

## Одиннадцатый класс

### Решение задачи 11-1 (В. В. Апяри)

1) Из условий задачи ясно, что рассматриваемая смесь содержит растворимые и нерастворимые соли угольной кислоты. В число растворимых солей входят карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов, гидрокарбонаты металлов иных групп неустойчивы в твердом виде, а их карбонаты если и существуют, то нерастворимы. Обозначим за  $x$ ,  $y$  и  $z$ , соответственно, количества веществ, относящихся к трем типам – гидрокарбонаты, растворимые карбонаты, нерастворимые карбонаты – и содержащихся в 0,1 г исходной смеси.

При титровании с соляной кислотой реагируют только растворимые соединения (нерастворимые компоненты отфильтровываются). При этом, поскольку с использованием метилового оранжевого титрование протекает до угольной кислоты, гидрокарбонаты реагируют с HCl в соотношении 1 : 1, а карбонаты – 1 : 2. Поэтому количество затраченной на титрование HCl может быть представлено как:  $x + 2y = c_T V_{T1}$ , где  $c_T$  – концентрация раствора титранта,  $V_{T1}$  – его объем.

Прокаливание при 200 °С приводит к разложению гидрокарбонатов в соответствии с уравнением:  $\text{HCO}_3^- \rightarrow 1/2\text{CO}_3^{2-} + 1/2\text{CO}_2\uparrow + 1/2\text{H}_2\text{O}\uparrow$ . Вследствие этого происходит уменьшение массы смеси. Из каждых 0,1 г исходной смеси получается  $[0,1 - (M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{CO}_2)) \cdot \frac{x}{2}]$  грамм новой.

На титрование новой смеси такой массы пойдет  $\frac{x}{2} \cdot 2 + 2y$  моль HCl. Но по условию для титрования берут 0,1 г не исходной, а новой (полученной после прокаливании) смеси, поэтому количество титранта будет равно:

$c_T V_{T2} = (x + 2y) \cdot \frac{0,1}{0,1 - (M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{CO}_2)) \cdot \frac{x}{2}}$ . Подставив вместо  $x + 2y$  произведение

$c_T V_{T1}$ , получим уравнение с одной переменной, откуда  $x = 0,373$  ммоль. Значение

у найдем из первого уравнения:  $y = \frac{c_T V_{T1} - x}{2} = 0,4635$  ммоль.

Мы видим, что гидрокарбонаты и растворимые карбонаты присутствуют в смеси в сравнимых количествах. Кроме того, в ней присутствует нерастворимый компонент. Поскольку известно, что в смеси ровно три индивидуальных соединения, то приходим к выводу, что каждое из них соответствует своему типу из указанных выше, иными словами, смесь содержит один гидрокарбонат, один растворимый карбонат и один нерастворимый карбонат. Растворимые соединения – это соли щелочных металлов. Поскольку известно, что один из металлов, входящих в состав солей, щелочноземельный, то именно ему соответствует нерастворимый карбонат.

Прокаливание при 1400 °С должно приводить к разложению не только гидрокарбоната, но и карбоната щелочноземельного металла до соответствующего оксида:  $MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2 \uparrow$ . В этом случае из каждых 0,1 г исходной смеси будет образовываться  $[0,1 - (M(H_2O) + M(CO_2)) \cdot \frac{x}{2} - M(CO_2) \cdot z = 0,0884 - M(CO_2) \cdot z]$  грамм новой.

Руководствуясь теми же соображениями, что и раньше, приходим к уравнению

$$c_T V_{T3} = (x + 2y) \cdot \frac{0,1}{0,0884 - M(CO_2) \cdot z}, \text{ откуда } z = 0,0906 \text{ ммоль.}$$

Для вычисления мольных долей компонентов найдем общее число ммоль:  $n = x + y + z = 0,927$  ммоль. Тогда мольные доли компонентов составят: 40 %; 50 % и 10 % для гидрокарбоната щелочного металла, карбоната щелочного металла и карбоната щелочноземельного металла, соответственно.

