

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

2020–2021

Одиннадцатый класс

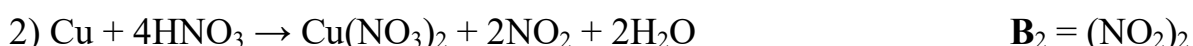
Решение задачи 11-1 (авторы: Серяков С.А.)

1. Фиолетовые пары указывают что димерным продуктом реакции служит йод I₂:

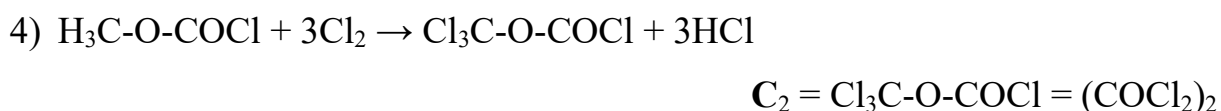


Реакция $2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O + I_2$ также является верной.

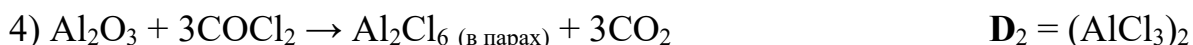
Концентрированная HNO₃ восстанавливается до NO₂, существующему в равновесии с димером ($2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$):



Способность хлора замещать атомы водорода широко известна, что позволяет определить состав C₂:



C₂ в литературе называют «дифосген», из-за легкости отщепления «мономера» при нагревании, следовательно вещество C = COCl₂ – фосген, использующийся для получения сверхчистого AlCl₃:



Обработка боргидрида натрия фторидом бора – лабораторный способ получения диборана:



Уксусная кислота, образующаяся при вытеснении из солей, существует в виде димеров, стабилизированных водородными связями:

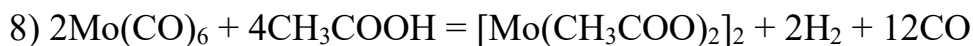


По данным условия продукт отличается по составу от уксусной кислоты только отсутствием воды, подозрения с уксусного ангидрида снимает молярная масса мономера, указывающая на кетен ($42=60-18$), который димеризуется в результате [2+2] циклоприсоединения



При взаимодействии карбонила молибдена с уксусной кислотой степень окисления металла в продукте определяют по четверной связи между атомами

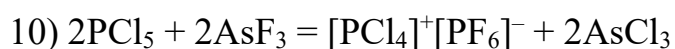
металла. Она реализуется лишь при наличии у молибдена четырех из шести электронов, следовательно, его степень окисления +2:



При хлорировании фосфора образуется PCl_5 , имеющий в твердом состоянии ионное строение:

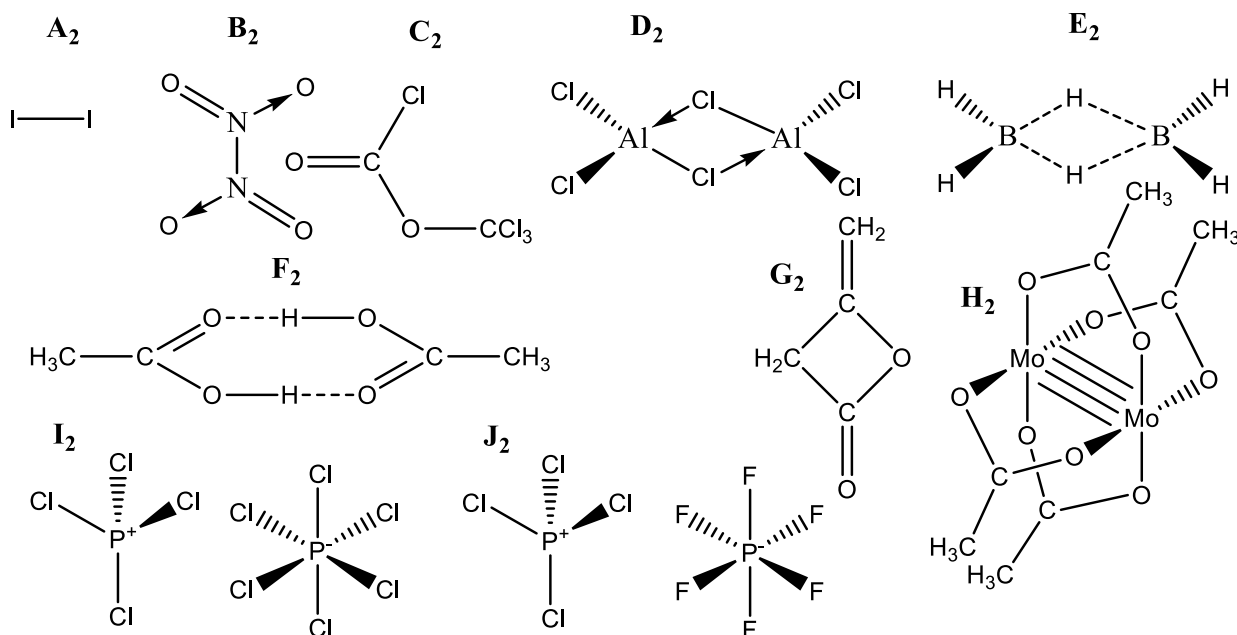


При частичном замещении атомов хлора на фтор, образуется соль, не содержащая смешанных ионов:



На оценку работы не повлияет, если в качестве продуктов реакций 2,4,5,6,7,9 будут представлены соответствующие мономеры.

2. Структурные формулы соединений:



Система оценивания:

1.	За каждую реакцию по 1 баллу	10 баллов
2.	За каждую структурную формулу по 1 баллу	10 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-2 (автор: Романов А.С.)

