

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ
ЗА КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ

для жюри

1 тур

2023–2024

Теоретический тур

Одиннадцатый класс

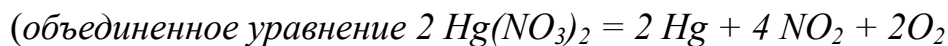
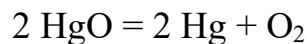
Решение задачи 11-1 (автор: Седов И.А.):

Под действием азотной кислоты металлы превращаются в нитраты (в частности, висмут) либо кислоты (в частности, олово):



(допустима запись продукта H_2SnO_3)

При нагревании нитраты, и кислоты будут разлагаться до оксидов, а в случае наименее активных металлов – до самих металлов. Среди металлов и их оксидов при 350 °С перегоняется только ртуть Hg. Ее сербское название – жива (вспомните “живое серебро”). Она образуется при разложении оксида, который образуется из нитрата:

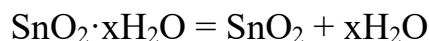


засчитывается как два верных отдельных – 1 балл)

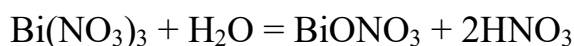
Массовая доля ртути в образце $0.61/5 \cdot 100\% = 12.2\%$. Значит, на калај приходится $100\% - 49.0\% - 23.4\% - 12.2\% = 15.4\%$ массы.

Значит, в каждом из растворов содержится $0.49 \cdot 5 = 2.45$ г бизмута, 1.17 г олова, 0.77 г калая и 0.61 г живы.

Соли висмута и оловянная кислота при прокаливании разлагаются до оксидов:



При добавлении горячей воды к азотнокислomu раствору в осадок выпадает нитрат висмутила – продукт гидролиза нитрата висмута, который тоже разлагается при нагревании до оксида:





Ртуть во втором случае остается в растворе в виде нитрата. Поскольку твердые остатки имеют разные массы, то во втором случае в растворе, по всей видимости, остается еще один металл. В первом опыте этот металл находится в сухом остатке в виде оксида либо простого вещества. Его масса равна разности масс остатков после прокаливания: $4.969 - 3.709 = 1.26$ г. Она не соответствует массам металлов, значит, образовался оксид.

Из 2.45 г висмута получается 2.73 г Bi_2O_3 , а из 1.17 г олова – 1.49 г SnO_2 . Сумма этих масс – 4.22 г – больше массы осадка во втором опыте. Это означает, что оксид массой 1.26 г образовался не из калая, а из другого металла. Это не может быть бизмут, поскольку его масса больше массы оксида. Значит, это олово. Если из 1.17 г олова образуется 1.26 г оксида состава X_2O_n , то M (олова) = $1.17 / (1.26 - 1.17) \cdot 8n = 104n$ г/моль, откуда при $n = 2$ получаем, что наше олово... свинец. В сербском языке, как и в некоторых других славянских языках это действительно так.



Если предположить, что бизмут это все-таки висмут Bi, тогда из 0.77 г калая получается $3.709 - 2.73 = 0.979$ г оксида. M (калая) = $0.77 / (0.979 - 0.77) \cdot 8n = 29.5n$, что может соответствовать Co, Y, Sn и их оксидам CoO , Y_2O_3 и SnO_2 . Однако у первых двух элементов нитраты не будут количественно гидролизаться и образовывать осадок, поэтому калај – олово.

Легура – сплав (сродни слову “легирование”).

Система оценивания:

1.	Символ каждого из элементов (вне зависимости того, к какому слову они отнесены) по 1.5 балла Массовые доли элементов по 1.5 балла	9 баллов
2.	Уравнения реакций по 0.5 балла	5.5 баллов
3.	Верный перевод	0.5 балла
		ИТОГО: 15 баллов

Решение задачи 11-2 (авторы: Феоктистова А.В. и Долженко В.Д.)

1. Прусский синий, берлинская лазурь, турнбулева синь – это названия синего красителя, образующегося при смешении растворов солей железа(II) и красной кровяной соли, или солей железа(III) и жёлтой кровяной соли. При кипячении в щелочной среде происходит восстановление цианидного комплекса железа(III) до жёлтой кровяной соли (вещество **A**) с выделением кислорода. При обезвоживании **A** потеря массы составляет 12.8%, что позволяет определить молярную массу этого соединения:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n \cdot 18.0}{18.0n + M} = 0.128 \Rightarrow M = 18.0 n \frac{1 - \omega}{\omega} = 122.625 n$$

при $n = 3$ $M \approx 368$ г/моль, что соответствует молярной массе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Тогда состав **A** – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

При разложении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в условиях динамического вакуума выделяется ядовитый газ, простое вещество и соль. Вероятно, соль **C** – это цианид калия, т.к. другие соли калия ожидать сложно. В условиях разложения можно ожидать образования простых веществ N_2 , **C** и **Fe**. Взаимодействие этого простого вещества с газом **D** приводит к образованию простого вещества **F** и вещества **E**, причём масса **E** мало отличается от массы простого вещества **B**, что возможно в случае большой молярной массы **B**, таким образом, **B** – это железо. Тогда **D** – это дициан C_2N_2 .