2) Как мы видели в процессе решения задания 1, при прокаливании навески 0,1 г как при 200 °С, так и при 1400 °С общее число молей кислоты, затраченной на титрование остается равным  $x + 2y$ . Поэтому на титрование раствора № 4 и № 5 пойдет такой же объем титранта, что и на титрование раствора № 1, то есть 13,0 мл.

Такой ответ можно обосновать и по-другому. При прокаливании навески при 200 °С из системы удаляется  $CO_2$  и  $H_2O$ , то есть, по сути, угольная кислота,

которая является также продуктом титрования карбонатов и гидрокарбонатов HCl. Поскольку продукт титрования не должен оказывать влияния на объем затраченного титранта, потеря угольной кислоты не изменит затраченного объема HCl, иными словами, число моль-эквивалентов присутствующих в системе оснований остается тем же. В случае прокаливания при 1400 °С также не удаляется ничего, кроме CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а при растворении в воде в осадок выпадает все тот же карбонат щелочноземельного металла (оксид металла реагирует с водой с образованием гидроксида, который, взаимодействуя с избытком карбонат-ионов, дает карбонат, при этом выделяется эквивалентное количество гидроксид-ионов). Таким образом, в этом случае общее число моль-эквивалентов присутствующих в системе оснований останется тем же и объем затраченного титранта также составит 13,0 мл.

3) При прокаливании 0,1 г смеси гидрокарбоната и карбонатов при 200 °С происходит удаление из системы сопряженной кислоты, в растворе остается только основание (карбонат-ион), поэтому pH такого раствора (№ 4) будет больше. При прокаливании такой же навески при 1400 °С и ее последующем растворении в воде, помимо карбонатов, в растворе будет присутствовать гидроксид щелочноземельного металла, который, прореагировав с их частью, высвободит в два раза большее количество гидроксид-ионов. Гидроксид-ион – сильное основание, поэтому pH такого раствора (№ 5) будет еще выше. Растворы № 2 и № 3 отличаются от растворов № 4 и № 5, соответственно, лишь тем, что в воде растворяют несколько большее количество смеси, поэтому pH раствора № 2 несколько больше pH раствора №4, а pH раствора № 3 несколько больше pH раствора № 5. Итого, имеем следующий ряд по возрастанию pH:

$$\text{№ 1} < \text{№ 4} \approx \text{№ 2} < \text{№ 5} \approx \text{№ 3}$$

Заполним таблицу ответов:

№ вопроса		Ответы		
1	Мольные доли компонентов, %:	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>10</b>
2	Объемы титрантов, мл:	Раствор № 4 (200 °С): <b>13,0</b>	Раствор № 5 (1400 °С): <b>13,0</b>	
3	Ряд растворов по возрастанию pH:	<b>№ 1 &lt; № 4 &lt;≈ № 2 &lt; № 5 &lt;≈ № 3</b>		

### Система оценивания

- |   |          |
|---|----------|
| 1. По 3 балла за каждое значение массовой доли                              | 9 баллов |
| 2. По 2,5 балла за каждое значение объема титранта                          | 5 баллов |
| 3. По 1,5 баллу за каждую правильно упорядоченную пару соседних членов ряда | 6 баллов |

**ИТОГО: 20 баллов**

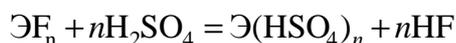
### Решение задачи 11-2 (В. В. Дробот)

1. В реакции бинарного соединения А с концентрированной серной кислотой образуется газ В, содержащий элемент Х. Водный раствор газа В проявляет слабые кислотные свойства ( $K_d = 6.8 \cdot 10^{-4}$ ). Значит, элемент Х – неметалл. При действии концентрированной серной кислоты на твердые галогениды и сульфиды металлов выделяются газообразные вещества, водные растворы которых проявляют кислотные свойства. Слабыми кислотами являются растворы сероводорода и фтороводорода. По способу получения простого вещества элемента Х электролизом, можно заключить, что Х – **фтор**.  
**Простое вещество – F<sub>2</sub>, вещество В – фтороводород HF.**

Из трех распространенных фторосодержащих минералов (плавиковый шпат, фторапатит, криолит) только плавиковый шпат является бинарным соединением. **Минерал А – плавиковый шпат, CaF<sub>2</sub>**

К этому результату можно прийти и используя данные задачи.