1. Для определения элемента **В** удобно воспользоваться результатами гравиметрического анализа для вещества **F**, которое представляет собой высший хлорид. После полного гидролиза и прокаливания образуется оксид **H**. Формулы этих соединений могут быть записаны в виде ЭCl_n и $\text{ЭO}_{n/2}$. В такой записи $M(\text{H})/M(\text{F}) = 0.617$.

$$\frac{M(\text{H})}{M(\text{F})} = \frac{M(\text{Э}) + M(\text{O}) \cdot n/2}{M(\text{Э}) + M(\text{Cl}) \cdot n} = 0.617$$

Выражая $M(\text{Э})$ получаем:

$$M(\text{Э}) = \frac{0.617 \cdot M(\text{Cl}) - M(\text{O})/2}{1 - 0.617} \cdot n = \frac{0.617 \cdot 35.453 - \frac{15.999}{2}}{0.383} \cdot n = 36.23n$$

Вычислим $M(\text{Э})$ для различных n :

n	1	2	3	4	5	6
$M(\text{Э})$	36.23	72.5	108.7	144.9	181.1	217.4
		Ge	Ag	Nd	Ta	

Согласно условию, n – это высшая степень окисления, реализуемая в хлориде. Германий, серебро и неодим, не соответствуют этому условию, поэтому единственный разумный ответ: **В** – это тантал.

Для определения элемента **A** воспользуемся данными о **C** и **D**. Известно, что **D** – это твёрдый раствор $(\text{A}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})_2\text{O}_5$, а **C** – это смешанный оксид, содержащий натрий, который может быть представлен в виде $n\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{A}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})_2\text{O}_5$. При этом доля оксида $(\text{A}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})_2\text{O}_5$ составляет 0.478:

$$\frac{M(\text{D})}{M(\text{C})} = \frac{2 \cdot (0.9 M(\text{A}) + 0.1 M(\text{Ta})) + 5M(\text{O})}{n \cdot M(\text{Na}_2\text{O}) + 2 \cdot (0.9 M(\text{A}) + 0.1 M(\text{Ta})) + 5M(\text{O})} = 0.478$$

Выразим $M(\text{A})$:

$$M(\text{A}) = \frac{0.478n \cdot M(\text{Na}_2\text{O})}{1.8(1 - 0.478)} - \frac{0.2M(\text{Ta}) + 5M(\text{O})}{1.8}$$

$$M(\text{A}) = \frac{0.478n \cdot 61.979}{1.8(1 - 0.478)} - \frac{0.2 \cdot 180.95 + 5 \cdot 15.999}{1.8} = 31.53n - 64.55$$

n	1	2	3	4	5	6
$M(\text{Э})$	-33	-1.48	30.0	61.6	93.1	124.6
					Nb	

Таким образом, **A** – это ниобий, **C** – это $\text{Na}_5(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_5$; **D** - $(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})_2\text{O}_5$.

Для ряда веществ, например **E**, приведены данные гравиметрии в расчете на 1.000 г вещества. Т.к. нам теперь известно вещество **H**, мы можем определить количество вещества Ta в анализируемом веществе:

$$v(\text{Ta}) = 2 \cdot v(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 2 \cdot \frac{0.563}{M(\text{Ta}_2\text{O}_5)}$$

Молярная масс **E** в расчете на 1 атом тантала может быть определена из данных гравиметрии:

$$M(\text{E}) = \frac{1.000}{v(\text{Ta}_2\text{O}_5)} = \frac{M(\text{Ta}_2\text{O}_5)}{2 \cdot 0.563} = \frac{441.895}{2 \cdot 0.563} \approx 392 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Так как это соединение кристаллизуется из концентрированного раствора HF в присутствии катионов калия, следует предположить, что в его состав кроме тантала входят K и F. В этом случае состав можно представить в виде $n\text{KF} \cdot \text{TaF}_5$. Перебором определяем, что **E** = K_2TaF_7 .

2. Как указано в условии в состав руды входят соединения железа и марганца. В щелочной среде эти элементы могут окисляться, однако и феррат и манганат растворимы, поэтому в осадке могут находиться только гидроксид железа(III), оксогидроксид марганца (III), оксид марганца(IV) и оксогидроксиды в промежуточных степенях окисления. При взаимодействии соляной кислоты с оксидами марганца выделяется хлор, например:



3. Как указано в условии задачи соединения Nb и Ta часто изоструктурные, однако из раствора плавиковой кислоты кристаллизуется K_2TaF_7 , не содержащий ниобия, это может быть связано с различием в строение анионов, присутствующих в растворе. И действительно, фторидные комплексы ниобия в водном растворе гидролизуются и ниобий присутствует в виде аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$.

4. Изоструктурность соединений Nb и Ta вызвана близкими радиусами этих металлов, следовательно плотности металлов должны относиться как их молярные массы:

$$\frac{M(\text{Ta})}{M(\text{Nb})} = \frac{\rho(\text{Ta})}{\rho(\text{Nb})} \Rightarrow \rho(\text{Ta}) = \frac{M(\text{Ta})}{M(\text{Nb})} \rho(\text{Nb}) \approx 16.7 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

5. Ранее для определения Ta, мы уже выяснили, что $\mathbf{F} = \text{TaCl}_5$.

Для подтверждения можно провести обратную процедуру:

$$\frac{M(\mathbf{H})}{M(\mathbf{F})} = \frac{M(\text{Ta}_2\text{O}_5)/2}{M(\text{TaCl}_5)} = \frac{441.895/2}{358.215} \approx 0.617,$$

что совпадает с данными гравиметрического анализа.

