

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

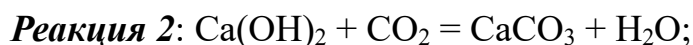
Теоретический тур

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Зарипов А.А.)

Известковая вода $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образует белые осадки в реакциях с газообразными SO_2 и CO_2 , образуя труднорастворимые CaSO_3 и CaCO_3 соответственно.

Поскольку продукт реакции не обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия, полученный осадок **C** – CaCO_3 .



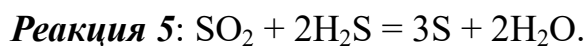
$$v(\text{CaCO}_3) = \frac{1.5 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 0.015 \text{ моль} = v(\text{CO}_2);$$

Газ, являющийся основным компонентом воздуха – это азот, **D** – N_2 .

$$v(\text{N}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101.325 \cdot 0.771}{8.314 \cdot 313} = 0.03 \text{ моль};$$

Логично предположить, что желтый осадок **F** – сера (S или S_8).

Газы, в состав которых входит сера – это SO_2 и H_2S . Реагируя между собой, они образуют серу.

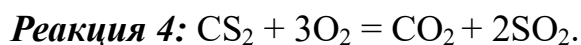


Определим молярную массу смеси газов, полученных при реакции гидролиза жидкости **A**.

$M(\text{смеси}) = 1.287 \cdot 29 = 37.323 \text{ г/моль}$. Молярная масса H_2S равна 34 г/моль , значит в смеси есть газ с молярной массой больше 37.323 г/моль . Учитывая условие задачи, можно предположить, что это CO_2 . Определим мольные доли газов в смеси.

$$37.323 = 34a + 44(1 - a), \text{ где } a \text{ – мольная доля } \text{H}_2\text{S};$$

Решая уравнение, получим $a = 0.67 = 2/3$ – мольная доля H_2S , а мольная доля CO_2 равна $1/3$. Тогда в жидкости **A** число атомов серы в 2 раза больше атомов углерода, что соответствует формуле CS_2 .



Составим уравнение «лающей реакции». Как было установлено ранее,

ее продуктами являются S, CO₂ и N₂, причем количество N₂ (0.03 моль) в два раза больше количества CO₂ (0.015 моль). Один из реагентов – CS₂, значит второй реагент (газ **B**) содержит азот и кислород. Все атомы кислорода перешли в CO₂, а все атомы азота – в N₂. Количество вещества атомов азота в молекуле N₂ равно 0.03·2 = 0.06 моль, а количество атомов кислорода в молекуле CO₂ равно 0.015·2=0.03 моль. Соотношение атомов азота и кислорода в газе **B** равно N:O=0.06:0.03=2:1. Значит газ **B** – N₂O.

Реакция 1:



A	B	C	D	E	F
CS ₂	N ₂ O	CaCO ₃	N ₂	SO ₂	S (или S ₈)

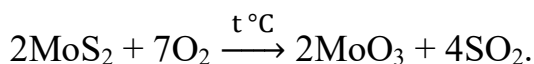
Система оценивания:

1	Вещество A – 2 балла; вещество B – 2 балла; вещества C – F по 1.5 балла <i>если состав вещества не подтверждён необходимым расчётом, то 0 баллов</i>	10 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу (отсутствие или неверные коэффициенты – 0.5 балла)	5 баллов
ИТОГО: 15 баллов		

Решение задачи 9-2 (авторы: Романов А.С.)

1. Учитывая древнюю историю элемента **X** (его знали даже древние греки!), низкая температура плавления, компонент припоя получаем, что **X = Pb**. Известно, что свинец часто путали с оловом (не просто путали, а не различали), то **Y = Sn**. Исходя из греческого названия очевидно, что **Z = Mo**.

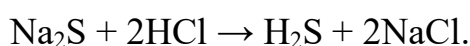
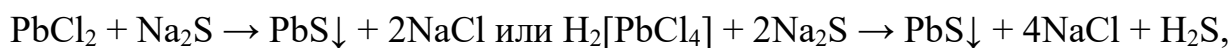
2. Почти всегда «блеском» называют сульфидные минералы, значит скорее всего свинцовый блеск **C = PbS**, молибденовый блеск **D = MoS₂**. Единственный жёлтый оксид свинца – **A = PbO**. Олово встречается в виде минерала касситерита **B = SnO₂**. Напишем уравнение сгорания сульфида молибдена(IV):



Таким образом **E = SO₂**, что можно подтвердить расчётом молярной массы

с помощью плотности: $M(\text{E}) = 22,4 \cdot 2,86 = 64$ г/моль.

3. Напишем уравнения реакций растворения припоя в соляной кислоте и реакции с сульфидом натрия:



При добавлении недостатка сульфида натрия среда в растворе будет кислой и будет наблюдаться выпадение осадка сульфида свинца, поскольку последний нерастворим в кислотах неокислителях.

Масса выпавших сульфидов составляет 1.231 г. Составим систему уравнений, принимая во внимание, что в исходной смеси $m(\text{Pb}) = a$, $m(\text{Sn}) = b$:

$$\begin{cases} a + b = 1.000 \\ \frac{a}{207} \cdot 239 + \frac{b}{119} \cdot 151 = 1.231 \end{cases}$$

Решая систему, находим $a \approx 1/3$, $b \approx 2/3$. Отсюда находим $y = 2$.

Расплавы с наименьшей температурой кристаллизации называются *эвтектическими*.

Система оценивания:

1.	Символы элементов X, Y, Z по 1 баллу.	3 балла
2.	Формулы веществ A – D и уравнение реакции сгорания по 1 баллу	5 баллов
3.	Уравнения реакций олова и свинца с соляной кислотой, уравнения реакций хлоридов металлов и сульфида натрия, а также реакция сульфида натрия с соляной кислотой – по 1 баллу. Расчёт состава припоя – 1 балл. Название расплавов – 1 балл.	7 баллов
		ИТОГО:15 баллов

Решение задачи 9-3 (автор: Крысанов Н.С.)

Рассчитаем молярную массу бинарных соединений **X-Z** с помощью уравнения Клапейрона- Менделеева:

$$pV = \frac{m}{M}RT,$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT},$$

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{446,4 \text{ г/м}^3 \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 546 \text{ К}}{101325 \text{ Па}} = 20,0 \text{ г/моль}$$

Бинарные соединения **X – Z**, представленные в условии задачи, могут иметь в своём составе лишь атомы лёгких элементы, наиболее тяжёлым из которых может быть фтор. В состав каждого из этих веществ входит один общий элемент, образующий простое вещество **A**, молярная масса которого является наименьшей в ряду **A – B – C – D – E**. Исходя из этого описания можно предположить, что это водород или его изотопы. Путём перебора изотопного состава и числа атомов водорода определим возможные формулы бинарных соединений **X – Z** с молярной массой 20 г/моль, считая, что он описывается формулой N_xS , где **N** – некоторый изотоп водорода, а **S** – атом другого элемента:

		Возможный изотоп водорода		
		Протий ^1H	Дейтерий ^2H (D)	Тритий ^3H (T)
Число атомов водорода в соединении	1	HF	-	-
	2	-	D₂O	NT₂
	3	-	ND₃	BT₃
	4	H₄O	CD₄	BeT₄

Данной молярной массе соответствуют лишь пять осмысленных с точки зрения химии вариантов – HF, D₂O, ND₃, CD₄ и BT₃. Поскольку **X** легко превращается в **Y** и **Z**, логично предположить, что в их состав входит один и тот же изотоп водорода. Тогда это D₂O, ND₃ и CD₄.

