравнений – одно следует из константы равновесия, второе выражает условие материального баланса:

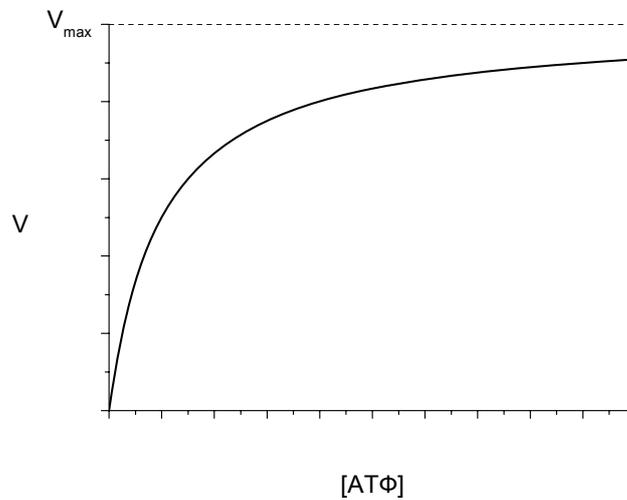
$$\begin{cases} \Theta_0 = \frac{K_d}{[\text{P}_{\text{своб}}]} = 8 \\ \Theta_0 + \Theta_{\text{связ}} = 1 \end{cases},$$

откуда  $\Theta_{\text{связ}} = 1/9$ .

5. Скорость движения пропорциональна скорости гидролиза АТФ, поэтому зависимость скорости мотора от концентрации АТФ имеет вид:

$$V = \frac{V_{\max} [\text{АТФ}]}{K_M + [\text{АТФ}]}$$

График этой зависимости:



Максимальная скорость равна:

$$V_{\max} = V \left( 1 + \frac{K_M}{[\text{АТФ}]} \right) = 400 \cdot \left( 1 + \frac{6}{4} \right) = \mathbf{1000 \text{ нм/с.}}$$

Решим уравнение:  $V / V_{\max} = 0.99$ :

$$\frac{V}{V_{\max}} = \frac{[\text{АТФ}]}{K_M + [\text{АТФ}]} = 0.99,$$

откуда  $[\text{АТФ}] = 99 K_M = \mathbf{594 \text{ мкМ.}}$

**6.** При перемещении молекулы кинезина на 8 нм гидролизуется одна молекула АТФ. При максимальной скорости за одну секунду перемещение составит 1000 нм, и гидролизу подвергнется  $1000/8 = \mathbf{125 \text{ молекул АТФ.}}$

**Система оценивания:**

1. Уравнение в ионном виде – **2 балла**, без зарядов – 1 балл.
2. Расчёт работы кинезина – 1 балл, расчёт максимальной работы на один шаг – 1 балл, расчёт КПД – 1 балл. **Всего – 3 балла.**
3. Ответ с обоснованием – **2 балла**, ответ без обоснования – 0 баллов.
4. Составление системы уравнений – 2 балла, по 1 баллу за каждое уравнение. Решение системы – 1 балл. **Всего 3 балла.**
5. Формула для зависимости скорости от  $[\text{АТФ}]$  – 1 балл, график – 3 балла, расчёт максимальной скорости – 2 балла, расчёт концентрации АТФ – 2 балла. **Всего – 8 баллов.**

6. Всего – 2 балла.

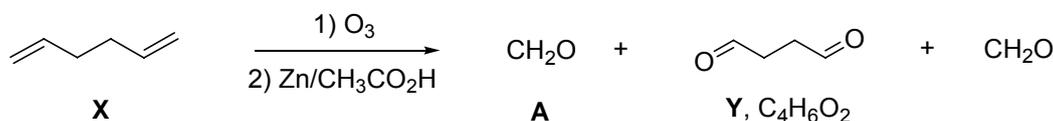
Всего – 20 баллов

Задача 11-4 (автор С. Г. Бахтин):