В расчёте на k атомов железа в формульной единице, молярная масса **E** равна:

$$M(\text{E}) = k \cdot 55.845 \cdot 1.072 = k \cdot 59.866$$

При $k = 3$ $M(\text{E}) = 179.60$ г/моль, что соответствует соединению Fe_3C - цементит.

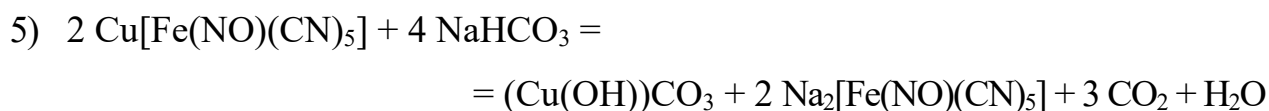
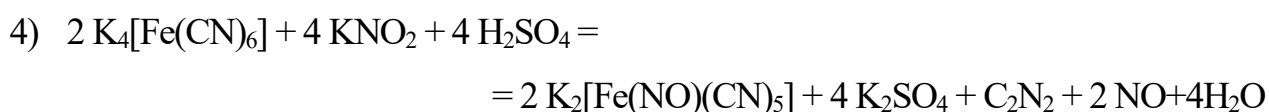
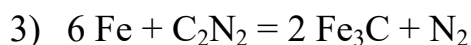
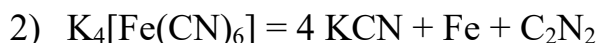
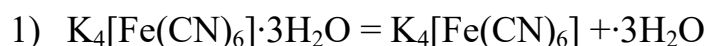
Тогда простое вещество **F** – это N_2 .

Из 10.00 г $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ максимально можно получить $5.70/0.8 = 7.125$ г вещества **G**, тогда $M(\text{G}) = 7.125/10.0 \cdot 368.2 \approx 262$ г/моль в расчёте на 1 атом железа на формульную единицу. В состав **G**, вероятно входят CN^- , Na^+ , азотистая кислота в кислой среде проявляет окислительные свойства, о чем свидетельствует выделение дициана, в составе **G** можно

ожидать Fe^{3+} . Для подбора состава необходимо учитывать электронейтральность соединения. Вычисленной молярной массе соответствует $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ – нитропруссид натрия.

A	B	C	D	E	F	G
C	Fe	KCN	C_2N_2	Fe_3C	N_2	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$

2. Уравнения реакций:



3. При разложении в тигле под крышкой газообразный дициан улетучивается не полностью и частично реагирует с железом. Рассмотрим данный процесс как последовательный: сначала протекает *р-ция 2*, затем *р-ция 3*. В ходе *р-ции 2* из 1.000 г желтой кровяной соли образуется 151.6 мг железа и 707.1 мг цианида калия, т.е. 858.7 г. Пусть x мг железа вступили в реакцию дицианом по *р-ции 3*, тогда масса Fe_3C составит $1.072 x$, а масса твердого остатка разложения составит:

$$858.7 + 0.072 x = 867 \text{ мг} \Rightarrow x \approx 115.3 \text{ мг},$$

тогда $m(\text{KCN}) \approx 707.1 \text{ мг}$, $m(\text{Fe}) = 151.6 - 115.3 = 36.3 \text{ мг}$, $m(\text{Fe}_3\text{C}) = 123.6$;

$\omega(\text{KCN}) \approx 81.6 \%$, $\omega(\text{Fe}) \approx 4.2 \%$, $\omega(\text{Fe}_3\text{C}) \approx 14.2 \%$.

Система оценивания:

1	Указание на наличие железа в соединении А – 1 балл, Вещества А – G по 1 баллу, Без обоснования – 0 баллов	8 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу <i>если хотя бы одно вещество указано неверно или не указано – 0 баллов,</i> <i>Неверно расставленные коэффициенты – 0.5 балла</i>	5 баллов
3	Расчёт состава смеси	2 балла
ИТОГО: 15 баллов		

Решение задачи 11-3 (автор: Еремин В. В.)

1. Соль $(C_{13}H_{27}COO)_2M$,

$$\omega(M) = M(M) / (M(M) + 2 \cdot 227) = 0.198,$$

$$M(M) = 112 \text{ г/моль} - \text{кадмий Cd.}$$

Оксид R_2O_n

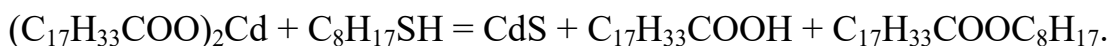
$$\omega(O) = 16n / (16n + 2M(R)) = 0.288,$$

$$M(R) = 19.8n, \text{ при } n = 4 \text{ получаем } M(R) = 79.2 \text{ г/моль} - \text{селен Se.}$$

Вещество X – селенид кадмия CdSe.