Уравнение реакции А с концентрированной серной кислотой



Конечную концентрацию плавиковой кислоты рассчитаем по приведенной в условии формуле

$$C = 10^{\frac{0.5 pK - pH}{0.5}} = 1.47 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Так как выделившийся в результате реакции газ поглотили 1 л воды и затем разбавили полученный раствор в 10 раз, то количество выделившегося фтороводорода составляет  $1.47 \cdot 10^{-2}$  моль.

Молярную массу  $\text{ЭF}_n$  выразим с учетом, что

$$n(\text{ЭF}_n) = \frac{n(\text{HF})}{n}$$

$$M(\text{ЭF}_n) = \frac{m}{n} = \frac{m \cdot n}{n(\text{HF})} = \frac{0.5733n}{0.0147} = 39n$$

При  $n = 2$  молярная масса соли  $M(\text{ЭF}_n) = 78$  г/моль и Э это кальций.

**Минерал А – плавиковый шпат,  $\text{CaF}_2$**

Уравнение реакции получения В



Оксид кремния (IV) сильно мешает получению кислоты, т. к. протекают реакции



2. В атомной энергетике производные фтора используют для обогащения урана. В быту фторопроизводные применяют в холодильных установках (фреоны), в качестве непригораемых покрытий (тефлон), широко используют зубную пасту с добавками фторидов.

3. По условию Y2 бинарное соединение и содержание фтора в нем составляет 43.77 %. Представим Y2 как  $\text{ЭF}_n$ . Тогда молярная масса Э может быть рассчитана из соотношения

$$\frac{56.23}{M(\text{Э})} = \frac{43.77}{18.99} n$$

Перебором  $n$  находим, что при  $n = 5$   $M(\text{Э}) \approx 122$  г/моль. Э – Sb. Y2 =  **$\text{SbF}_5$** .

Аналогично найдем формулу бинарного соединения Y3.

$$\frac{49.11}{M(\text{Э})} = \frac{50.89}{18.99}n$$

Перебором  $n$  находим, что при  $n = 3$   $M(\text{Э}) \approx 54.9$  г/моль. Э – Mn. **Y3 = MnF<sub>3</sub>**.

Значит, **Y1** в своем составе помимо фтора, содержит марганец. Представим соединение **Y1** как  $\text{Э}_m\text{MnF}_n$

Найдем молярную массу **Y1** по содержанию фтора

$$M(\text{Y1}) = \frac{M(\text{F}) \cdot n}{\nu(\text{F})} = \frac{18.99n}{0.4615} = 41.17n$$

Выразим массу остатка ( $\text{Э}_m$ ):

$$mM(\text{Э}) = M(\text{Y1}) - M(\text{Mn}) - nM(\text{F}) = 41.17n - M(\text{Mn}) - nM(\text{F}) = 22.17n - 54.9$$

Перебором  $n$  находим, что при  $n = 6$  масса остатка  $mM(\text{Э}) \approx 78$ г.

При  $m = 2$  получаем Э – K. Таким образом, **Y1 = K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>**.

Уравнение реакции



$\text{K}_2\text{MnF}_6$  – гексафтороманганат (IV) калия

$\text{SbF}_5$  – пентафторид сурьмы

$\text{MnF}_3$  – трифторид марганца

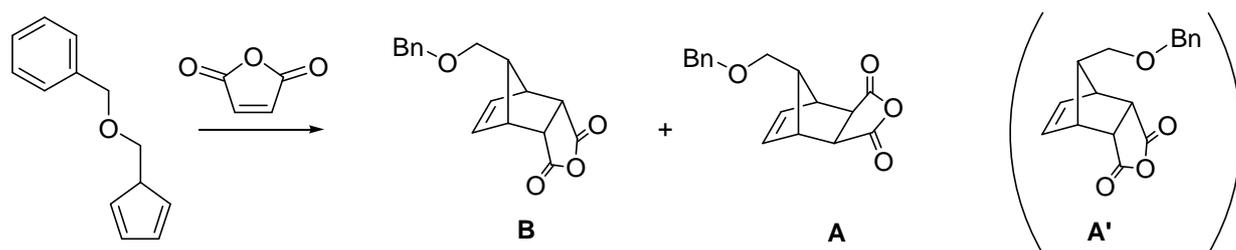
#### Система оценивания:

Установление элемента	2 балла
Формула простого вещества	1 балл
Состав минерала А и простого вещества В по 2 балла	4 балла
Уравнение реакции 1	2 балла
Реакции 2 и 3 по 1 баллу	2 балла
Примеры использования: 2 примера по 1 баллу	2 балла
Состав Y1, Y2, Y3 по 1.5 балла	4.5 балла
Название Y1, Y2, Y3 по 0.5 балла	1.5 балла
Уравнение реакции 4	1 балл

**ИТОГО: 20 баллов**

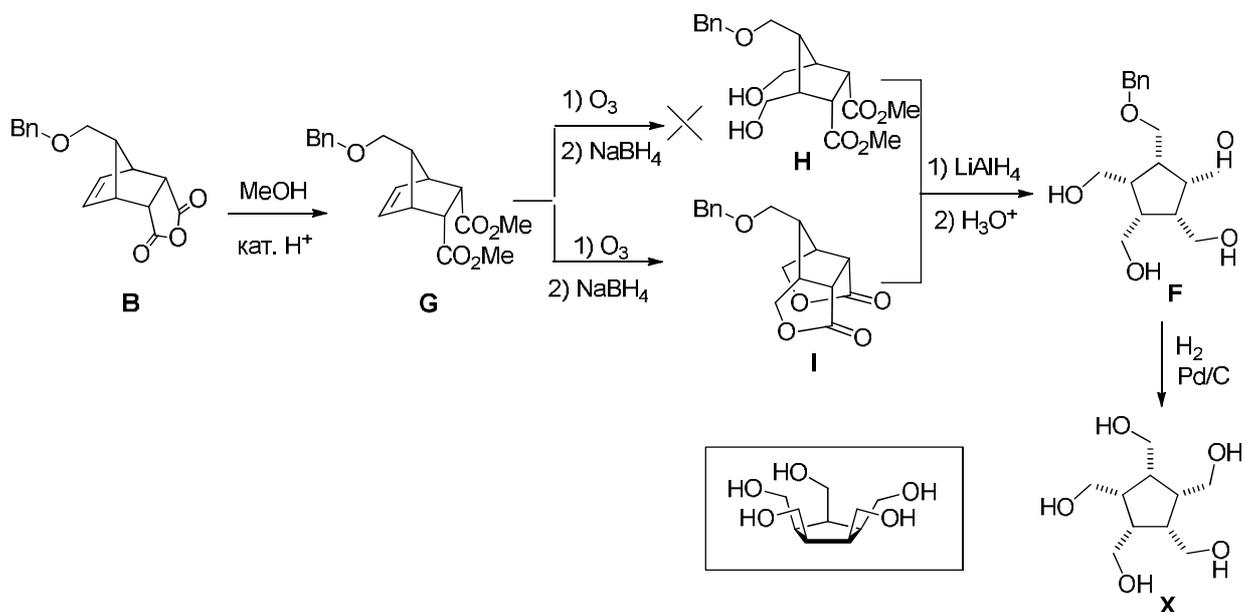
### Решение задачи 11-3 (И. В. Трушков):

Первая стадия – реакция Дильса–Альдера. В данном случае можно написать 4 изомера продукта: бензилоксиметильный фрагмент направлен в сторону подходящего малеинового ангидрида (*син*-) или в противоположную сторону (*анти*-); фрагмент малеинового ангидрида имеет *экзо*- или *эндо*-ориентацию. Выбор основного изомера может быть сделан либо на знании правил реакции Дильса–Альдера, либо на основании симметрии продукта **X** (см. далее). Известно, что реакция производных циклопентадиена с типичными диенофилами дает преимущественно *эндо*-аддукт. Даже с точки зрения логики можно догадаться, что при образовании продукта диенофил подходит так, чтобы объемный бензилоксиметильный заместитель был направлен в противоположную сторону (*анти*). Таким образом, основной продукт **B** – *эндо-анти*. Минорный продукт **A**: *экзо-анти*, но за правильный ответ принимается и *эндо-син* (**A'**).