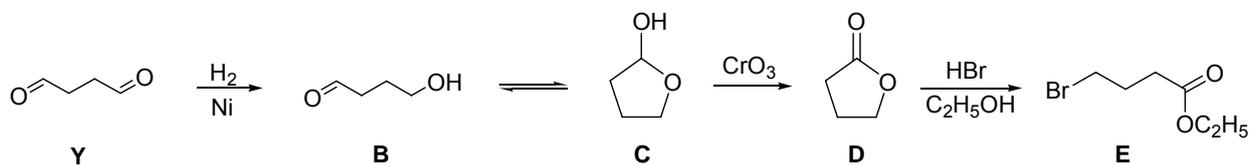
1.  $v(C_xH_y) = 1,12/22,4 = 0,05$  моль;  $v(H_2O) = 4,5/18 = 0,25$  моль. При сгорании одного моля  $C_xH_y$  образуется  $y/2$  моль воды.  $y/2 = 0,25/0,05 = 5$ ;  $y = 10$ .



Из соотношения давлений  $(1 + (2x + 5)/2) : x = 1.583$ . Отсюда  $x = 6$ . Углеводород **X** имеет молекулярную формулу  $C_6H_{10}$ , а при восстановительном озонировании образует соединение **Y** с формулой  $C_4H_6O_2$  и соединение **A** в соотношении 1 : 2. Это может быть только в том случае, когда **A** – формальдегид. Следовательно, **X** содержит две связи  $C=CH_2$ . Единственным неразветвленным углеводородом, удовлетворяющим условию, является гексадиен-1,5.