Вещество Y – сульфид кадмия CdS.

Уравнение реакции:



2. $d_{\text{наночастицы}} = d_{\text{ядра}} + 2l_{\text{оболочки}}$

$$l_{\text{оболочки}} = (7.6 - 2.7) / 2 = 2.45 \text{ нм}$$

$$\text{Число слоёв: } 2.45 / 0.35 = 7.$$

3. а) Реакция имеет 0-й порядок: $I(t) = I_0 - kt$.

$$\text{Проверяем: } k/I_0 = (1 - 0.76) / 200 = (0.76 - 0.40) / 300 = 0.0012 \text{ мин}^{-1}$$

$$\text{б) } I(t)/I_0 = 0.5. \quad t = 0.5I_0 / k = 0.5 / 0.0012 = 417 \text{ мин.}$$

$$\text{в) } I(t)/I_0 = 0. \quad t = I_0 / k = 1 / 0.0012 = 833 \text{ мин.}$$

4. Время полураспада обратно пропорционально константе скорости:

$$t_{1/2} = 0.5I_0 / k.$$

Для времени полураспада можно записать уравнение типа уравнения Аррениуса, но с противоположным знаком:

$$\ln t_{1/2} = \text{const} + E_a/(RT)$$

Отсюда:

$$\ln t_{1/2}(T) = \ln t_{1/2}(298) + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

или

$$t_{1/2}(T) = t_{1/2}(298) \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]$$

где $t_{1/2} = 417 \text{ мин}^{-1}$, $E_a = 60000 \text{ Дж/моль}$.

<i>T, К</i>	<i>t, мин</i>	<i>T, К</i>	<i>t, мин</i>	<i>T, К</i>	<i>t, мин</i>	<i>T, К</i>	<i>t, мин</i>
310	163.3	321	73.5	331	37.3	341	19.7
311	151.5	322	68.6	332	34.9	342	18.5
312	140.7	323	64.0	333	32.7	343	17.4
313	130.6	324	59.7	334	30.7	344	16.4
314	121.4	325	55.8	335	28.7	345	15.4
315	112.9	326	52.1	336	27.0	346	14.5
316	105.0	327	48.7	337	25.3	347	13.6
317	97.7	328	45.5	338	23.7	348	12.9
318	90.9	329	42.6	339	22.3	349	12.1
319	84.7	330	39.8	340	20.9	350	11.4
320	78.9						

Ответы.

1. X – CdSe, Y – CdS.
2. 7 слоев.
3. а) 0. б) 427 мин. в) 833 мин.
4. См. таблицу.

Система оценивания:

1	формула X – 3 балла (без расчета – 0 баллов), из них 1 балл – за Cd, 1 балл за Se, 1 балл за CdSe формула Y – 1 балл (расчет не требуется) уравнение реакции – 1 балл (принимается даже в общем виде, с R и R')	5 баллов
2	толщина оболочки – 1 балл число слоев – 1 балл	2 балла
3	а) порядок реакции с выводом или подтверждением – 2 балла (без расчета – 0 баллов) б) время полураспада – 1 балл (без расчета – 0 баллов) в) время окончания свечения – 1 балл (без расчета – 0 баллов)	4 балла
4	Идея о том, что $t_{1/2}$ обратно пропорционально k – 1 балл Формула для расчета $t_{1/2}$ на основе уравнения Аррениуса – 1 балл Правильное значение $t_{1/2}$ – 2 балла. Любой ответ без расчета – 0 баллов.	4 балла
Итого: 15 баллов		

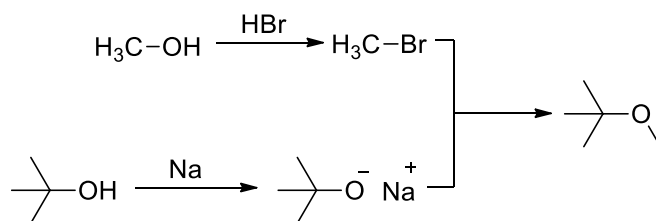
Решение задачи 11-4 (автор: Бахтин С.Г.)

Прежде всего, стоит отметить, что для решения задачи совершенно не обязательно иметь детальные познания в области механизмов; к правильным ответам нужно приходить логически и использовать данные ответа на конкретный пункт в последующих пунктах.

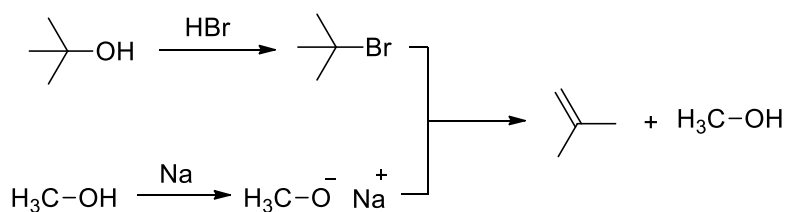
1. Алкильные группы R у карбокатионного центра обладают электронодонорным индуктивным эффектом. Карбокатион – электронодефицитная частица, поэтому, чем больше таких групп, тем более он стабилен: $\text{CH}_3^+ < \text{MeCH}_2^+ < \text{Me}_2\text{CH}^+ < \text{Me}_3\text{C}^+$.