Аналогичным образом рассчитаем молярные массы \mathbf{I} и \mathbf{J} , причём, следует учитывать, что в их структуру \mathbf{I} входит кластер Ta_6 , вопрос о структуре аниона, предполагает ионное строение этого вещества. Согласно условиям синтеза в его состав могут входить атомы натрия.

$$M(\mathbf{I}) = \frac{M(\text{Ta}_2\text{O}_5)/2}{0.730} \cdot 6 = \frac{441.895}{0.730} \cdot 3 \approx 1816 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Рассчитаем число атомов хлора. Для начала определим среднее число связей, которое приходится на один атом хлора:

$$\frac{1}{3} + 2 \cdot \frac{2}{3} = \frac{5}{3}$$

Теперь вычислим количество связей атомов Ta с атомами хлора. В кластере Ta_6 каждый атом связан с 4 другими, т.к. общее число ближайших соседей равно 9, то 5 приходится на атомы хлора. Атомов Ta 6, а значит общее число связей = 30. А количество атомов хлора = $30 : \frac{5}{3} = 18$. Таким образом, в состав \mathbf{I} входит фрагмент $\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$. Вычтем его молярную массу из рассчитанной $M(\mathbf{I}) - M(\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}) \approx 1816 - 1724 = 92 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Остаток соответствует 4 атомам натрия, а значит состав $\mathbf{I} = \text{Na}_4\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$.

Кластеры M_6X_n достаточно устойчивы, поэтому можно предполагать, что этот фрагмент сохранится и в \mathbf{J} , тогда его молярная масса:

$$M(\mathbf{J}) = \frac{M(\text{Ta}_2\text{O}_5)/2}{0.768} \cdot 6 = \frac{441.895}{0.768} \cdot 3 \approx 1726 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Предположим, что фрагмент $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}$ сохранится, вычтем массу этого фрагмента из $M(\mathbf{J}) - 1511 = 215 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. В массу остатка может входить четное число дополнительных атомов хлора (масса хлора ~ 35.5), молекулы воды,

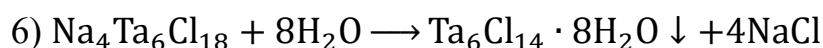
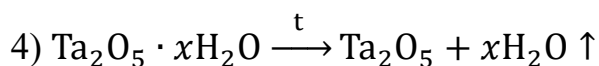
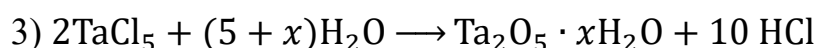
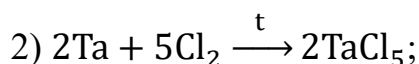
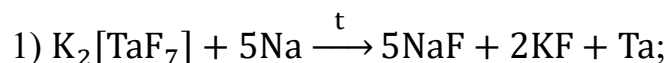
т.к. вещество кристаллизуется из водного раствора и катионы натрия, т.е.

$$215 = (35.5 \cdot 2) \cdot x + 18 \cdot y + 23 \cdot z$$

Причём, $x \leq 3$, что открывает возможности для перебора.

Равенство выполняется при $x = 1$, $y = 8$, $z = 0$, т.е. состав соединения $\mathbf{J} = \text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}^2$.

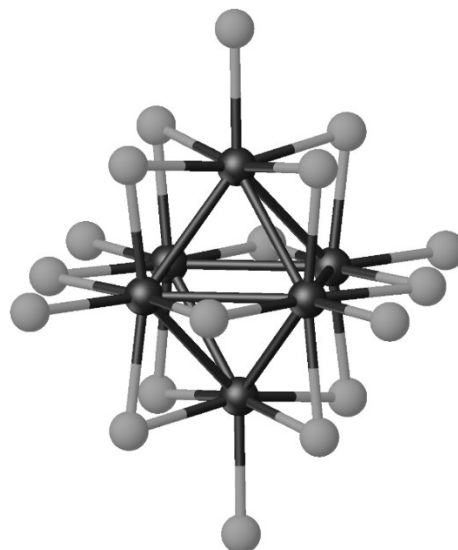
6. Уравнения реакций:



7. Структура аниона была описана в пункте 5 при определении его состава.

6 атомов Ta находятся в вершине октаэдра, 12 атомов хлора расположены над рёбрами этого октаэдра соединя атомы Ta, а ещё 6 атомов хлора соединены с атомами Ta, как изображено на рисунке.

8. Тантал – сын Зевса и царь Сицилы, которого боги низвергли в царство Аида, где Танатл испытывает «танталовы муки», а Ниоба – его дочь. Оба являются персонажами греческой мифологии.



² F. W. Koknat, J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, *Metal Cluster Halide Complexes. I. Efficient Synthesis of Hydrated Hexanuclear Niobium and Tantalum Cluster Halides $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$* // *Inorganic Chemistry*, 1974, Vol. 13, No. 7, p.1699

Система оценивания:

1.	Элементы A и B по 1 баллу	2 балла
	Вещества C, D, E по 1 баллу	3 балла
2.	Указание на оксид марганца – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
3.	Указание на различное строение ионов, содержащих Nb и Ta в растворе.	1 балл
4.	Расчет плотности Ta	1 балл
5.	Вещества F, I, J по 1 баллу	3 балла
6.	Уравнения реакций 1 – 6 по 1 баллу	6 баллов
7.	Структура аниона $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ <i>Полным баллом оценивается верное описание и/или изображение</i>	1 балл
8.	Указание, что Ниоба – дочь Тантала	1 балл
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-3 (автор: Седов И.А.)

1. Реакция этиленоксида с аммиаком приводит к образованию моноэтаноламина $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Следовательно, соединение **A** – нитрат моноэтаноламмония $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$, в котором массовая доля углерода действительно равна $2 \cdot 12 / 124 \cdot 100\% = 19.4\%$.