Анализируя схему, представленную в условии задачи, можно предположить, что в состав вещества **Y** помимо водорода входит элемент,

образующий твёрдое простое вещество **C**. Поскольку он является достаточно лёгким, то можно сделать выбор в пользу углерода, тогда **C** – C. Тогда **Y** представляет собой тетрадейтерометан CD₄. Аналогичным образом можно установить, что **Z** – тридейтероаммиак ND₃. По остаточному принципу **X** – это дейтериевая (тяжёлая) вода D₂O. Простые вещества **D** и **E** представляют собой азот N₂ и кислород O₂.

Дополнительным подтверждением этого факта может послужить стехиометрическое соотношение веществ **Y** и **Z**, образующихся из навесок **B** одинаковой массы. Проверим наше предположение с помощью уравнений химических реакций, считая, что степень окисления элемента **A** равна +k:

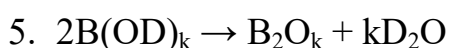
1. $4B + kC \rightarrow B_4C_k$
2. $3B + 0,5kN_2 \rightarrow B_3N_k$
3. $B_4C_k + 4kD_2O \rightarrow 4B(OD)_k + nCD_k \uparrow$
4. $B_3N_k + 3kD_2O \rightarrow 3B(OD)_k + nND_k \uparrow$

$$n(CD_4) = k \cdot n(B_4C_k) = \frac{k}{4} \cdot n(B),$$

$$n(ND_3) = k \cdot n(B_3N_k) = \frac{k}{3} \cdot n(B),$$

$$\frac{V(CD_4)}{V(ND_3)} = \frac{n(CD_4)}{n(ND_3)} = \frac{3}{4}.$$

Тогда вещество **I** представляет собой дейтероксид элемента **B** B(OD)_k, который при нагревании разлагается на оксид B₂O_k и дейтериевую воду согласно уравнению реакции:



Согласно условию задачи $\nu(B(OD)_k) = \nu(D_2O)$, откуда $k = 2$. Тогда твёрдое простое вещество **B** образовано двухвалентным элементом с молярной массой меньше, чем у углерода, что соответствует бериллию.

A	B	C	D	E	F
D ₂	Be	C	N ₂	O ₂	Be ₂ C
G	H	I	X	Y	Z
Be ₃ N ₂	BeO	Be(OD) ₂	D ₂ O	CD ₄	ND ₃

Система оценивания:

1.	Вычисление молярной массы соединений X–Z	3 балла
2.	Определение химических формул соединений A–I, подтверждённое логическими рассуждениями по 1 баллу	9 баллов
3.	Определение химических формул соединений X–Z, подтверждённое логическими рассуждениями по 1 баллу	3 балла
		Итого: 15 баллов

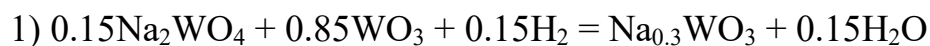
Решение задачи 9-4 (автор: Серяков С.А.)

1. Выразим молярную массу Na_xWO_3 и массовую долю натрия в нём:

$$M(\text{Na}_x\text{WO}_3) = 23 \cdot x + 184 + 3 \cdot 16 = 23x + 232 ;$$

$$\omega(\text{Na})/100\% = 23x/(23x + 232) = 0.0289, \text{ откуда } \underline{x = 0.3}.$$

Реакция, осуществленная Вёлером:



Допустима запись уравнения с коэффициентами кратными приведенным.

2. По условию растворение A^* в кислоте сопровождается только образованием двух солей, можно предположить, что в составе бинарного A^* содержится металл в двух различных степенях окисления, тогда при растворении в кислоте образуются соли **В** и **Г** состоящие из аниона кислоты **У** и металла в соответствующих степенях окисления.

Пусть $\text{В} = \text{MZ}_m$, $\text{Г} = \text{MZ}_n$, причем $m > n$ судя по тому что массовая доля **М** в **Г** больше. Выразим массовые доли **М** в составе солей:

$$\omega(\text{В})/100\% = M(\text{М})/(M(\text{М}) + m \cdot M(\text{Z})), \text{ откуда}$$

$$m \cdot M(\text{Z}) = M(\text{М}) \cdot (100\% / \omega(\text{В}) - 1) = 2.571 \cdot M(\text{М}),$$

аналогично для **Г**:

$$n \cdot M(\text{Z}) = M(\text{М}) \cdot (100\% / \omega(\text{Г}) - 1) = 1.717 \cdot M(\text{М}).$$

Откуда $m/n = 1.5$. Либо **М** проявляет степени окисления +3 в **В** и +2 в **Г**, либо +6 в **В** и +4 в **Г**. Предпочтительнее выглядит первый вариант, поскольку соединения металлов в высоких степенях окисления не склонны растворяться в кислотах. Достаточно взглянуть в таблицу растворимости, чтобы очертить круг металлов, проявляющих устойчивые степени окисления +2 и +3 в растворимых солях – это железо и хром. Упоминание **А** в школьных пособиях

ограничивает рассмотрение V, Mn, Ni, Co, для которых степени окисления +2 и +3 также характерны, но либо соединения не изучают в школе (V), либо имеются сомнения в устойчивости водного раствора, содержащего M^{3+} (Mn, Ni, Co).

Для хрома $M(Z) = 0.857 \cdot M(\text{Cr}) = 44.56$ г/моль для одновалентного аниона, 89 г/моль для двухвалентного и 133.7 г/моль для трехвалентного.

Для железа $M(Z) = 0.857 \cdot M(\text{Fe}) = 48$ г/моль для одновалентного аниона, **96 г/моль** для двухвалентного и 144 г/моль для трехвалентного.

Среди анионов распространенных кислот подходит сульфат-анион, $Y = \text{H}_2\text{SO}_4$. Следовательно соли **B** и **Г** это $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 , соответственно. Выйти на эти формулы можно, вспомнив что один из оксидов железа красного цвета, а старинный способ получения серной кислоты – прокаливание купоросов. В этом случае достаточно будет подтвердить свой выбор по массовой доле металла в соли.

При растворении A^* в кислоте Y других веществ кроме солей **B** и **Г** не указано, следовательно A^* оксид железа, содержащий одновременно Fe^{+2} и Fe^{+3} . По условию формульная единица A^* содержит лишь один атом кислорода, в таком случае $A^* = \text{Fe}_y\text{O}$. Составим уравнение его растворения в кислоте:



по условию $(3y - 2)/(1 - y) = 7$, откуда **y = 0.9**.

Формула нестехиометрического оксида $A^* = \text{Fe}_{0.9}\text{O}$, значит $A = \text{FeO}$. Соль **B** в таком случае содержит двухвалентное железо, а ее кислородсодержащий анион разлагается при нагревании с выделением летучего газа (либо других веществ, не загрязняющих твердый целевой продукт).

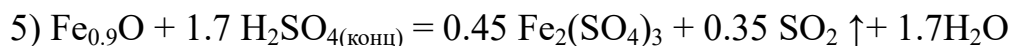
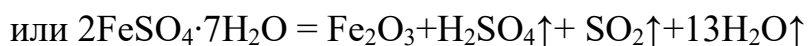
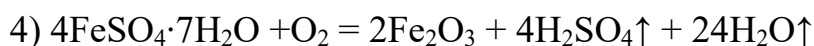
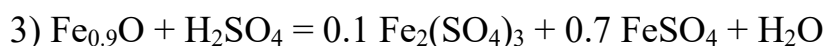
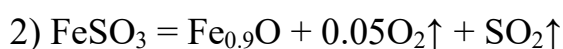
$$\omega(\text{Fe})/100\% = 56k/(56k + 2 \cdot M(Z)) = 0.412,$$

для соли Fe_kZ_2 . Для k -валентного аниона Z получим $M(Z) = 40k$, откуда при $k = 2$ подходит сульфит-ион, таким образом **B** = FeSO_3 . Разложение соли **B** при 475°C сопровождается выделением не только SO_2 , но и кислорода, поскольку происходит повышение степени окисления железа при образовании A^* .