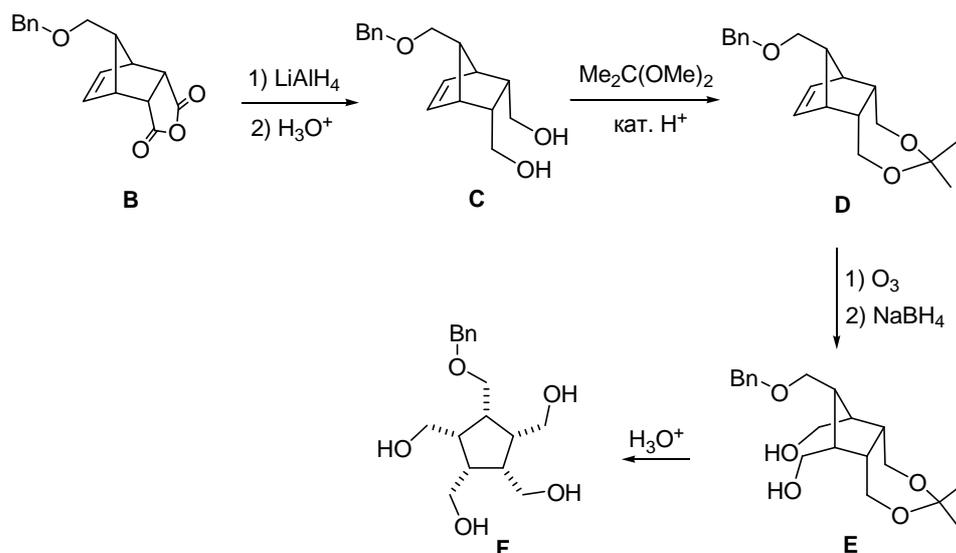
Молекулярная формула **B** –  $C_{17}H_{16}O_4$ , а у соединения **G** –  $C_{19}H_{22}O_5$ . Сравнивая эти формулы и учитывая, что **G** образуется в реакции **B** с метанолом, можно сделать вывод, что **G** – диметилый эфир, образующийся из ангидрида **B**. Американские ученые предполагали, что после озонирования и восстановления озонида боргидридом натрия в соответствии с описанием аналогичных реакций в учебниках должен образоваться диол. Однако, как выяснили французы, вместо этого образовалось трициклическое соединение, имеющее меньше на 2 атома С, 8 атомов Н и 2 атома О. Единственное возможное объяснение – два образующихся при восстановлении озонида алкоголята внутримолекулярно атакуют соответствующие сложноэфирные фрагменты, с отщеплением двух молекул метанола. Однако и **H**, и **I** при восстановлении алюмогидридом лития дают одно и то же соединение **F**. Для

тех, кто не знает, что образуется при действии алюмогидрида лития, дана подсказка при превращении **B** в **C**: по брутто-формуле **C**, можно понять, что фрагмент ангидрида превращается в соответствующий диол. То есть восстановление **H** и **I** также приведёт к аналогичному диолу. Гидрогенолиз **F** приводит к целевому высокосимметричному соединению **X** (простейшая формула которого, как следует из содержания **C** и **H** –  $C_2H_4O$ ). В принципе, формулу **X** можно написать сразу, т. к. понятно, что центральный фрагмент **X** – циклопентан, причем каждый атом углерода в цикле соединен с одним и тем же заместителем (содержащим один атом углерода, три водорода и один атом кислорода). Поскольку восстановление сложноэфирной группы дает фрагмент  $CH_2OH$ , этот заместитель –  $CH_2OH$ . Чтобы молекула **X** содержала только два типа атомов углерода и три типа атомов водорода, все заместители должны быть в *цис*-положении друг к другу. Такая молекула немного напоминает колпак шута с пятью «рогами», причем  $OH$ -группы выступают в роли «бубенчиков».