Чтобы установить формулу **B**, необходимо найти его молярную массу, пользуясь данными об элементарной ячейке его кристаллов. Для расчёта объёма прямого параллелепипеда необходимо умножить его высоту a на площадь параллелограмма-основания, равную $b \cdot c \cdot \sin \alpha$, где b и c – длины рёбер параллелограмма, а α – угол между ними. Отсюда $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha$. Согласно рисунку, в элементарной ячейке кристаллов **B** 8 одинаковых пар молекулярных фрагментов (имеющих вид уголка и трёхконечной звезды). Молекулярная масса каждой пары должна составлять

$$M_{\text{B}} = \frac{V \rho N_A}{8} = \frac{abc \cdot \sin \alpha \cdot \rho N_A}{8} =$$
$$= \frac{9.9 \cdot 11.53 \cdot 9.97 \cdot 10^{-30} \cdot \sin 112.7^\circ \cdot 1.367 \cdot 10^6 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{8} = 108 \text{ г/моль}$$

Отнесение **B** к той же группе соединений, что и **A**, а также сходный элементный состав этих веществ дают возможность предположить, что трёхконечная звезда на рисунке соответствует нитрат-аниону. Тогда катион

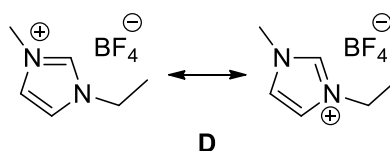
с уголковой структурой должен иметь молярную массу $108 - 62 = 46$ г/моль. Её чётная величина означает, что в составе катиона есть атом азота, тогда остальные атомы имеют общую массу 32 г/моль. Это соответствует катиону с брутто-формулой $C_2H_8N^+$. Возможны два варианта – этиламмоний $C_2H_5NH_3^+$ и диметиламмоний $(CH_3)_2NH_2^+$, из которых только первый имеет два неэквивалентных атома углерода. Таким образом, **В** – нитрат этиламмония $C_2H_5NH_3^+NO_3^-$.

Для соединения **D** можно рассчитать молекулярную массу аналогичным образом. Элементарная ячейка содержит четыре пары фрагментов (ионов). Молекулярная масса каждой пары равна

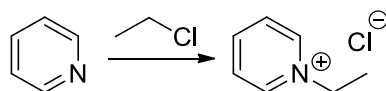
$$M_D = \frac{abc \cdot \sin\alpha \cdot \rho N_A}{4} =$$

$$= \frac{8.65 \cdot 9.29 \cdot 13.22 \cdot 10^{-30} \cdot \sin 121.4^\circ \cdot 1.45 \cdot 10^6 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{4} = 198 \text{ г/моль}$$

Исходя из рисунка и сведений о том, что в **D** алкильные заместители находятся при атомах азота имидазольного цикла, логично предположить, что катион представляет собой метилэтилимидазолий. Его молярная масса 111 г/моль, откуда получаем молярную массу аниона 87 г/моль. Поскольку этот анион имеет тетраэдрическую структуру, логично предположить, что в вершинах тетраэдра находятся 4 одинаковых атома. Низкое значение молярной массы аниона означает, что этими атомами могут быть только элементы второго периода – фтор или кислород. В случае фтора центральный атом имеет атомную массу $87 - 4 \cdot 19 = 11$ г/моль, т.е. это бор. В случае кислорода ничего разумного не получается. Таким образом, **D** - тетрафтороборат 1-этил-3-метиylimидазолия:

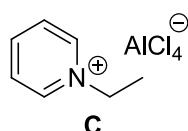


При действии хлорэтана на пиридин образуется хлорид этилпиридиния:



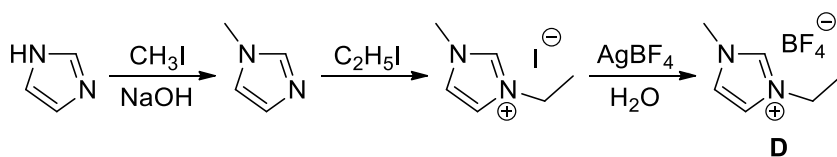
Он может взаимодействовать с хлоридами металлов, проявляющими

свойства кислот Льюиса, образуя соли состава $C_5H_5NC_2H_5^+XCl_n^-$. Определим металл по приведённым данным: массовая доля металла в соединении **C** составляет $\omega_X = M_X / (108.16 + M_X + 35.45 \cdot n) = 0.0974$, откуда $M_X = 0.0974 \cdot (108.16 + 35.45 \cdot n) / (1 - 0.0974) = 3.825 \cdot n + 11.67$. Перебирая различные n , приходим к единственному осмысленному варианту при $n = 4$: **X** – Al. Значит, **C** – тетрахлоороалюминат 1-этилпиридиния:



Группа соединений, о которых идёт речь – ионные жидкости. Это соединения ионной структуры, жидкие при комнатной или чуть более высокой температуре (обратите внимание на приведённые в условии температуры плавления!). Обычно считается, что ионная жидкость должна иметь температуру плавления ниже 100°C . Они обладают многими необычными и потенциально полезными свойствами как растворители для химических и электрохимических процессов: способностью растворять и органические, и неорганические соединения, низкой летучестью, высокой термической устойчивостью, высокой электропроводностью.

2. Для получения **D** из имидазола необходимо провести две стадии алкилирования, после чего заместить противоион на тетрафтороборат:



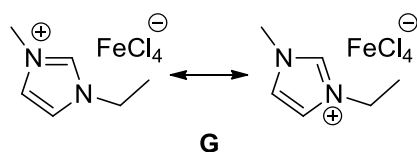
3. Следует полагать, что вещество **E** – соль, при этом она состоит всего из двух элементов, причём наиболее вероятно, что элемент с очень малой массовой долей – водород. Предположим, что **E** имеет формулу Y_kN_l . Тогда $0.933 = (M_Y \cdot k) / (M_Y \cdot k + 1.01 \cdot l)$, откуда можно рассчитать молярную массу элемента Y : $M_Y = 0.942 \cdot (l/k) / (1 - 0.933)$. Перебирая различные значения l и k , получаем азот в качестве единственного разумного варианта (при $l = k$). Тогда вещество **E** может являться азидом аммония $NH_4^+N_3^-$ или азидом гидразония $N_2H_5^+N_3^-$ (в обоих этих соединениях атомы H и N находятся в эквимольном соотношении). Однако только азид гидразония получается при взаимодействии

двух жидкостей N_2H_4 и HN_3 (аммиак – газ при комнатной температуре). Таким образом, $E - N_2H_5^+N_3^-$.