2. Стерическая доступность углерода в субстрате уменьшается в ряду: $\text{CH}_3\text{-Hal} > \text{MeCH}_2\text{-Hal} > \text{Me}_2\text{CH-Hal} > \text{Me}_3\text{C-Hal}$, значит этот ряд характеризует изменение реакционной способности в $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакциях. Из п. 1 устойчивость карбокатиона возрастает в ряду: $\text{CH}_3\text{-Hal} < \text{MeCH}_2\text{-Hal} < \text{Me}_2\text{CH-Hal} < \text{Me}_3\text{C-Hal}$, значит этот ряд характеризует изменение реакционной способности в $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакциях.

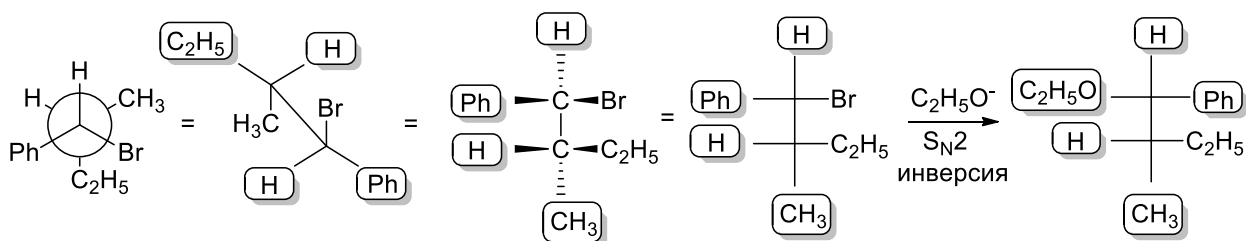
3. В структуре эфира $\text{R}^1\text{-O-R}^2$ по данным спектроскопии ЯМР 2 типа атомов H в соотношении 1:3; очевидно, это метил-*трет*-бутиловый эфир $\text{CH}_3\text{-O-C}(\text{CH}_3)_3$. Поскольку в условии говорится, что реакция Вильямсона протекает по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму, а в п. 2 мы установили, что такое замещение будет быстрее протекать для $\text{CH}_3\text{-Hal}$, чем для $\text{Me}_3\text{C-Hal}$, то оптимальный путь синтеза выглядит так:



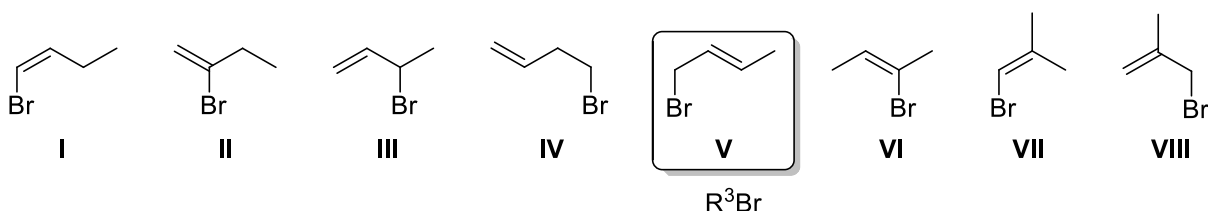
Если в первой и второй стадиях поменять спирты местами, то метилат-анион, полученный из метанола, не сможет нуклеофильно атаковать *трет*-бутилбромид (п. 2), поэтому произойдет реакция отщепления и получится изобутилен.



4. При написании структур не требуется глубоких знаний стереохимии; нужно внимательно следить за перемещением связей и заместителей по начатым шаблонам. На последней стадии, согласно условию, нужно провести инверсию – атаку нуклеофилом с тыловой стороны к Br.



5–6. $M(R^3Br) = 79.90/0.5919 = 135.0$ г/моль; $M(R^3) = 135.0 - 79.9 = 55.1$ г/моль. Обозначим R^3 как C_xH_y , при этом единственный разумный вариант получается, когда $x = 4$ и $y = 7$, т.е. $R^3Br = C_4H_7Br$. Степень неопределённости бромида C_4H_7Br – 1 (одна $C=C$ связь или один насыщенный цикл). С учётом того, что бромид обесцвечивает бромную воду, подходит вариант с $C=C$ связью. Существует 8 таких изомерных бромбутенов (без учёта стереоизомерии):