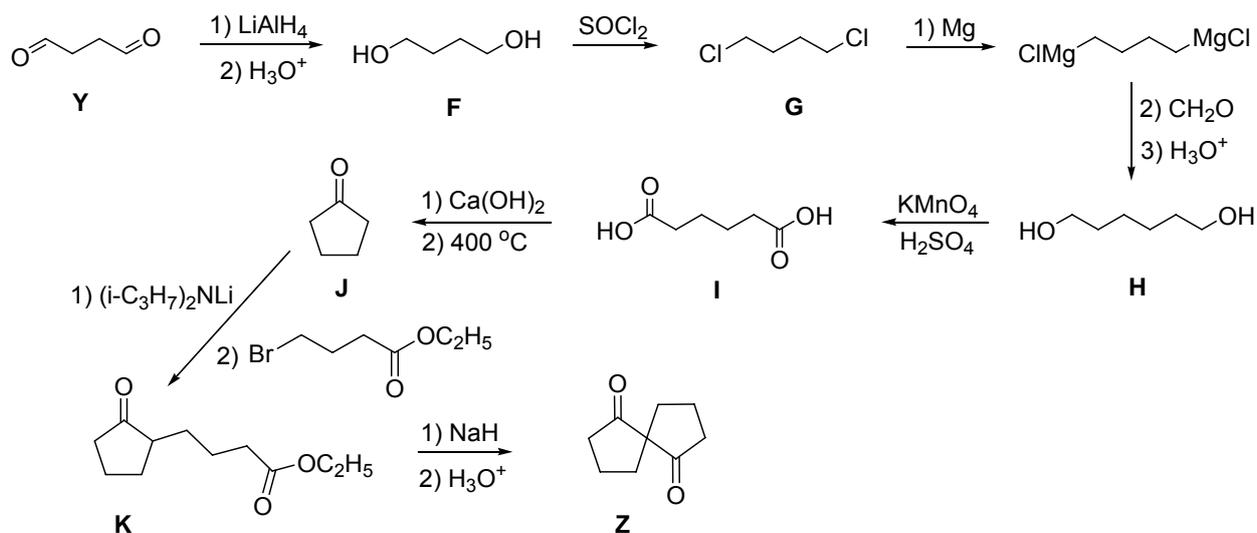


2. Восстановление **Y** водородом над никелем приводит к образованию вещества **B**, для которого имеется таутомерная форма **C**. Поскольку для 1,4-бутандиола таутомеров не существует, восстановлению подверглась лишь одна группа  $C=O$ . Значит, **B** – 4-гидроксипентаналь. Для него можно написать две таутомерные формы: енольную (бут-1-ен-1,4-диол) и циклическую (тетрагидрофуран-2-ол; классический пример кольчато-цепной таутомерии – сахара).  $CrO_3$  – классический окислитель спиртов. Но окисление енольной формы даст только бутандиаль, т.е. соединение **A**. Следовательно, **C** – циклический таутомер **B**, окисление которого дает лактон **D**. Это согласуется и с последующей реакцией: взаимодействие лактона со спиртом при кислотном катализе приводит к переэтерификации с образованием этилового эфира 4-гидроксимасляной кислоты, гидроксигруппа которого при взаимодействии с  $HBr$  замещается на бром. При этом образуется соединение с молекулярной формулой  $C_6H_{11}BrO_2$ .



Восстановление **Y** алюмогидридом лития дает соединение **F**, отличное от **B**. Это может быть только бутан-1,4-диол, обработка которого тионилхлоридом ведет, очевидно, к 1,4-дихлорбутану ( $C_4H_6Cl_2$ ). Расчет содержания углерода в **G** подтверждает этот вывод. Обработка **G** магнием ведет к образованию реактива Гриньяра, который реагирует с формальдегидом с образованием (после подкисления реакционной смеси) гексан-1,6-диола **H**. Окисление последнего подкисленным раствором перманганата калия дает адипиновую кислоту **I**.

Поскольку соединение **K** содержит 11 атомов углерода, а образуется из **E**, содержащего 6 атомов углерода, и **J**, можно сделать вывод, что **J** содержит только 5 атомов C. Это соединение образуется из адипиновой кислоты при обработке гидроксидом кальция и нагревании получено кальциевой соли по реакции кетонизации с отщеплением  $\text{CO}_2$ . Следовательно, **J** – циклопентанон. При добавлении к нему основания происходит депротонирование с образованием енолят-иона и алкилирование соединением **E** (см. формулу **K**). Соединение **Z** содержит 9 атомов углерода и имеет при этом элемент симметрии (всего 5 типов атомов углерода). Единственный вариант – образование спиро[4,4]нонан-1,6-диона через депротонирование  $\alpha$ -положения кетона и атаки енолят-иона на карбонильную группу.