Два простых вещества, окрашенных в красный цвет – вероятно, бром и фосфор, а выше уже установлено, что металл X – алюминий. По известному соотношению масс реагентов можно определить мольное соотношение элементов в F . Логично, что самую большую массу имеет бром, как наиболее тяжёлый из трёх элементов, тогда $n_P : n_{Br} : n_{Al} = (1/31) : (28.4/80) : (1.74/27) = 0.032 : 0.355 : 0.064 = 1 : 11 : 2$. Значит, брутто-формула $F - PAl_2Br_{11}$, структурная формула $[PBr_4]^+[Al_2Br_7]^-$.

Это редкие примеры ионных жидкостей, в которых как катион, так и анион – неорганические.

4. В изоструктурном D соединении 4 атома хлора могут находиться в анионе вместо атомов фтора, а катион, вероятнее всего, остаётся тем же. Тогда 45.9% хлора по массе соответствует молярной массе $4 \cdot 35.5 / 0.459 = 309.4$. За вычетом молярной массы катиона и атомов хлора остается $309.4 - 111 - 4 \cdot 35.5 = 56.4$, что примерно соответствует железу. Значит, G - тетрахлороферрат 1-этил-3-метилимидазолия:



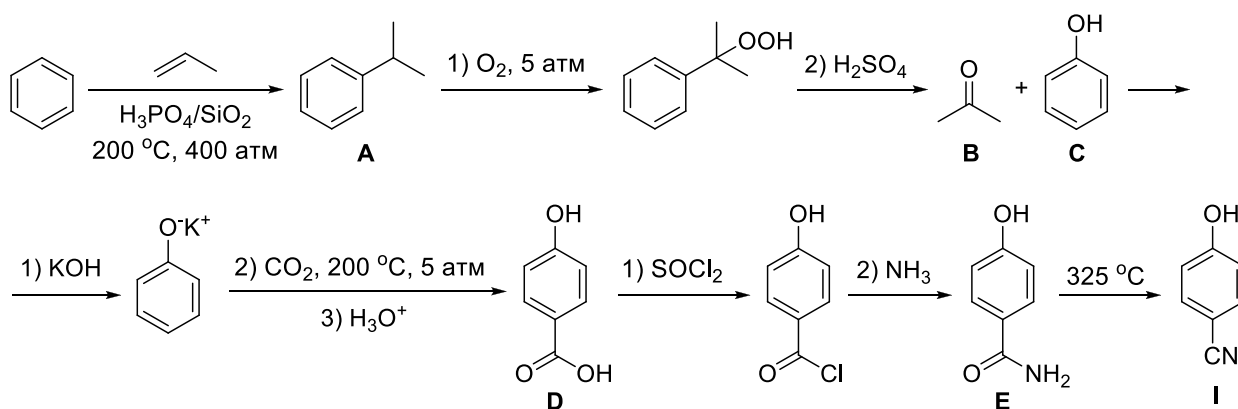
Эта ионная жидкость необычна тем, что притягивается магнитом из-за наличия парамагнитного аниона $[FeCl_4]^-$.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы $A - D$ – по 2 балла (1 балл, если верна только брутто-формула или нет подтверждения расчётом) Металл X – 1 балл Любое указание на соли с низкой температурой плавления – 1 балл	10 баллов
2.	Метод синтеза	2 балла
3.	Формулы E и F – по 2 балла (1 балл, если верна только брутто-формула) Указание неорганической природы – 1 балл	5 баллов
4.	Структурная формула G – 2 балла Указание на магнитные свойства – 1 балл	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

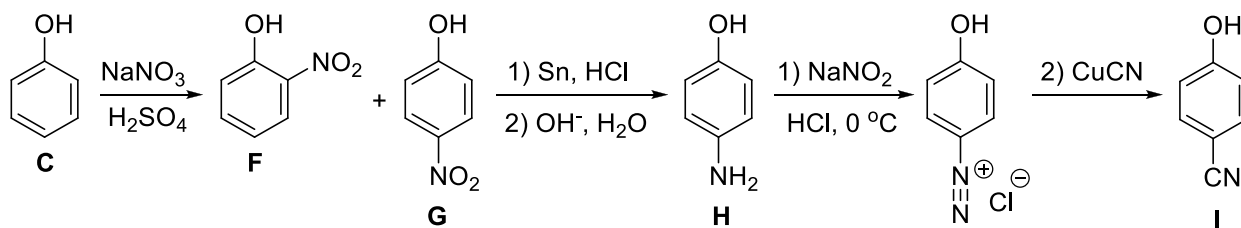
Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.)

На первой стадии происходит алкилирование бензола пропиленом в присутствии кислоты с образованием кумола **A**. Далее кумол подвергается окислению в гидроперекись, которая затем при действии серной кислоты перегруппировывается с образованием ацетона **B** и фенола **C**. Соотнесение продуктов проведено исходя из данных о повышенной летучести **B**. Далее фенол **C** под действием щёлочи превращается в фенолят калия, который затем под давлением реагирует с углекислым газом с образованием после подкисления *para*-гидроксibenзойной кислоты **D**. Об образовании *para*-продукта говорит отсутствие внутримолекулярных водородных связей в **D**, которые бы присутствовали в *ortho*-изомере. Далее последовательным действием тионилхлорида и аммиака кислоту **D** превращают в соответствующий амид **E**. Сравнивая брутто-формулу амида **E** и **I**, можно заметить, что при нагревании произошло удаление воды, а значит, произошла дегидратация амидной группы до нитрила **I**.