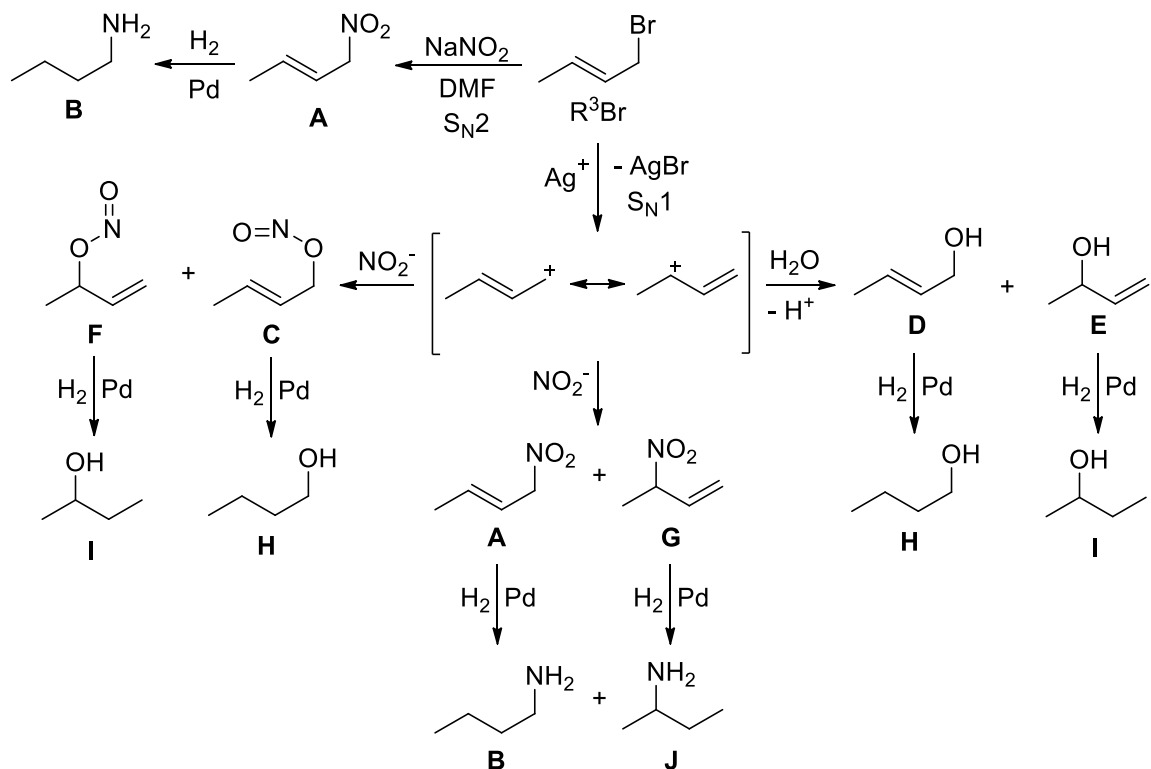
При этом геометрические изомеры (по условию) могут иметь только изомеры I, V и VI. Однако винилгалогениды I и VI инертны в реакциях нуклеофильного замещения, поэтому подходит только 1-бромбутен-2 (изомер V).

1-Бромбутен-2 является аллилгалогенидом – такие соединения хорошо вступают как в реакции S_N1 (благодаря образованию устойчивого аллильного карбокатиона), так и в реакции S_N2 (благодаря стабилизации переходного состояния за счёт сопряжения с π -связью). Для S_N1 -реакции логично ожидать образования большего числа продуктов, поскольку аллильный катион несимметричный, и нуклеофил может атаковать любой из двух положительно

заряженных атомов углерода. Тогда реакция с AgNO_2 в смеси диоксан/ H_2O идёт по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ (серебро «отрывает» атом брома и превращает исходный бромид в карбокатион). Что касается реакции с NaNO_2 в DMF, то она протекает по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму и представляет собой обычное замещение брома на нитрогруппу. Далее следует восстановление неопределённого нитросоединения **A** до насыщенного амина **B**.

Вернёмся теперь к реакции 1-бромбутена-2 с AgNO_2 в смеси диоксан/ H_2O . Как уже было сказано выше, для аллильного катиона, который образуется из 1-бромбутена-2, существует две резонансные структуры. Тогда они обе будут приводить к соответствующим продуктам за счёт атаки нуклеофилами. В условии говорится, что **C**, **F** и **G** являются структурными изомерами вещества **A**. Значит, одно из них может быть изомерным нитросоединением (3-нитробутеном-1), а другие два вещества, по-видимому, относятся к другому классу соединений. В структуре нитрит-аниона есть, помимо азота, второй нуклеофильный центр – атом кислорода. Тогда логично сделать вывод, что эти два продукта образуются за счёт атаки карбокатиона кислородом нитрит-аниона. Исходя из продуктов гидрирования этих четырёх изомеров, можно предположить, что **G** является 3-нитробутеном-1, а **C** и **F** – изомерными алкилнитритами. При этом по условию для **C** существуют геометрические изомеры, а для **F** – энантиомеры, что позволяет однозначно приписать буквы конкретной структуре.

При исчерпывающем гидрировании полученных нитритов **F** и **C** будут образовываться не амины, как в случае **A**, а спирты. Поскольку точно такие же спирты получаются при гидрировании **D** и **E**, то можно предположить, что **D** и **E** являются соответствующими неопределёнными спиртами, которые образуются в результате атаки воды как нуклеофила на карбокатион.