По этой причине имеет место зависимость состава A^* от давления $X = O_2$. Кристаллогидрат железного купороса имеет состав $D = FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и доступен из отходов металлообработки, а при его разложении получают красящий пигмент $Fe_2O_3 = E$. Fe_2O_3 также выступает в роли катализатора окисления SO_2 до SO_3 и способствует появлению серной кислоты среди продуктов разложения $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ на воздухе.

A	A*	Б	В	Г	Д	Е	X	Y
FeO	Fe _{0.9} O	FeSO ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeSO ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Fe ₂ O ₃	O ₂	H ₂ SO ₄

Уравнения реакций:



Верными считать уравнения с участием $Fe_{0.9}O$, в которых коэффициенты будут кратны приведенным.

3. Не указанный в условии оксид железа стехиометрического состава это $Fe_3O_4 = Fe_{0.75}O$, пусть на 1 моль FeO в твердом растворе $Fe_{0.9}O$ приходится b моль $Fe_{0.75}O$. Индекс железа в смеси составит $(1 + 0.75b)/(1 + b) = 0.9$, откуда $b = 2/3$ моль $Fe_{0.75}O$. Выразим его массовую долю FeO в A^* :

$$\omega(FeO) = M(FeO) \cdot 1 \cdot 100\% / (M(FeO) \cdot 1 + M(Fe_{0.75}O) \cdot b) = \underline{\underline{65.06\%}},$$

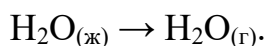
значит $\omega(Fe_3O_4) = 100\% - \omega(FeO) = \underline{\underline{34.94\%}}$.

Система оценивания:

1	Значение $x = 0.3$ – 1 балл уравнение реакции получения – 1 балл	2 балла
2	Вещества A, Б, В, Г, Д, Е, X, Y по 1 баллу Уравнения реакций 2 – 5 по 1 баллу	12 баллов
3	Массовая доля FeO $\approx 65\%$ либо $Fe_{0.75}O / Fe_3O_4 \approx 35\%$ в A^*	1 балл
ИТОГО: 15 баллов		

Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.):

1. Процесс испарения воды можно описать реакцией:



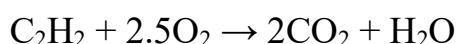
Согласно закону Гесса, теплота этой реакции может быть найдена как полуразность теплот реакций 2 и 1: $Q_{\text{исп.}}(\text{H}_2\text{O}) = (802 - 890)/2 = -44$ кДж/моль. Полученная теплота отрицательна, так как процесс испарения воды эндотермичен.

Примечание: знак теплоты испарения воды отличается от принятого в школьной программе по физике вследствие выбора разных систем отсчёта.

2. Так как разница в теплотах обусловлена испарением воды, необходимо подобрать горючие вещества, при сгорании которых не образуется воды. Примеры: CS_2 , S, C, Al, C_2N_2 . Обязательными условиями являются горючесть и отсутствие воды в продуктах реакции.

Примечание: в общем случае различия между минимальной и максимальной теплотой сгорания могут быть обусловлены не только агрегатным состоянием воды, однако при ответе на вопрос необходимо опираться на информацию, приведённую в условии задачи.

3. Реакция сгорания 1 моль ацетилена выглядит следующим образом:

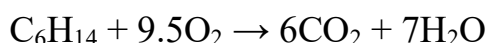


Вычислим тепловой эффект этой реакции, используя следствие из закона Гесса и приведённые в условии данные:

$$\begin{aligned} Q_{\text{ср.}}(\text{C}_2\text{H}_2) &= Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) + 2Q_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр.}}(\text{C}_2\text{H}_2) = 286 + 396 \cdot 2 - (-227) = \\ &= 1305 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Поскольку в условии приведена теплота образования жидкой воды, полученное значение – высшая теплота сгорания. Поскольку в реакции сгорания образуется 1 моль воды, низшая теплота сгорания будет на 44 кДж/моль меньше и составит $1305 - 44 = 1261$ кДж/моль.

4. Уравнение реакции сгорания 1 моль гексана имеет следующий вид:

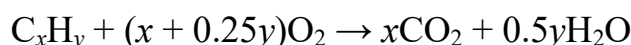


В реакции сгорания образуется 7 моль воды, то есть высшая теплота сгорания будет больше низшей на $7 \cdot 44 = 308$ кДж/моль. Это составляет 7.9 % от низшей теплоты сгорания, откуда

$$Q_{\text{сг.}}^{\text{низш.}}(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 308 / 0.079 = 3900 \text{ кДж/моль.}$$

Тогда высшая теплота сгорания равна $3900 + 308 = 4208$ кДж/моль.

5. Запишем в общем виде реакцию сгорания C_xH_y :



Обратим внимание, что приведённые в условии теплоты – удельные. Мольная теплота этой реакции равна $46.91 \cdot M$, если образуется жидкая вода, и $44.32 \cdot M$, если образуется газообразная вода (M – молярная масса соединения, равная $12x + y$). Разница между этими теплотами, равная $2.59 \cdot M$, соответствует теплоте испарения воды, умноженной на коэффициент $0.5y$, то есть $44 \cdot 0.5y = 22y$. Отсюда следует, что для целых x и y должно выполняться соотношение: $2.59 \cdot M = 22y$, или $2.59 \cdot (12x + y) = 22y$, что после преобразований даёт $x = 0.625y$. Простейшее решение данного уравнения в целых числах наблюдается при $x = 5$ и $y = 8$. Тогда искомый углеводород – C_5H_8 , его молярная масса равна 68 г/моль, а его высшая и низшая теплоты сгорания равны соответственно $46.91 \cdot 68 = 3190$ кДж/моль и $44.32 \cdot 68 = 3014$ кДж/моль.

Система оценивания:

1	Теплота испарения воды	1.5 балла
2	Примеры трёх веществ по 0.5 балла	1.5 балла
3	Уравнение реакции сгорания – 1 балл Расчёт высшей теплоты сгорания – 1 балл Расчёт низшей теплоты сгорания – 1 балл	3 балла
4	Уравнение реакции сгорания – 1 балл Расчёт высшей теплоты сгорания – 1 балл Расчёт низшей теплоты сгорания – 1 балл	3 балла
5	Формула неизвестного углеводорода – 3 балла Уравнение реакции сгорания – 1 балл Расчёт высшей теплоты сгорания – 1 балл Расчёт низшей теплоты сгорания – 1 балл	6 баллов
Итого:		15 баллов

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

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Андреев М.Н.)

Определим металл. Предположим, что после сжигания образовался оксид Me_2O_x массой 3.2 г из соответственно $5.6/2=2.8$ г металла. Составим уравнение

$$2.8 / 3.2 = 2M / (2M + 16x), M = 56x$$

x	M	X	комментарий
1	56	Fe	не подходит, т.к. нет валентности 1
2	112	Cd	подходит
3	168	-	
4	224	Fr	

$\nu(\text{Cd}) = 2.8 / 112 = 0.025$ моль. Найдем молярную массу Y в расчете на 1 Cd:

$M(Y) = 3.6 / 0.025 = 144$ г/моль, $144 - 112 = 32$ что вместе с желтым цветом вещества свидетельствует о сере. Также увеличение массы известковой воды соответствует 0,025 моль сернистого газа: $\nu(\text{SO}_2) = 1.6 / 64 = 0.025$ моль

Найдём среднюю молярную массу газов после сгорания $M = 2 \cdot 29 = 58$ г/моль. Её могут составлять углекислый и сернистый газы, вызывающие помутнение известковой воды. Пусть $\nu(\text{CO}_2) = y$, а $\nu(\text{SO}_2) = z$ составим систему уравнений

$$\begin{cases} 44y + 64z = 14.5 \\ y + z = 14.5 / 58 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} y = 0.075 \\ z = 0.175 \end{cases}$$

$\nu(\text{CO}_2) = 0.075$ моль, а $\nu(\text{SO}_2) = 0.175$ моль из которых 0.025 моль образовалось из серы, тогда $\nu(\text{C}) : \nu(\text{S}) = \nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{SO}_2) = 0.075 : 0.150 = 1 : 2$. Это соответствует 0.075 моль CS_2 .