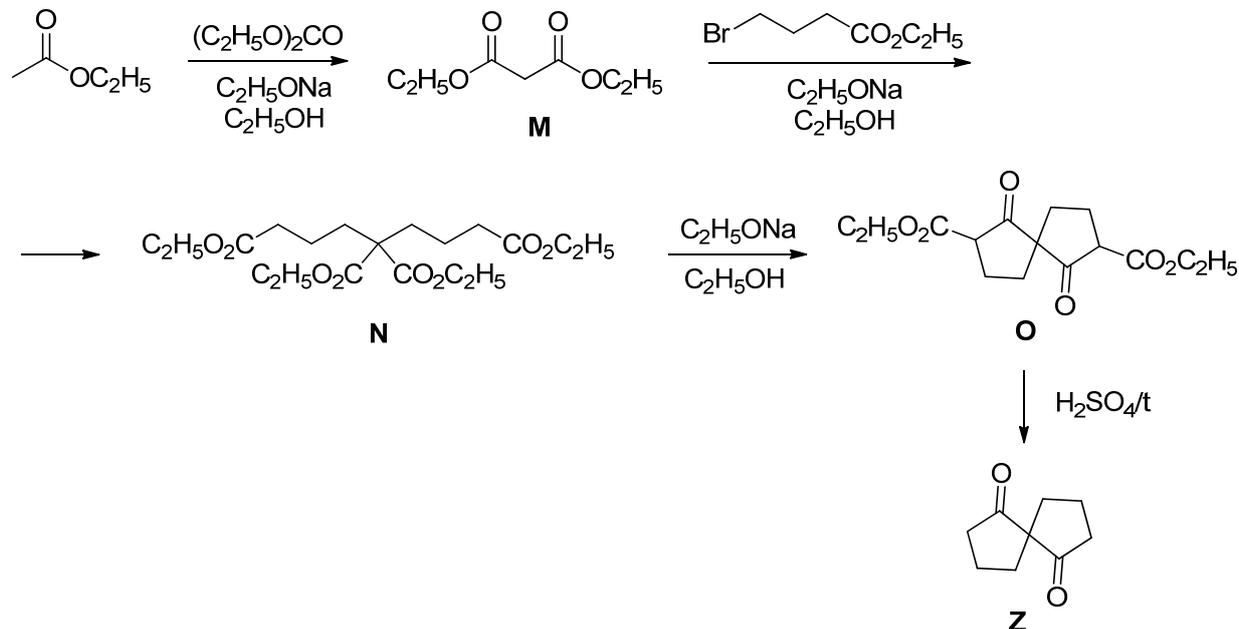


3. В соединении **Z** мы имеем дело с аксиальной хиральностью.



4. Очевидно, стадия получения **Z** из **O** не может быть сложноэфирной конденсацией. Такой конденсацией не может быть также превращение **M** в **N**, поскольку иначе соединение **N** содержало бы атом(ы) брома. Таким образом, к сложноэфирным конденсациям относятся превращение этилацетата и **L** в **M** и **N** в **O**. Следовательно, **L** – сложный эфир, содержащий три типа атомов углерода. Два из них – атомы углерода этильной группы, еще один – карбонильный атом углерода. Учитывая соотношение атомов углерода, единственным вариантом является диэтилкарбонат. Тогда продуктом реакции **M** должен быть диэтилмалонат. Реакция **M** с **E** приводит к соединению **N**, содержащему 19 атомов углерода. Это возможно только в случае двойного алкилирования диэтилмалоната (7 атомов углерода) двумя молекулами **E** (по 6 атомов углерода в каждой). Превращение **N** в **O** – вариант сложноэфирной конденсации. Реакция сопровождается потерей 4 атомов углерода, т.е. двух этоксигрупп.

Нагревание **O** с кислотой приводит к гидролизу двух оставшихся сложноэфирных групп и декарбоксилированию образовавшейся дикетодикислоты (Это позволяет установить, что **Z** имеет формулу  $C_9H_{12}O_2$ , что может помочь в ответе на вопросы 2 и 3. Итак:



### Система оценивания:

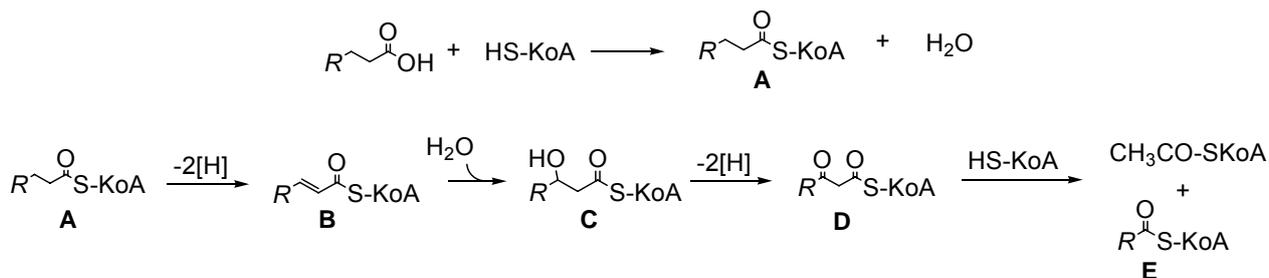
1. Структурные формулы соединений **A**, **X** и **Y** – по 2 балла. **Всего 6 баллов.**
  2. Структурные формулы соединений **B-K** и **Z** – по 1 баллу. **Всего 11 баллов.**
  3. Два энантиомера по 0.5 балла. **Всего 1 балл.**
  4. Структурные формулы соединений **L-N** – по 0.5 балла. **Всего 2 балла.**
- Итого – 20 баллов.**