Преимущественное образование нитросоединения в условиях реакции S_N2 и алкилнитритов в условиях реакции S_N1 можно объяснить с помощью принципа жёстких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). По принципу ЖМКО, жёсткие кислоты преимущественно реагируют с жёсткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями. В нитрит-анионе атом кислорода является более жёстким, а атом азота – более мягким нуклеофильным центром (т.е. основанием Льюиса). В то же время карбокатион является более жёстким электрофилом (т.е. кислотой Льюиса), чем атом углерода, связанный с бромом в алкилгалогениде. Поэтому в S_N2-реакции преимущественно образуется нитросоединение, а в S_N1-реакции – алкилнитриты.

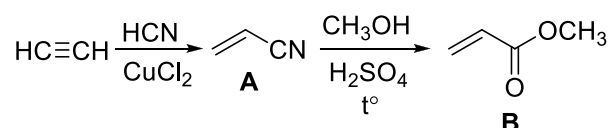
Система оценивания:

1.	Верный ряд устойчивости карбокатионов – 0.5 балла	0.5 балла
2.	Верное соотношение рядов устойчивости катионов между механизмами – 0.5 балла	0.5 балла
3.	Структура метил- <i>трет</i> -бутилового эфира – 1 балл Схема трёхстадийного синтеза – 1.5 балла Структура продукта, образующегося при замене спиртовых местами – 1 балл	3.5 балла
4.	Правильная расстановка заместителей в 4 структурах – по 0.75 балла	3 балла

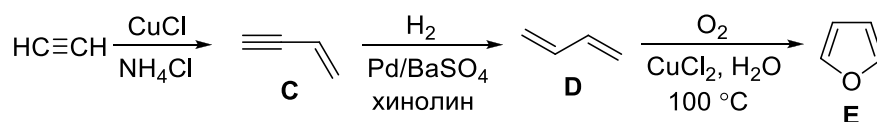
5.	Молекулярная формула R^3Br – 0.5 балла Структурная формула R^3Br – 1 балл Структурные формулы A – J – по 0.5 балла	6.5 баллов
6.	Указание механизмов реакций R^3Br с нитритами – по 0.25 балла Объяснение образования различных продуктов с помощью принципа ЖМКО – 0.5 балла	1 балл
	ИТОГО:	15 баллов

Решение задачи 11-5 (автор: Гаркуль И.А.)

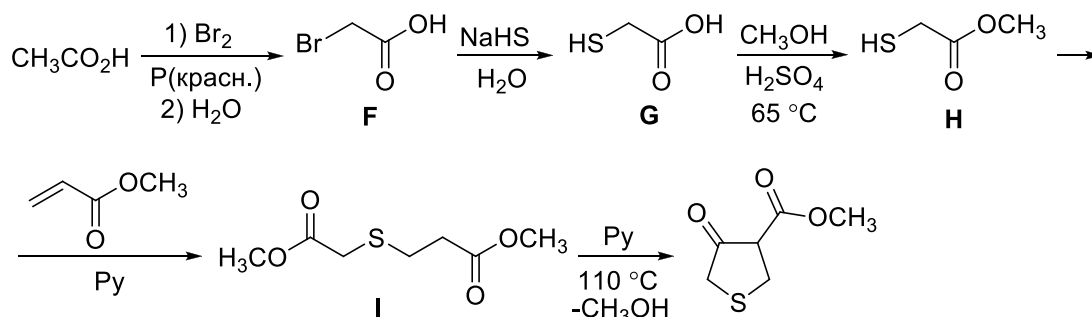
1. Реакция ацетилена с HCN даёт акрилонитрил **A**, который затем взаимодействует с метанолом в присутствии кислоты, давая метилакрилат **B**. На эти продукты также можно выйти с помощью заданной в условии массовой доли углерода в **B**. Молярная масса $M(B) = 12.01 \cdot n / 0.558 = 21.5 \cdot n$ г/моль, где n – число атомов углерода в **B**. Исходя из схемы его получения, **B** должно содержать 4 атома углерода (два из ацетилена, один из HCN , ещё один из метанола), тогда $M(B) = 86.1$ г/моль. Далее несложно подобрать брутто-формулу $C_4H_6O_2$, откуда уже можно установить структуры соединений **A** и **B**.



В присутствии хлорида меди(I) и NH_4Cl ацетилен димеризуется, давая винилацетилен **C**. На это указывает относительная плотность **C** по воздуху, откуда $M(C) = 1.8 \cdot 29 = 52.2$ г/моль, что в 2 раза больше молярной массы ацетилена. Последующее селективное гидрирование связи $C\equiv C$ на отравленном палладиевом катализаторе даёт 1,3-бутадиен **D**. Далее идёт нетривиальная реакция окисления кислородом в присутствии $CuCl_2$. Однако приведённая в условии брутто-формула **E** вместе с указанием на то, что это вещество – гетероциклическое, позволяет предположить, что это фуран. Дополнительно на образование фурана указывает характерный бициклический фрагмент с мостиковым атомом кислорода в структуре кантаридина. Такой структурный фрагмент можно получить по реакции Дильса-Альдера с фураном в качестве диенофила.