Во второй схеме синтеза **I** сначала получают два вещества **F** и **G**, которые различаются наличием водородной связи. Так как нитрование может пройти как в *ortho*-, так и в *para*-положения, можно понять, что вещество имеющее внутримолекулярную водородную связь – это 2-нитрофенол **F**, таким образом **G** – 4-нитрофенол. Далее при действии олова в соляной кислоте происходит восстановление нитрогруппы, и образуется 4-аминофенол **H**. При действии на **H** азотистой кислоты при охлаждении происходит образование соли диазония, в которой диазогруппа при действии галогенидов

и псевдогалогенидов меди (к коим относится и цианид) достаточно легко замещается, при этом образуется нитрил **I**.



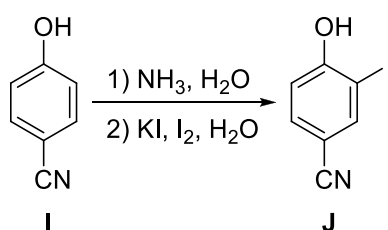
Далее установим вещество **J**. Логично предположить, что число атомов углерода в **I** и **J** совпадает. Тогда можно сказать, что из одного эквивалента **I** образуется один эквивалент **J**. Найдём количества веществ реагентов:

Вещество	M_r , г/моль	m , г	ν , ммоль	Мольное соотношение
C_7H_5NO	119.12	10.0	83.9	1.00
KI	166.01	68.3	411.4	4.90
I_2	253.82	21.3	83.9	1.00

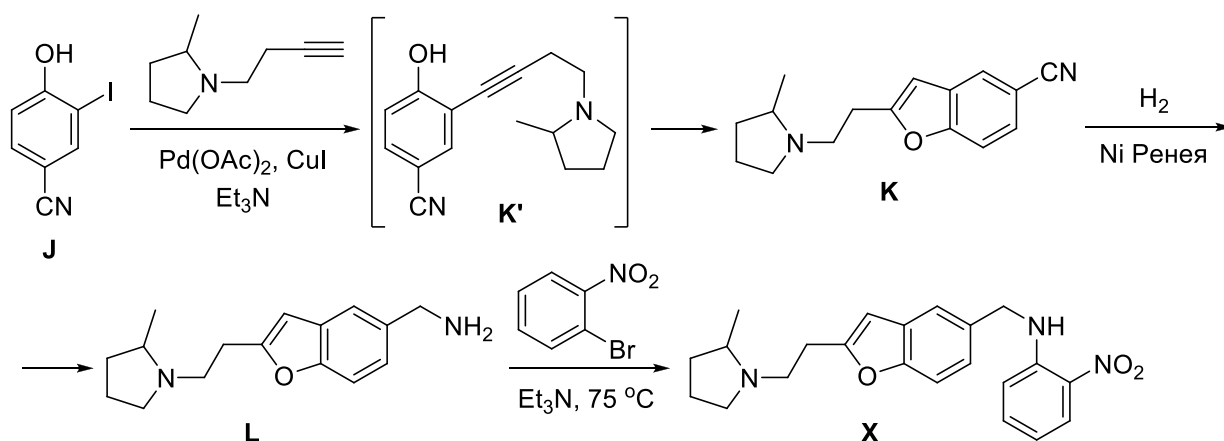
Видим, что расчёт следует произвести или по иоду, или по C_7H_5NO . Остановимся на последнем. Так как выход реакции 69%, то при количественном выходе всего должно было образоваться $(14.2/0.69) = 20.6$ г вещества **J**. Тогда его молярная масса равна

$$M_r(\mathbf{J}) = \frac{20.6 \text{ г}}{0.0839 \text{ моль}} = 245.5 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса исходного соединения равна 119.12 г/моль, видим, что всего молярная масса возросла на ~ 126 г/моль. Это соответствует замене одного атома водорода на атом иода. Отсюда получаем, что брутто-формула **J** – C_7H_4INO . Судя по брутто-формуле, происходит иодирование ароматического кольца. При этом замещение скорее всего идёт по электрофильному механизму, а значит, замещение протекает согласно электронным эффектам заместителей в *орто*-положение к гидроксильной группе. Таким образом получаем структурную формулу **J**.



Брутто-формула **К** отличается от суммы брутто-формул **Ж** и реагирующего с ним производного пирролидина на молекулу **НІ**. Исходя из этого, логично предположить протекание реакции кросс-сочетания с образованием продукта **К'**. О таком протекании реакции можно догадаться даже не зная о реакциях кросс-сочетания, поскольку любые альтернативные варианты являются совсем нереалистичными. Однако соединение **К'** содержит только два цикла в своей структуре. Можно заметить, что внутримолекулярное присоединение ОН-группы фенола по связи $C\equiv C$ приведёт к замыканию пятичленного цикла и формированию бензофуранового фрагмента, присутствующего в структуре **Х**. Более того, данный фрагмент не может сформироваться ни на одной из последующих стадий, так как при гидрировании кратные связи в неароматических системах бы полностью восстановились. Таким образом, **К** представляет собой производное бензофурана, образующееся в результате последовательных реакций кросс-сочетания и циклизации. Гидрирование на никеле Ренея на следующей стадии приводит к восстановлению цианогруппы до аминогруппы. Наконец, на последней стадии происходит нуклеофильное замещение брома в *o*-бромнитробензоле с образованием конечного продукта **Х**.