В «исправленной» версии французские ученые восстановили ангидрид **B** в диол **C**. Превращение **C** в **D** – введение в молекулу 3 атомов C и 4 атомов H. Это – образование кетала (замещение в  $Me_2C(OMe)_2$  двух метокси-групп на спиртовые фрагменты **C**). Далее идет озонирование и восстановление озонида  $NaBH_4$ . Поскольку в **D** нет функций, которые могли бы прореагировать с образующимися в ходе восстановления алкоголятами, расщепление связи  $C=C$

дает, очевидно, два фрагмента  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Гидролиз кетала приводит к уже известному нам соединению **F**.



### Система оценивания:

10 структурных формул по 2 балла. Всего 20 баллов. В случае, если формулы **C–H** написаны с неправильной стереохимией или без указания стереохимии (но правильно во всем остальном), то за них ставится неполный балл.

### Решение задачи 11-4 (О. Г. Сальников)

1. Реакция метатезиса пропена протекает по следующему уравнению:



Для данной реакции  $\Delta_r G^\circ_{298} = 62.94 + 68.14 - 2 \cdot 62.70 = 5.68$  кДж/моль.

Тогда константа равновесия  $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5680}{8.314 \cdot 298}\right) = 0.101$ .

Количество молекул в газовой фазе в ходе реакции не меняется. Обозначив

мольную долю этена в равновесной смеси через  $X$ , получаем  $K_p = \frac{X^2}{(1-2X)^2} =$

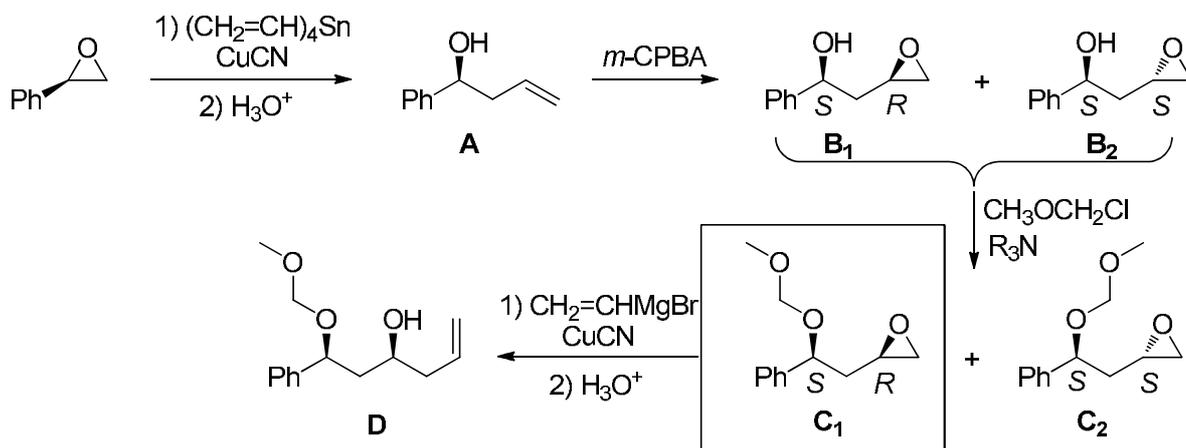
0.101. Тогда  $\frac{X}{1-2X} = 0.318$ ,  $X = 0.194$ . То есть в равновесной смеси будет

содержаться 61.2 % пропена, 19.4 % этена и 19.4 % *транс*-бутена-2.