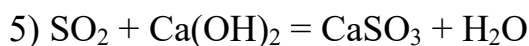
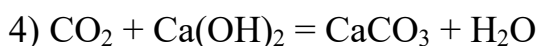
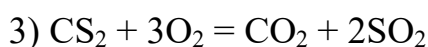
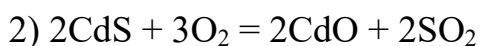
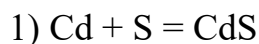
Проверим по массе исходной жидкости

$$m(\text{S}) + m(\text{CS}_2) = 0.025 \cdot 32 + 0.075 \cdot 76 = 6.5 \text{ г}$$

Количественный состав жидкости может быть выражен:

	мольн. %	масс. %
S	25	12.3
CS ₂	75	87.7

Уравнения реакций:



X – Cd, **Y** – CdS и **Z** – CdO

Система оценивания:

1	Веществ X , Y и Z по 2 балла	6 баллов
2	Качественный состав жидкости (указание на сероуглерод и серу по 1 баллу) Количественный состав раствора серы в сероуглероде (принимаются и массовые, и мольные доли) – 2 балла	4 балла
3	Уравнения 1-5 по 1 баллу	5 баллов
ИТОГО: 15 баллов		

Решение задачи 10-2 (автор: Просвирин А.П.)

1. Из перечисленных сфер применения металла **X** можно предположить, что это никель. Никель в земной коре представлен в основном в виде сульфидов и арсенидов, так что можем проверить вывод расчетом:

$$\nu(\text{Ni}) = \frac{87.81}{0.6 \cdot 58.7} = 2.493 \text{ моль}$$

При обжиге неизвестного минерала металл переходит в наиболее устойчивый оксид – NiO. Допустим, что **Z** содержит 1 атом никеля, тогда:

$$\nu(\text{Z}) = n(\text{NiO}) = n(\text{Ni}) = 2.493 \text{ моль}$$

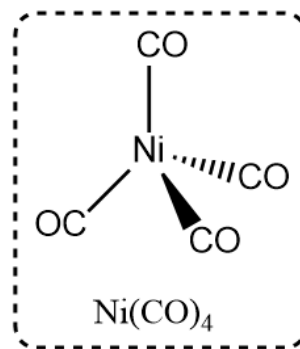
$$M(\text{Z}) = \frac{500 \cdot 2}{2.493 \cdot 3} = 133.7 \text{ г/моль}$$

Под полученную молярную массу идеально подходит минерал никелин – арсенид никеля NiAs. Тогда **X** – Ni, **A** – NiO, **Z** – NiAs.

Попытка выделение металла **Y** с помощью железного гвоздя позволяет предположить, что **Y** – металл, расположенный левее водорода в ряду напряжения металлов. Из 3d металлов таковым является только медь.

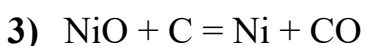
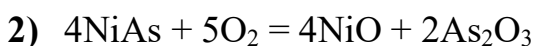
2. Соединения никеля придают стеклам зеленый цвет.

3. Присоединить к металлу и отщепить от него из хорошо известных ядовитых газов можно только угарный газ $C - CO$, в результате получится легколетучая жидкость **В** – $Ni(CO)_4$. Карбонил никеля имеет тетраэдрическое строение.



Количество CO в карбониле никеля можно определить с помощью правила 18 электронов: никель в степени окисления 0 имеет 10 электронов, для заполнения оболочки инертного газа ему не хватает 8 электронов, которые он может взять из 4 молекул CO .

4. Уравнения реакций:



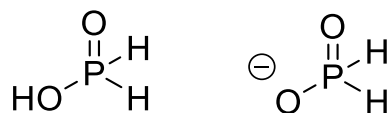
Система оценивания:

1.	Определение металлов X и Y по 2 балла Определение соединений A – C по 1 баллу. Определение Z – 1 балл	8 баллов
2.	Указание на зелёный цвет стекла	1 балл
3.	Изображение связей Ni-C – 1 балл Указание на тетраэдрическое строение – 1 балл	2 балла
4.	Уравнения реакций 1 – 4 по 1 баллу.	4 балла
Итого: 15 баллов		

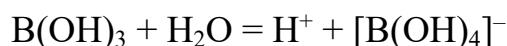
Решение задачи 10-3 (автор: Болматенков Д.Н.)

Атомов водорода в искомой кислоте – 3, однако к кислотной диссоциации способен лишь один из них. Такое наблюдается, когда оставшиеся атомы водорода находятся не в составе OH -групп, а напрямую связаны с атомами с низкой электроотрицательностью. Это реализуется, например, в органических кислотах (CH_3COOH). В неорганике самым известным примером подобного являются низшие кислоты фосфора. Под описание подходит **фосфорноватистая кислота H_3PO_2** . При наличии аргументации подходят и другие неорганические кислоты, содержащие два неподвижных и один

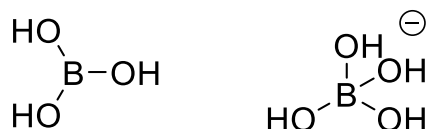
подвижный атом водорода и стабильные в водном растворе.



Однако кажущаяся основность кислоты 3 реализуется и в других случаях. Одним из широко известных примеров такого типа является **борная кислота** H_3BO_3 , действующая в растворе не как донор протона, а как акцептор гидроксид-иона:



Стоит отметить, что за счёт частичной олигомеризации борная кислота способна проявлять и более высокую основность, что реализуется в концентрированных щелочных растворах.



Последняя кислота удовлетворяет условию только по качественным показателям (реальная и кажущаяся основность), однако проявляет довольно низкую кислотность и не позволяет достичь приведённой в условии величины рН.

Среда рассматриваемых растворов достаточно кислая, чтобы можно было пренебречь присутствием гидроксид-ионов. Тогда набор уравнений, описывающая раствор, будет выглядеть следующим образом:

$$[\text{H}^+] = [\text{X}^-]$$

$$C = [\text{X}^-] + [\text{HX}]$$

$$K = \frac{[\text{X}^-][\text{H}^+]}{[\text{HX}]}$$

что после преобразований сводится к уравнению вида:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]}$$

Это квадратное уравнение и даёт результат, полученный Петей в самом конце.

В случае слабо выраженной диссоциации кислоты концентрация протонов

в растворе мала по сравнению с аналитической концентрацией кислоты (что эквивалентно условию $C \approx [HA]$). В этом случае квадратное уравнение упрощается следующим образом:

$$K = \frac{[H^+]^2}{C} \quad \text{или} \quad [H^+] = \sqrt{K \cdot C}$$

Последняя формула хорошо работает в концентрированных растворах слабых кислот, но, по-видимому, одно из этих условий в задаче нарушается. Именно это противоречие и обнаружил В.И. во втором по счёту решении Пети.