### Задача 11-5 (автор С. Г. Бахтин):

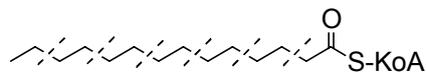


$$\Delta_r G^\circ_{298} = 16 \cdot (-395.4) + 16 \cdot (-237.1) - (-334.9) = -9785.1 \text{ (кДж)}.$$

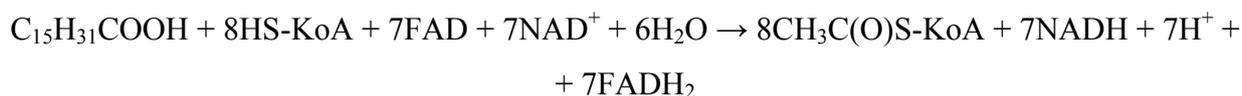
2.



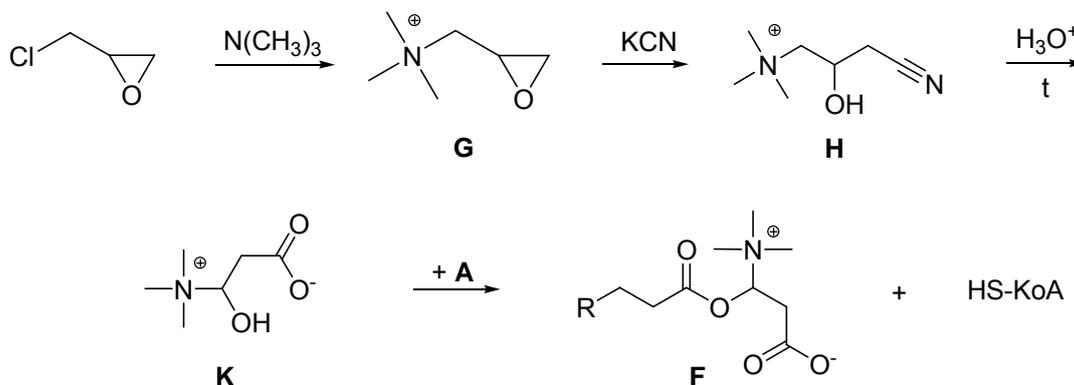
3. В результате одного оборота  $\beta$ -окисления за счет выделения  $\text{CH}_3\text{CO-S-KoA}$  происходит укорочение углеродной цепи на 2 атома С. Тогда соединение **Е** пройдет 6 циклов  $\beta$ -окисления:



Поскольку **Е** само образовалось за счет одного оборота, то в итоге в случае пальмитиновой кислоты цикл повторится 7 раз. Уравнение реакции имеет вид:



4.



5. При полном окислении молекулы пальмитиновой кислоты образуется  $7 \cdot 2 + 7 \cdot 3 + 8 \cdot 12 = 131$  молекула АТФ.

6. Поскольку 1 молекула АТФ была использована в самом начале для активации пальмитиновой кислоты при получении её КоА-производного, то реальный выход АТФ составляет  $131 - 1 = 130$  молекул. Тогда  $\alpha = (130 \cdot 34.5) / 9785.1 \cdot 100 \% = 46 \%$ . Оставшаяся часть энергии теряется в виде тепла.

### Система оценивания

1. Уравнение окисления  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  – 1 балл, расчет  $\Delta_r G^\circ_{298}$  – 1 балл. Всего 2 балла.
  2. Структурные формулы соединений **А–Е** – по 2 балла. Всего 10 баллов.
  3. Число оборотов – 1 балл, уравнение окисления – 1 балл. Всего 2 балла.
  4. Структурные формулы соединений **Г–Н** и **К** – по 1 баллу. Всего 4 балла.
  5. 1 балл.
  6. 1 балл.
- Итого – 20 баллов.