2. В данной реакции одним из продуктов является этилен, который

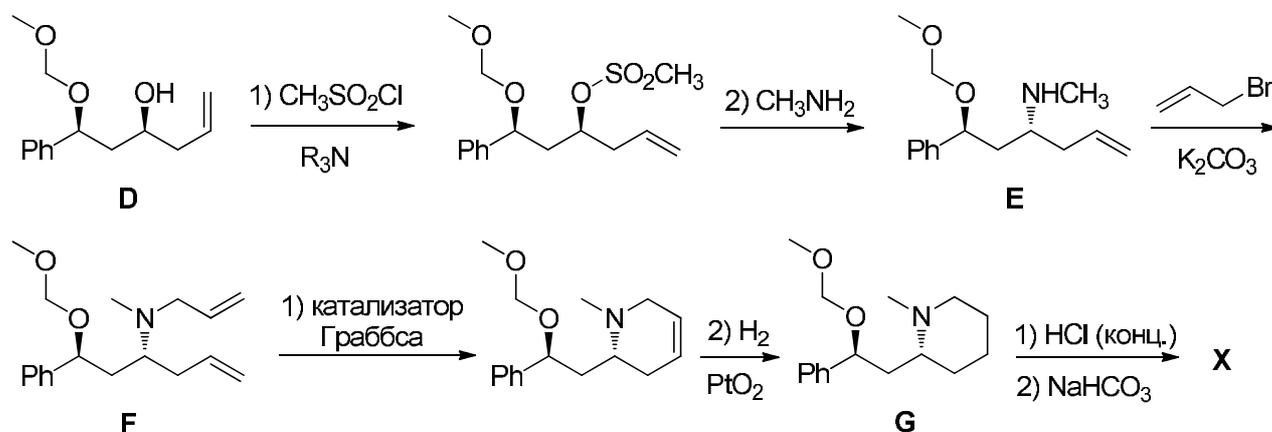
переходит в газовую фазу. В результате равновесие в жидкой фазе постоянно смещается в сторону продуктов.

3. На первой стадии молекулярная формула увеличивается на 2 атома углерода и 4 атома водорода. Учитывая реагенты, можно сделать вывод, что это – реакция нуклеофильного раскрытия эпоксида медьорганическим соединением, образующимся из винилолова и цианида меди (I). Из структуры (+)-аллоседамина следует, что атака нуклеофила идёт по  $\text{CH}_2$  группе эпоксида, то есть по стерически менее затруднённому атому углерода, что согласуется с  $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизмом. Образующийся гидроксикален **A** подвергается эпоксидированию под действием *мета*-хлорнадбензойной кислоты (реакция Прилежаева). Поскольку эпоксидирование приводит к возникновению второго хирального центра, образуется смесь диастереомеров **B**<sub>1</sub> и **B**<sub>2</sub>. Далее гидроксигруппа алкилируется метоксиметилхлоридом. Из образующейся смеси диастереомеров выделяют целевой изомер **C**<sub>1</sub>, в котором один хиральный центр имеет *R*-, а другой – *S*-конфигурацию. Во втором изомере (**C**<sub>2</sub>) оба хиральных центра имеют *S*-конфигурацию. Затем вновь происходит раскрытие эпоксида медьорганическим реагентом с образованием спирта **D**.



Действием мезилхлорида **D** превращают в метансульфонат, являющийся хорошей уходящей группой. Нуклеофильное замещение мезилата на фрагмент –  $\text{NHCH}_3$  происходит с обращением конфигурации хирального центра ( $\text{S}_{\text{N}}2$  реакция). Полученный вторичный амин **E** алкилируют аллилбромидом. Продукт **F** вступает в реакцию метатезиса. Синтез завершают гидрирование

двойной связи в образовавшемся шестичленном цикле и снятие защиты с гидроксигруппы (расщепление ацетала) под действием концентрированной HCl.



**Система оценивания:**

- |   |           |
|---|-----------|
| 1. Расчёт степени превращения   | 2 балла   |
| 2. Объяснение высокой селективности в указанной реакции   | 2 балла   |
| 3. Структурные формулы <b>A</b> , <b>B<sub>1</sub></b> , <b>C<sub>1</sub></b> , <b>D–G</b> – по 2 балла | 16 баллов |
| структурные формулы <b>B<sub>2</sub></b> , <b>C<sub>2</sub></b> – по 1 баллу                            |           |

**ИТОГО: 20 баллов**

### Решение задачи 11-5 (О. Г. Сальников, В. А. Емельянов).

1. В соответствии с принципом Ле Шателье: а) уменьшение давления приведёт к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению выхода этилена, т. к. в ходе процесса число молекул в газовой фазе увеличивается; б) уменьшение температуры приведёт к смещению равновесия влево, т. е. к уменьшению выхода этилена, так как реакция – эндотермическая ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ).