Используя верную ($[H^+]_в = 10^{-1.265} = 0.0323$) и неверную ($[H^+]_{нев} = 10^{-1.265} = 0.0543$) концентрации, запишем систему уравнений:

$$K = \frac{[H^+]_в^2}{C - [H^+]_в}$$

$$K = \frac{[H^+]_{нев}^2}{C}$$

Система имеет решение при $C = 0.05$ и $K = 0.059$. Константа кислотности H_3PO_2 достаточно высока, что и привело к ошибке при использовании приближённой формулы.

Стоит отметить, что аналогичные рассуждения могут быть проведены с использованием величины степени диссоциации кислоты (α), что также оценивается полным баллом.

pH водного раствора NaX отличается от 7 за счёт гидролиза. В растворе создаётся концентрация гидроксид-ионов, равная $[OH^-] = 10^{-(14-7.5)} = 10^{-6.5}$. Стоит учесть, что при такой низкой концентрации гидроксид-ионов нельзя игнорировать автопротолиз воды и пренебрегать ионами H^+ . Запишем уравнение электронейтральности:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [X^-]$$

И уравнение материального баланса:

$$C_0 = [Na^+] = [X^-] + [HX]$$

С учётом известных концентраций $[H^+]$ и $[OH^-]$ найдём концентрацию $[HX]$:

$$[HX] = [OH^-] - [H^+] = 2.85 \cdot 10^{-7}$$

и подставим полученную величину в уравнение для константы кислотности,

чтобы найти $[X^-]$:

$$[X^-] = \frac{K[HX]}{[H^+]} = \frac{0.059 \cdot 2.85 \cdot 10^{-7}}{10^{-7.5}} = 0.532$$

Тогда аналитическая концентрация соли равна $C_0 = [X^-] + [HX] \approx [X^-] = 0.532$ М. Рассмотрим 1 л раствора соли. Данный раствор содержит $1000 \cdot 1.04 \cdot 0.045 = 46$ г соли, а её молярная масса равна $46.8/0.532 = 88$ г/моль. За вычетом натрия и двух атомов водорода получим остаток 63 г/моль. Предположив, что кислота кислородсодержащая, получим для двух атомов кислорода формулу H_3PO_2 .

При полной диссоциации трёхосновной кислоты концентрацией 0.05 М образуется 0.15 М протонов. Величина рН составит 0.82(4).

Система оценивания:

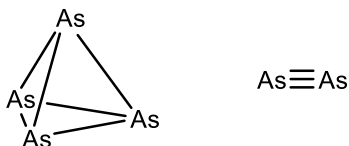
1	Брутто-формулы двух кислот, удовлетворяющих условию, с обоснованием их кажущейся и реальной основности (без обоснования – 0 б) по 1 баллу Структурные формулы нейтральной и анионной форм каждой из кислот по 0.5 балла	4 балла
2	Запись квадратного уравнения относительно $[H^+]$ или α – 1 балл Запись упрощённой формы квадратного уравнения относительно $[H^+]$ или α – 1 балл Запись системы уравнений для расчёта К и С – 1 балл Верное значение С – 1 балл Верное значение К – 1 балл	5 баллов
3	Расчёт аналитической концентрации соли – 2 балла Молярная масса соли – 1 балл Формула кислоты – 1 балл	4 балла
4	Расчёт рН H_3PO_2 в допущении, что кислота сильная и трёхосновная	1 балл
Итого 15 баллов		

Решение задачи 10-4 (автор: Курамшин Б. К.)

1. Четырёх- и двухатомные молекулы в газовой фазе существуют для фосфора и его аналога – мышьяка.

В качестве верных принимаются ответы сера, селен и теллур – в газообразном состоянии они также существуют в виде сложной смеси молекул (правда, содержащей большее разнообразие частиц, таких как S_n , $n = 1 \dots 8$).

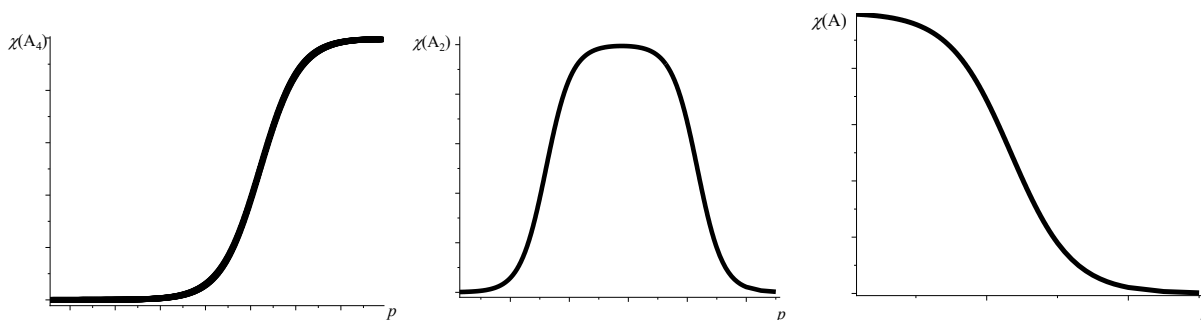
Структурные формулы молекул As_4 и As_2 аналогичны структуре P_4 и N_2 :



2. Выражения для констант равновесия:

$$K_1 = \frac{d}{m^2}; \quad K_2 = \frac{t}{d^2}.$$

3. При больших давлениях, согласно принципу Ле Шателье, оба равновесия сдвинуты вправо, значит, в пределе больших давления мольная доля A_4 стремится к 1, а A и A_2 – к нулю. Наоборот, в пределе малых давлений мольная доля A стремится к 1, а A_2 и A_4 – к нулю. Для A_2 , таким образом, зависимость проходит через максимум.



4. Равновесное общее давление p складывается из давлений 3 компонентов, при этом d и t легко выражаются через константы равновесия и m .

$$d = K_1 m^2; \quad t = K_2 d^2 = K_2 K_1^2 m^4$$

$$p = m + d + t = m + K_1 m^2 + K_2 K_1^2 m^4.$$

Начальное давление – это давление чистого тетрамера. Поскольку каждый тетрамер дает либо 1 молекулу A_4 , либо 2 молекулы A_2 , либо 4 молекулы A в равновесии, то:

$$p_0 = \frac{m}{4} + \frac{d}{2} + t = \frac{m}{4} + \frac{K_1 m^2}{2} + K_2 K_1^2 m^4.$$

5. Видно, что m в экспериментальных выражениях выражено через разность давлений. Выразим из нее m строго.

$$p - p_0 = \frac{3m}{4} + \frac{K_1 m^2}{2}$$

$$\frac{K_1 m^2}{2} + \frac{3m}{4} - (p - p_0) = 0$$

Дискриминант квадратного уравнения:

$$D = \frac{9}{16} + 4 \cdot \frac{K_1}{2} \cdot (p - p_0) = \frac{9}{16} \cdot \left(1 + \frac{32}{9} K_1 (p - p_0) \right).$$

Положительный корень уравнения:

$$m = \frac{-\frac{3}{4} + \sqrt{\frac{9}{16} \cdot \left(1 + \frac{32}{9} K_1 (p - p_0) \right)}}{K_1} = \frac{3}{4K_1} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{32}{9} K_1 (p - p_0)} \right).$$

Упростим выражение с учетом приведенного в условии приближения:

$$m \approx \frac{3}{4K_1} \left(-1 + 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{32}{9} K_1 (p - p_0) - \frac{1}{8} \cdot \frac{32^2}{9^2} K_1^2 (p - p_0)^2 \right).$$

$$m \approx \frac{4}{3} (p - p_0) - \frac{32}{27} K_1 (p - p_0)^2.$$

Видно, что коэффициент при первой степени разности давлений не зависит от температуры и составляет 4/3, то есть $\alpha = 1.33$.