2. Из неорганической химии можно вспомнить, что из смеси иода с аммиаком выпадает осадок известного нитрида трииода – чувствительного взрывчатого вещества, опасность которого тем выше, чем более оно сухое. Поэтому, начини Н. сушить осадок, не посоветовавшись с преподавателем, всё могло бы кончиться взрывом в лаборатории. Обычно иодистый азот кристаллизуется в виде аммиаката. Определим состав кристаллизовавшегося

Z, принимая за *n* и *m* количества атомов азота и водорода в формуле:

$$M_r(\mathbf{Z}) = \frac{14.01n \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{0.06805} = \frac{1.01m \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{0.00736}$$

$$\frac{m}{n} = \frac{14.01 \cdot 0.00736}{1.01 \cdot 0.06805} = 1.5.$$

Принимая формулу за $\text{NI}_3 \cdot x\text{NH}_3$, видим, что единственный возможный вариант – это моноаммиакат. Значит, в осадок выпал **Z** – $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$. Уравнение реакции его образования:



Литература:

- 1) A. M. Kiefer, K. M. Bucholtz, D. R. Goode, J. D. Hugdahl, B. G. Trogden, *J. Chem. Educ.*, **2012**, 89, 685–686.
- 2) M. Sun, C. Zhao, G. A. Gfesser, C. Thiffault, T. R. Miller, K. Marsh, J. Wetter, M. Curtis, R. Faghih, T. A. Esbenshade, A. A. Hancock, M. Cowart, *J. Med. Chem.*, **2005**, 48, 6482–6490.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ A – C – по 1 баллу Структурные формулы веществ D – L – по 1.5 балла Структурная формула вещества X – по 0.5 балла за строение каждого заместителя (R^1 и R^2)	17.5 баллов
2.	Формула вещества Z – 1 балл Опасности сушки Z – 0.5 балла Уравнение реакции образования Z – 1 балл	2.5 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-5 (автор: Карнаухов Т.М.)

1. Комнатная температура близка к 300 К, т. е. к левому краю графика. Поскольку десятичный логарифм константы равновесия убывает с ростом температуры, то убывает и сама константа, т. е. равновесие смещается в сторону исходных веществ – оксида магния и хлора. Согласно принципу Ле Шателье, это свидетельствует о том, что реакция является экзотермической, и $\Delta H^\circ < 0$. Поскольку в ходе реакции уменьшается количество газов (1 моль Cl_2

и 0.5 моль O_2), то $\Delta S^\circ < 0$. Так как логарифм константы равновесия при этой температуре – положительная величина, то $K_p > 1$ и $\Delta G^\circ < 0$.

Несмотря на очень большое значение константы равновесия при комнатной температуре, реакция не протекает по кинетическим причинам – сложности разрыва связи в молекуле Cl_2 и очень высокой энергии кристаллической решётки MgO .

2. Рассчитаем начальные давления хлора и кислорода. Средняя молярная масса смеси составляет $25.75 \cdot 2 = 51.5$ г/моль. Обозначим за x мольную долю кислорода, тогда мольная доля хлора = $1 - x$.

$$51.5 = 32x + 71 \cdot (1-x)$$

откуда $x = 0.5$. Общее начальное давление составляет 1 бар, поэтому парциальные давления кислорода и хлора до реакции одинаковы и равны 0.5 бар.

По графику находим, что при температуре $402^\circ C = 675 K$ $\lg K_p = 0.3$, т.е. $K_p = 10^{0.3} = 2$. Запишем выражение для константы равновесия через равновесные давления:

$$K_p = \frac{p_{O_2}^{0.5}}{p_{Cl_2}} = 2.$$

При начальных давлениях по 0.5 бар $\frac{p_{O_2}^{0.5}}{p_{Cl_2}} = \frac{0.5^{0.5}}{0.5} = 1.4 < K_p$, поэтому пойдёт

прямая реакция.

Реакция протекает в условиях $V, T = \text{const}$ (закрытый сосуд постоянного объёма), поэтому $p \sim v$ и расчёт по уравнению реакции можно вести в давлениях. Пусть к моменту равновесия прореагировало x бар хлора, тогда образовалось $0.5x$ бар кислорода. Подставим равновесные давления $p_{O_2} = (0.5 + 0.5x)$ бар и $p_{Cl_2} = (0.5 - x)$ бар в константу равновесия:

$$K_p = \frac{(0.5 + 0.5x)^{0.5}}{0.5 - x} = 2.$$

Возведя уравнение в квадрат и решив квадратное уравнение, находим $x = 0.125$ (другой корень квадратного уравнения $x = 1$ не имеет химического

смысла). Давлению 0.125 бар соответствует количество вещества $\nu(\text{Cl}_2) = (0.125 \cdot 100) \cdot 2.0 / (8.314 \cdot 675) = 4.45 \cdot 10^{-3}$ моль. Однако, столько хлора прореагировать не может, поскольку $\nu(\text{MgO}) = 0.10 / 40 = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль. Таким образом, оксида магния недостаточно для установления равновесия в газовой фазе, и реакция будет протекать до тех пор, пока MgO не израсходуется полностью.

После окончания реакции:

$$m(\text{MgO}) = 0,$$

$$m(\text{MgCl}_2) = 0.10 + 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot 95 = 0.34 \text{ г},$$

$$p(\text{Cl}_2) = 0.5 \cdot 10^2 - \frac{2.5 \cdot 10^{-3} \cdot 8.314 \cdot 675}{2} = 43 \text{ кПа} = 0.43 \text{ бар}.$$

$$p(\text{O}_2) = 0.5 \cdot 10^5 + \frac{1}{2} \cdot \frac{2.5 \cdot 10^{-3} \cdot 8.314 \cdot 675}{2} = 53.5 \text{ кПа} = 0.535 \text{ бар}.$$

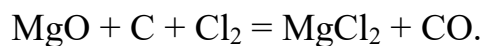
3. При равных количествах газов и общем давлении 1 бар парциальные давления O_2 и Cl_2 составляют по 0.5 бар, а константа равновесия равна

$$K_p = \frac{p_{\text{O}_2}^{0.5}}{p_{\text{Cl}_2}} = \frac{0.5^{0.5}}{0.5} = 1.4, \quad \text{тогда} \quad \lg K_p = 0.15. \quad \text{По графику находим,}$$

что соответствующая температура примерно равна 710 К (437 °С).