2. Стадии инициирования цепи – 1 и 2 (приводят к образованию радикалов  $C_2H_5^\bullet$ , являющихся переносчиками цепи; радикалы  $CH_3^\bullet$  переносчиками цепи не являются); стадии продолжения цепи – 3 и 4 (за счёт радикалов  $C_2H_5^\bullet$  и  $H^\bullet$  цепь растёт); стадия обрыва цепи – 5 (радикалы  $C_2H_5^\bullet$  рекомбинируют).

3. Наибольшей энергией активации характеризуются реакции разрыва связей с участием устойчивых, валентно-насыщенных молекул. В данном случае это – реакция 1 (реакция 3 засчитывается как частично правильный ответ). Наименьшая энергия активации – у реакций между свободными радикалами (реакция 5).

4. При малых степенях превращения в чистом этане в наибольшей концентрации находится этан, поэтому именно он будет выступать в качестве частицы М, участвующей в инициировании цепи. Тогда  $[M] = [C_2H_6]$ , и реакция имеет первый порядок по этану. В случае же высокой степени превращения или при сильном разбавлении азотом в качестве М будут выступать продукты реакции или молекулы азота, что приведёт к снижению порядка реакции по этану до  $1/2$ .

5. а) Для расчёта состава смеси через 2 мин необходимо воспользоваться уравнением кинетической кривой для реакции первого порядка, не забыв перевести минуты в секунды:

$$p_{C_2H_6} = 0,361 \cdot e^{-5,54 \cdot 10^{-4} \cdot 120} = 0,339 \text{ бар},$$

$$p_{C_2H_4} = p_{H_2} = 0,361 - 0,339 = 0,022 \text{ бар}.$$

б) Для расчёта состава равновесной смеси необходимо использовать термодинамические данные. Вначале рассчитаем  $\Delta_r G^\circ$ :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = 148300 - 873 \cdot 141.7 = 24600 \text{ Дж/моль.}$$

Отсюда можно рассчитать константу равновесия:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p,$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{-\frac{24600}{8,314 \cdot 873}} = 0,0337.$$

Предположим, что в результате реакции прореагировало  $x$  бар этана. Тогда

$$K_p = \frac{P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2}}{P_{C_2H_6}},$$

$$0,0337 = \frac{x^2}{0,361 - x},$$

откуда  $x = 0,095$ . Равновесные давления компонентов реакционной смеси:  $p(C_2H_4) = p(H_2) = 0,095$  бар,  $p(C_2H_6) = 0,361 - 0,095 = 0,266$  бар.

**6.** Катализатор влияет на кинетические и не влияет на термодинамические характеристики реакции. О порядке по этану сказать ничего нельзя, так как механизм каталитической реакции в условии не приведён.

$\Delta_r H^0$	$K_p$	Кинетический порядок по этану	Константа скорости	Равновесный выход этилена	Выход этилена через 2 мин
-	-	?	+	-	+

**Система оценивания:**

1. Верные ответы с пояснением по 1 баллу, без пояснения – 2 балла  
НОЛЬ
2. Отнесение каждой стадии к верному типу по 0,5 балла 2,5 балла
3. За каждую правильную реакцию – по 1 баллу 2 балла
4. Объяснение порядка реакции по этану – 2 по 1 баллу 2 балла
5. а) Расчёт состава смеси через 2 мин – 3 балла 8 баллов  
б) Расчёт  $\Delta_r G^\circ$  1балл,  
расчёт  $K_p$  1 балл,  
расчёт равновесного состава – 3 балла
6. каждый правильный плюс или минус – по 0,5 балла, знак 3,5 балла  
вопроса – 1 балл

ИТОГО: 20 баллов