Рассчитаем константы равновесия из коэффициентов при квадратах разностей давлений:

$$K_{1,1030} = 10.2 \cdot 27/32 = 8.61;$$

$$K_{1,1050} = 4.18 \cdot 27/32 = 3.52.$$

Затем рассчитаем энтальпию и энтропию реакции:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{1,1050}}{K_{1,1030}} = \frac{8.314 \cdot 1030 \cdot 1050}{1050 - 1030} \ln \frac{3.52}{8.61} = -402.1 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta_r G^\circ_{1030} = -8.314 \cdot 1030 \cdot \ln 8.61 = -18436 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{-402100 + 18436}{1030} = -372 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Система оценивания:

1	2 примера элемента А – по 0.5 балла Структурные формулы 2 молекул (для любого из двух элементов) – по 0.5 балла	2 балла
2	Выражения для 2 констант равновесия – по 1 баллу	2 балла
3	Указание на графике пределов при малых p для каждой из мольных долей – 1 балл (Если при малых p какой-то из графиков имеет неверный предел – 0 баллов) Указание на графиках пределов при больших p – 1 балл (Если при малых p какой-то из графиков имеет неверный предел – 0 баллов) Указание прохождения через максимум доли димера – 1 балл	3 балла
4	2 выражения – по 1.5 балла (Если не приведены выкладки – 0 баллов; Если верно получены выражения через m, d, t , но неверны итоговые выражения – по 1 баллу).	3 балла
5	Значение α – 1 балл (Если нет выкладок – 0 баллов) Значения 2 констант равновесия – по 1 баллу (Если нет выкладок – 0 баллов) Значения энтальпии и энтропии реакции – по 1 баллу (верное решение иным способом – полный балл, Если нет выкладок – 0 баллов)	5 баллов
Итого:		15 баллов

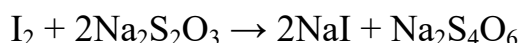
Решение задачи 10-5 (автор: Качмаржик А.Д.)

1. Из условий задачи можно определить эквивалентную молярную массу X , для этого необходимо узнать, сколько моль иода пошло на реакцию с X .

Итак, общее количество иода:

$$v_{\text{общ}}(\text{I}_2) = \frac{0.240 \text{ г/л} \cdot 0.150 \text{ л}}{253.8 \text{ г/моль}} = 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Иод реагирует с тиосульфатом по уравнению



Количество вещества тиосульфата:

$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.00800 \text{ л} \cdot 0.0105 \text{ моль/л} = 8.40 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

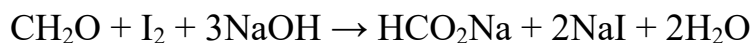
Тогда количество вещества иода, пошедшего на реакцию с X , равно:

$$\nu(I_2) = 1.42 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{2} \cdot 8.4 \cdot 10^{-5} = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Эквивалентная молярная масса **X**:

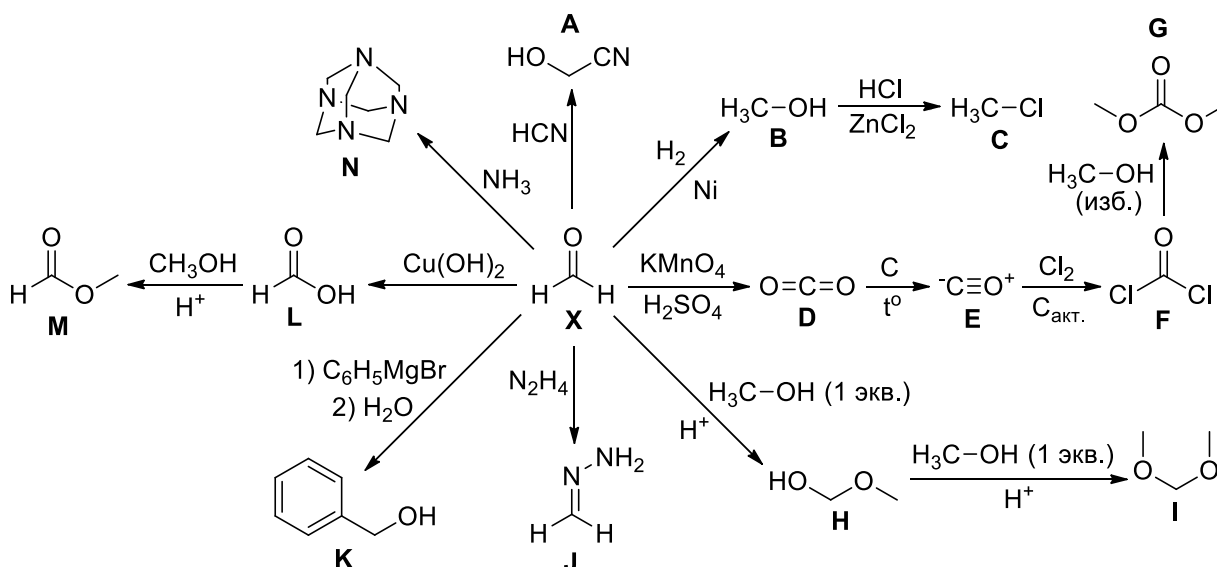
$$M_{\text{экв}}(\mathbf{X}) = \frac{m(\mathbf{X})}{2 \cdot \nu(I_2)} = \frac{3.0 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{2 \cdot 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} = 15 \text{ г/моль}$$

С учётом того, что в условии говорится про электрофильные свойства, но не говорится о нуклеофильных, а также исходя из представленных на схеме реакций, можно предположить, что это формальдегид (CH_2O), для окисления которого в формиат необходимо 2 электрона, а $15 \cdot 2 = 30$ г/моль, что соответствует его молярной массе. Формальдегид реагирует с щелочным раствором иода согласно уравнению



2. Превращения, описанные в задаче, возможны благодаря окислительным, восстановительным и электрофильным свойствам формальдегида. Так, при восстановлении формальдегида водородом на никеле образуется метанол **В**, при окислении перманганатом калия в кислой среде – углекислый газ **Д**, а при окислении гидроксидом меди – муравьиная кислота **Л**. При взаимодействии формальдегида с синильной кислотой (цианид – нуклеофил) образуется циангидрин **А**, при взаимодействии с гидразином – гидразон **Ж**, а с фенилмагнибромидом формальдегид реагирует с образованием бензилового спирта **К**. С аммиаком формальдегид даёт уротропин **Н**. С метанолом в щелочной среде формальдегид образует полуацеталь **И**, а с избытком метанола – ацеталь **І**. Взаимодействие метанола с хлороводородом в присутствии хлорида цинка приводит к образованию метилхлорида **С**. Углекислый газ реагирует с углеродом при нагревании с образованием монооксида углерода **Е**. Дальнейшая реакция с хлором в присутствии активированного угля даёт фосген **Ф**. Взаимодействие фосгена с избытком метанола приводит к образованию диметилкарбоната **Г**. Из муравьиной кислоты под действием метанола в кислой среде получается метилформиат **М**.

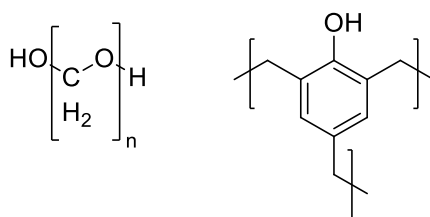
Решение продублировано на схеме:



Уравнение взаимодействия CH₂O с перманганатом калия:



3. При длительном хранении формальдегид полимеризуется, образуя параформ. При взаимодействии фенола с формальдегидом получают фенолформальдегидные смолы.