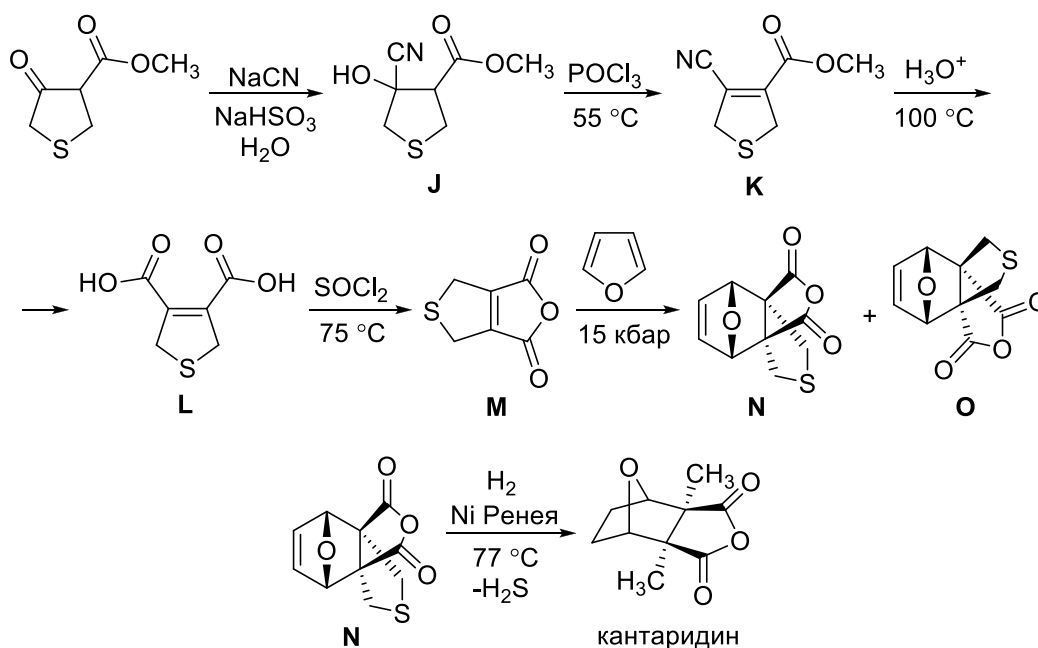


Взаимодействие уксусной кислоты с бромом в присутствии фосфора с последующим гидролизом даёт бромуксусную кислоту **F** (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского). Далее при действии гидросульфида происходит замещение брома на тиольную группу. Полученная меркаптоуксусная кислота **G** этерифицируется метанолом с образованием сложного эфира **H**. Структура **H** также подтверждается по массовой доле серы: $M(\mathbf{H}) = 32.07/0.302 = 106.2$ г/моль, что соответствует брутто-формуле $C_3H_6O_2S$. Затем **H** нуклеофильно присоединяется по $C=C$ связи метилакрилата, активированной сопряжением с электроноакцепторной сложноэфирной группой (присоединение по Михаэлю). Полученный продукт **I** при катализе основанием пиридином конденсируется по Дикману в производное тетрагидротиофена. Структуру **I** можно установить и не зная этих реакций, так как в условии указано, что на стадии конденсации выделяется метанол, а структура продукта также приведена в условии.



Взаимодействие открытого в условии соединения с $NaCN$ в присутствии $NaHSO_3$ в водном растворе даёт циангидрин **J**, который затем при нагревании с $POCl_3$ дегидратируется в продукт **K**. На это указывает приведённая в условии брутто-формула **K**, различие которой с брутто-формулой продукта конденсации Дикмана раз соответствует присоединению HCN и отщеплению H_2O . Образование связи $C=C$ именно в этом положении цикла определяется её одновременным сопряжением с группами $-CO_2CH_3$ и $-CN$ (а также подтверждается структурой кантаридина). Кислотный гидролиз сложноэфирной и нитрильной групп вещества **K** даёт дикарбоновую кислоту **L**. Далее при нагревании с тионилхлоридом происходит дегидратация с образованием циклического ангидрида **M** (структурный фрагмент ангидрида присутствует в кантаридине). На это также указывает массовое содержание серы в **M**, откуда его молярная масса $M(\mathbf{M}) = 32.07/0.205 = 156.4$ г/моль, что на

18 г/моль меньше, чем молярная масса **L**. Взаимодействие **M** с фураном является реакцией Дильса-Альдера, в результате которой образуется смесь двух стереоизомеров, отличающихся расположением двух пятичленных циклов в *эндо*- или *экзо*-положениях относительно мостикового атома кислорода. Определить структуры продуктов помогает приведённый в условии пример реакции Дильса-Альдера между 1,4-дизамещённым диеном и *цис*-1,2-дизамещённым диенофилом, в которой образуется два диастереомерных продукта. В нашем случае соотнесение продуктов между структурами **N** и **O** осуществляется исходя из структуры кантаридина, который получается в результате гидродесульфуризации **N** водородом на никеле Ренея. На этой стадии разрываются связи C–S с образованием связей C–H и H₂S, одновременно с этим восстанавливается связь C=C. Таким образом, тетрагидротиофеновый фрагмент в соединении **N** расположен там же, где и метильные группы в кантаридине – то есть в *эндо*-положении.