Система оценивания:

1.	Два уравнения реакций по 0.75 балла, вещество X – 1 балл	2.5 балла
2.	Структуры веществ A – C и F – N – по 0.75 балла Структуры веществ D и E – по 0.5 балла Уравнение реакции – 1 балл <i>В качестве правильного ответа засчитываются как структурные формулы, так и молекулярные формулы, но при условии, что они записаны так, что по ним однозначно считается структура соединения (например, C₆H₅CH₂OH или HCOOCH₃)</i>	11 баллов
3.	Элементарные звенья параформа и фенолформальдегидной смолы – по 0.75 балла	1.5 балла
	ИТОГО:	15 баллов

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

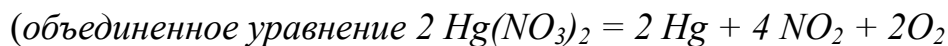
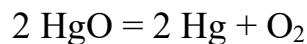
Решение задачи 11-1 (автор: Седов И.А.):

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:

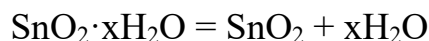


засчитывается как два верных отдельных – 1 балл)

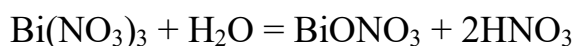
Массовая доля ртути в образце $0.61/5 \cdot 100\% = 12.2\%$. Значит, на калај приходится $100\% - 49.0\% - 23.4\% - 12.2\% = 15.4\%$ массы.

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.

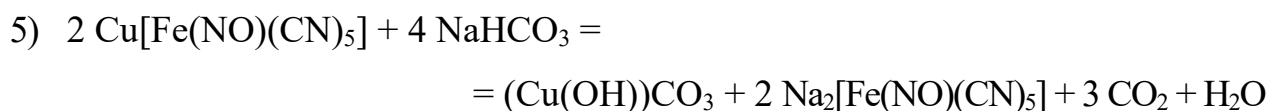
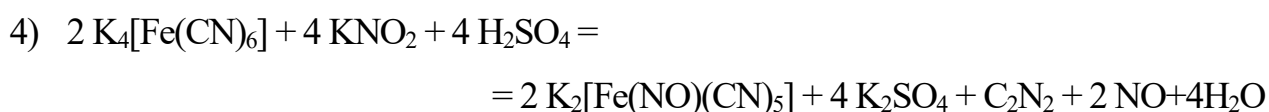
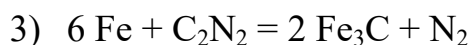
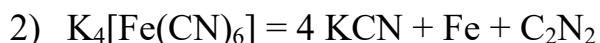
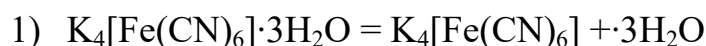
Тогда простое вещество **F** – это N_2 .

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

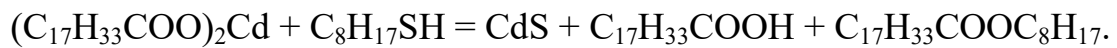
$$\omega(O) = 16n / (16n + 2M(R)) = 0.288,$$

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

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		

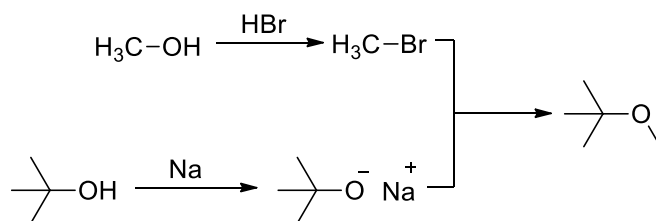
Решение задачи 11-4 (автор: Бахтин С.Г.)

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.

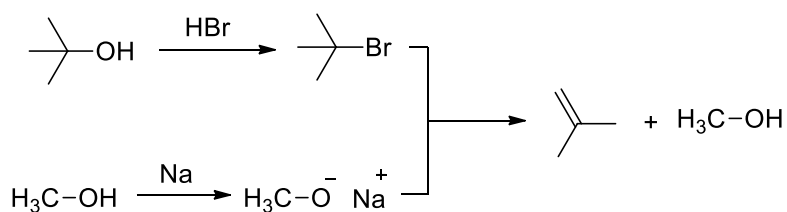
1. Алкильные группы R у карбокатионного центра обладают электронодонорным индуктивным эффектом. Карбокатион – электронодефицитная частица, поэтому, чем больше таких групп, тем более он стабилен: $\text{CH}_3^+ < \text{MeCH}_2^+ < \text{Me}_2\text{CH}^+ < \text{Me}_3\text{C}^+$.

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.

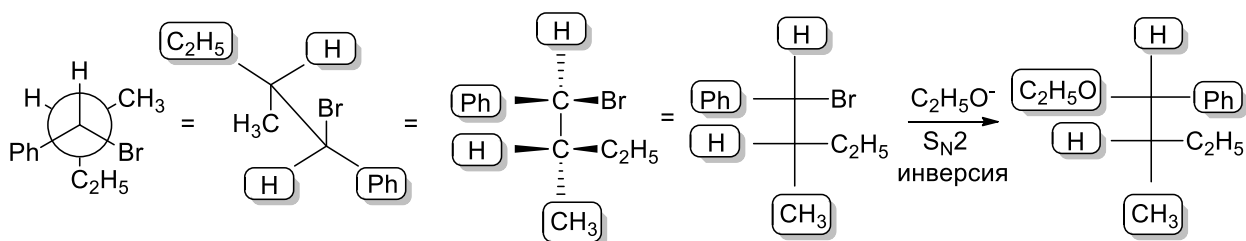
3. В структуре эфира $\text{R}^1\text{-O-R}^2$ по данным спектроскопии ЯМР 2 типа атомов H в соотношении 1:3; очевидно, это метил-*трет*-бутиловый эфир $\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_3$. Поскольку в условии говорится, что реакция Вильямсона протекает по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму, а в п. 2 мы установили, 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:



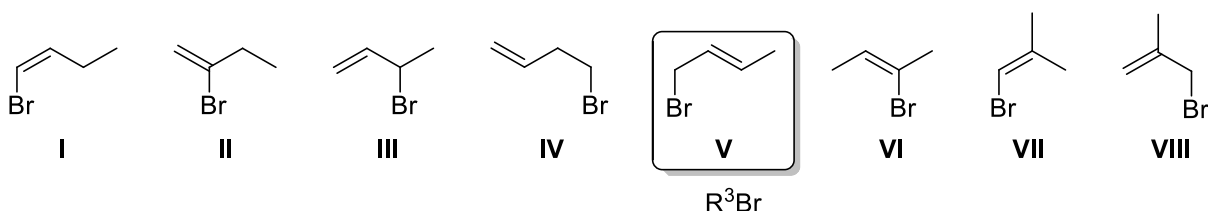
Если в первой и второй стадиях поменять спирты местами, то метилат-анион, полученный из метанола, не сможет нуклеофильно атаковать *трет*-бутилбромид (п. 2), поэтому произойдет реакция отщепления и получится изобутилен.



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. $M(\text{R}^3\text{Br}) = 79.90/0.5919 = 135.0$ г/моль; $M(\text{R}^3) = 135.0 - 79.9 = 55.1$ г/моль. Обозначим R^3 как C_xH_y , при этом единственный разумный вариант получается, когда $x = 4$ и $y = 7$, т.е. $\text{R}^3\text{Br} = \text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$. Степень неопределённости бромида $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$ – 1 (одна $\text{C}=\text{C}$ связь или один насыщенный цикл). С учётом того, что бромид обесцвечивает бромную воду, подходит вариант с $\text{C}=\text{C}$ связью. Существует 8 таких изомерных бромбутенов (без учёта стереоизомерии):



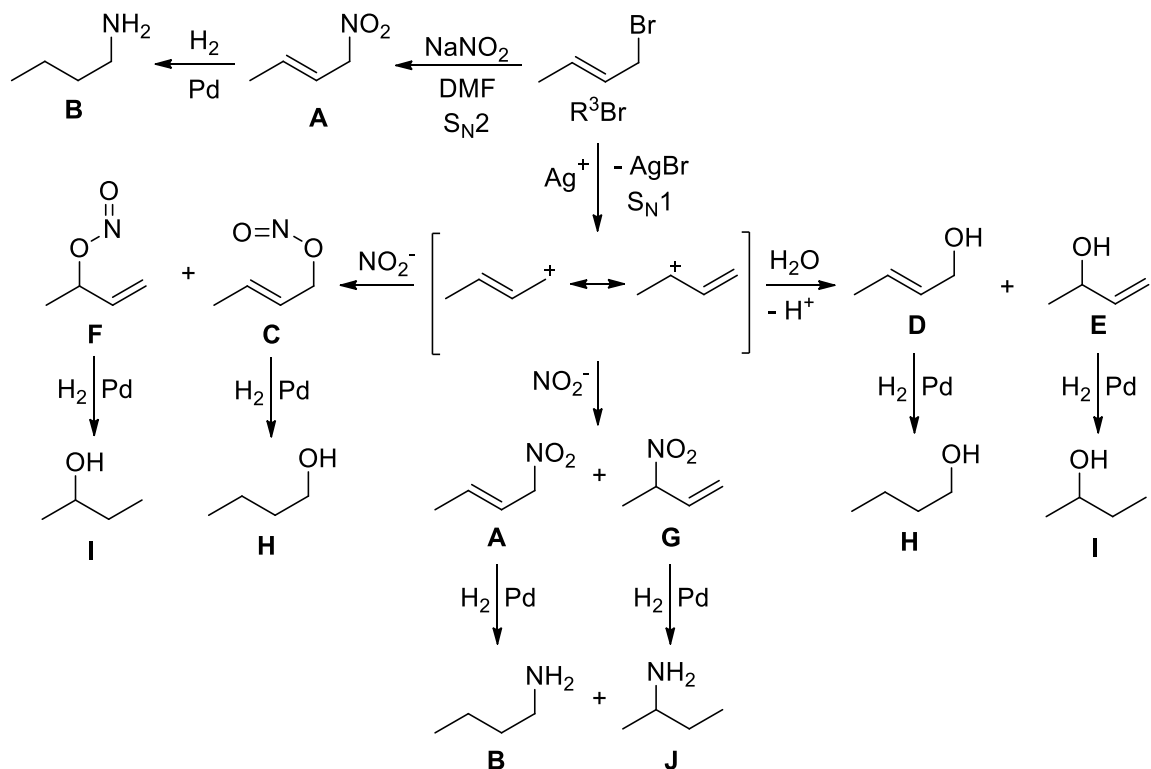
При этом геометрические изомеры (по условию) могут иметь только изомеры I, V и VI. Однако винилгалогениды I и VI инертны в реакциях нуклеофильного замещения, поэтому подходит только 1-бромбутен-2 (изомер V).

1-Бромбутен-2 является аллилгалогенидом – такие соединения хорошо вступают как в реакции $\text{S}_{\text{N}}1$ (благодаря образованию устойчивого аллильного карбокатиона), так и в реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ (благодаря стабилизации переходного состояния за счёт сопряжения с π -связью). Для $\text{S}_{\text{N}}1$ -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 получают 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.

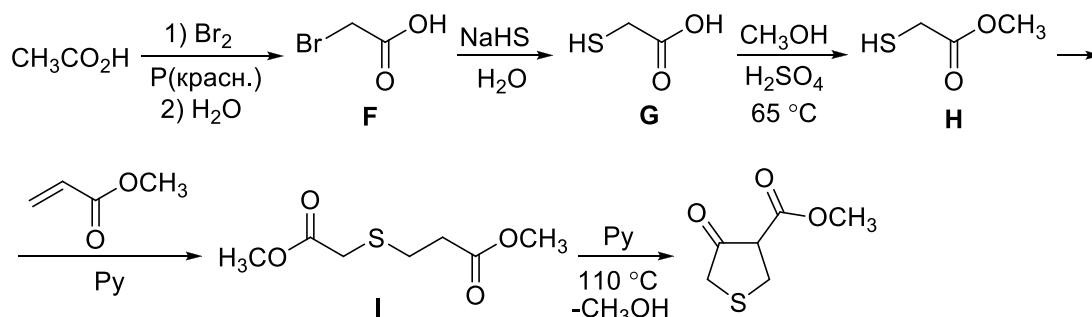


Преимущественное образование нитросоединения в условиях реакции S_N2 и алкилнитритов в условиях реакции S_N1 можно объяснить с помощью принципа жёстких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). По принципу ЖМКО, жёсткие кислоты преимущественно реагируют с жёсткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими 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:

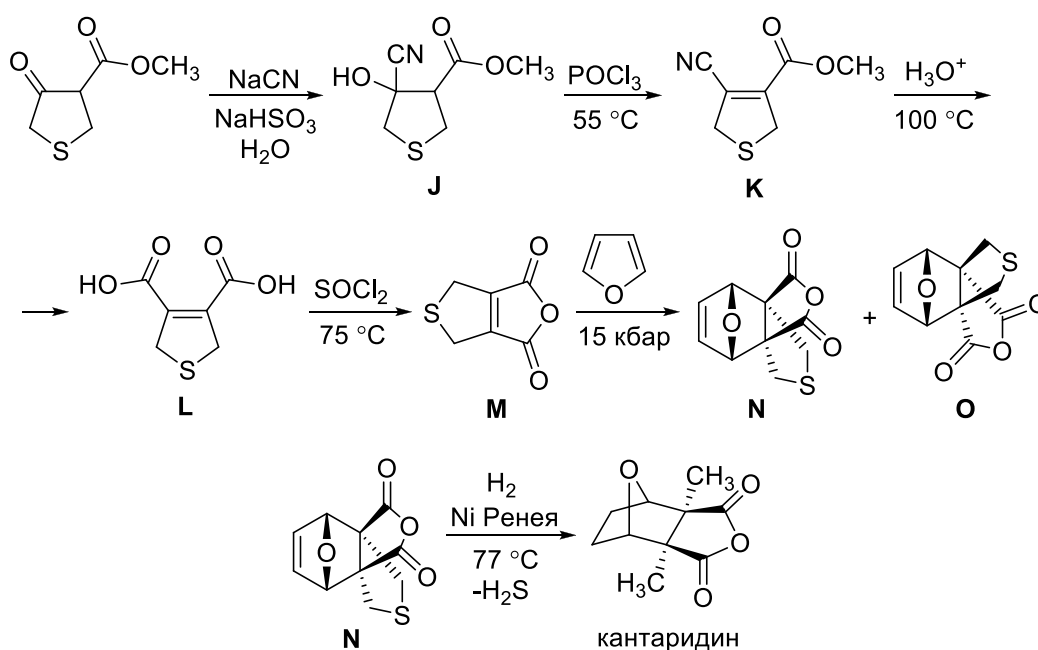
1.	Верный ряд устойчивости карбокатионов – 0.5 балла	0.5 балла
2.	Верное соотношение рядов устойчивости катионов между механизмами – 0.5 балла	0.5 балла
3.	Структура метил-трет-бутилового эфира – 1 балл Схема трёхстадийного синтеза – 1.5 балла Структура продукта, образующегося при замене спиртов местами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

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 соотношение 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 A – O по 1 баллу	15 баллов
ИТОГО:		15 баллов