Литература:

- 1) W. G. Dauben, C. R. Kessel, K. H. Takemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6893–6894.
- 2) C. Tan, X. Liu, H. Du, *Rev. Roum. Chim.*, **2019**, 64, 271–276.

Система оценивания:

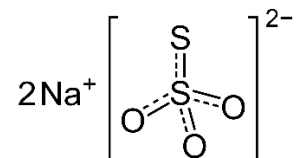
1.	Структурные формулы А – О по 1 баллу	15 баллов
		ИТОГО: 15 баллов

ДЛЯ ЖЮРИ

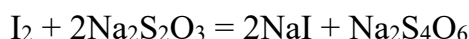
11 КЛАСС

Решение (авторы Фурлетов А.А., Филатова Е.А., Теренин В.И., Ильин М.А.)

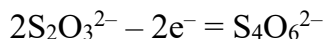
1. Брутто-формула тиосульфата натрия имеет вид $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Структурная формула тиосульфата натрия имеет вид:



Взаимодействие тиосульфата натрия с иодом протекает по уравнению:



Из сокращенного ионного уравнения полуреакции окисления тиосульфат-иона видно, что один тиосульфат-ион отдает в реакции один электрон:

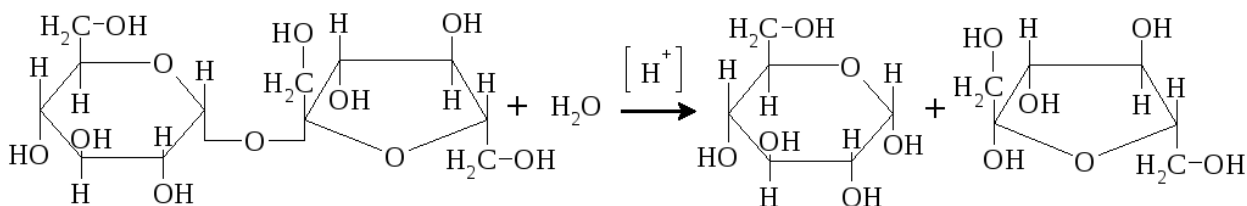


2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{CuSO}_4 + 2\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = \text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 2) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 5\text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{K} + \text{Cu}_2\text{O} + 4\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$
- 4) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

В результате реакции глюкоза превращается в соль глюконовой кислоты.

3. Уравнение реакции кислотного гидролиза (инверсии) сахарозы:



При написании уравнения реакции кислотного гидролиза (инверсии) сахарозы **допускается** указывать в качестве продуктов реакции как α -, так и β -формы углеводов.

Система оценивания

1. Брутто-формула тиосульфата натрия (задание 1) 1 балл
2. Структурная формула тиосульфата натрия (задание 1) 1 балл
3. Уравнение реакции тиосульфата натрия с иодом (задание 1) 1 балл
(если не уравнено — 0.5 б)
4. Число электронов (задание 1) 1 балл
5. Уравнения реакций (задание 2) — 4 уравнения по 0.5 балла 2 балла
(если не уравнены — по 0.25 б)
6. Уравнение реакции инверсии сахарозы (задание 3) 1 балл
(если не использованы структурные формулы — 0.5 б)
7. Точность определения концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема титранта, который участник затратил на титрование, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей

Стандартизация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
ΔV , мл	Баллы
≤ 0.10	8
0.10 – 0.20	6
0.20 – 0.30	4
0.30 – 0.40	2
0.40 – 0.50	1
> 0.50	0

8. Правильность расчета концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования) 1 балл
9. Точность определения инвертированных сахаров оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема титранта, который участник затратил на титрование, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Определение инвертированных сахаров	
ΔV , мл	Баллы
≤ 0.10	8
0.10 – 0.20	6

0.20 – 0.30	4
0.30 – 0.40	2
0.40 – 0.50	1
> 0.50	0

10. Правильность расчета массовой доли сахарозы в навеске (оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования) 1 балл

ИТОГО

25 баллов

Штрафы за нарушения техники безопасности (ТБ) и техники эксперимента (суммарно не более 3 баллов):

Нарушение	Штраф, баллы	Действия комиссии
Грубое нарушение ТБ	3	Строгое предупреждение
Порча посуды, оборудования	2	Выдать новое оборудование
Потеря выданного образца	2	Выдать новый образец
Нарушение техники работы	1	Замечание