4. При очень высоких температурах хлорид магния возгоняется, что значительно увеличивает энтропию реакции и способствует её протеканию в прямом направлении.

5. Для понижения температуры реакции хлорирование надо проводить в восстановительной атмосфере, например, с углем:



Система оценивания:

1	Знак каждой функции с объяснением – по 1 баллу, без объяснения – по 0.5 балла.	3 балла
	Любое разумное объяснение – 1 балл	1 балл
	Всего за п. 1	4 балла
2	Начальные давления O_2 и Cl_2	1 балл
	Значение константы равновесия	1 балл
	Вывод о протекании прямой реакции	1 балл
	Расчет равновесного давления Cl_2	2 балла
	Вывод о протекании реакции до конца	1 балл
	Расчет состава после необратимой реакции – по 1 баллу за каждое вещество	4 балла
	Всего за п. 2	10 баллов
3	Расчет константы равновесия	1 балл
	Расчет температуры	1 балл
	Всего за п. 3	2 балла
4	Любое разумное объяснение	2 балла
5	Идея восстановительной атмосферы	1 балл
	Уравнение реакции	1 балл
	Всего за п. 5	2 балла
		ИТОГО: 20 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
(основной комплект)

для жюри

2 тур

2020–2021

Одиннадцатый класс (авторы: Апяри В.В., Теренин В.И.)

Решение теоретического задания

1.

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Уксусная (этановая) кислота	Щавелевая (этандиовая) кислота	Лимонная (2-гидрокси- пропан-1,2,3-трикарбо- новая, 3-гидрокси-3- карбокситетрандиовая) кислота	Глицерин (пропантриол- 1,2,3, глицерол)	Изопропанол (пропанол-2, изопропиловый спирт)
$\text{H}_3\text{C}-\text{COONa}$	$\text{NaOOC}-\text{COONa}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COONa} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COONa} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COONa} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{ONa} \\ \\ \text{HC}-\text{ONa} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{ONa} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{ONa} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Ацетат натрия	Оксалат натрия	Цитрат натрия	Глицерат (гли- церолят) натрия трехзамещенный (пропантри- 1,2,3-олят тринатрия)	Изопропилат (изопропанолят, пропан-2-олят, изопропоксид) натрия

2. Среди указанных в первой строчке индивидуальных веществ – два спирта, проявляющие очень слабые кислотные свойства и, соответственно, характеризующиеся двумя наименьшими константами кислотности из предложенного ряда ($4,9 \cdot 10^{-16}$ и $2,1 \cdot 10^{-14}$), и три карбоновые кислоты, проявляющие выраженные кислотные свойства и, значит, обладающие достаточно большими K_a ($1,7 \cdot 10^{-5}$; $7,4 \cdot 10^{-4}$; $5,6 \cdot 10^{-2}$).

Проведем сопоставление на основании анализа электронных эффектов заместителей в молекулах. Так как гидроксильная и карбоксильная группы оказывают –I-эффект (электроноакцепторные свойства), то, при прочих равных условиях, чем больше таких групп содержится в молекуле по соседству с рассматриваемой кислотной функцией, тем более выраженными кислотными свойствами она обладает. Кроме того, увеличение общего числа кислотных групп в молекуле также повышает величину K_a , что связано с

увеличением вероятности отрыва H^+ . Так, например, глицерин обладает более выраженными кислотными свойствами, чем изопропанол, а лимонная кислота сильнее уксусной. Особое место в этом ряду занимает щавелевая кислота: две карбоксильные группы в ее составе оказывают –I-эффекты непосредственно друг на друга (в случае лимонной кислоты они были разделены 2 – 3 атомами углерода алкильной цепочки), кроме того, между карбоксильными группами существует непосредственное π, π -сопряжение. Все это приводит к максимальной реализации кислотных свойств карбоксильных групп.

Таким образом, получаем следующее сопоставление:

Вещество:	Изопропанол	Глицерин	Уксусная кислота	Лимонная кислота	Щавелевая кислота
K_a :	$4,9 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$

3. а) Анализируя брутто-формулы комплексов, видим, что соотношение С:Н:О в составе лиганда не должно превышать 6:6:7 (в противном случае наличие двух таких лигандов в комплексе будет приводить к превышению брутто-формулы). Из перечня анионов, таким требованиям отвечает только оксалат (6:0:6) и цитрат (6:5:7). Наиболее близко искомому составу лиганда отвечает цитрат. Кроме того, понятно, что для оксалата образование комплексов, содержащих 12 атомов углерода и при этом 12 атомов водорода, невозможно. Значит, речь в задании идет о лимонной кислоте (цитрате натрия).

б) Выделим в явном виде цитрат ионы ($C_6H_5O_7^{3-}$) в составе комплексов меди(II): $[CuH_3(C_6H_5O_7)_2]^{x-}$, $[Cu(OH)(C_6H_5O_7)]^{y-}$, $[Cu(OH)_2(C_6H_5O_7)_2]^{z-}$. Теперь становится понятным, что в первом случае речь идет о комплексе меди с гидро- и дигидроцитратом, а двух других – о гидроксокомплексах меди с цитрат-ионами. Таким образом, зарядовые числа комплексов равны: $x = 1$, $y = 2$ и $z = 6$.

Решение практического задания

Существует несколько вариантов решения этой задачи. Ниже приведен один из возможных. Идентификация веществ основана на следующих признаках:

	Реакция среды	Добавление CuSO_4	Последующее добавление NaOH
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	Кислая	–	↓темно-голубой
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Кислая	↓светло-голубой	↓темно-голубой
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	Кислая	–	Интенсивная голубая окраска
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Нейтральная	–	↓темно-голубой, растворяется в избытке NaOH с образованием синего раствора
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Нейтральная	–	↓темно-голубой
$\text{H}_3\text{C}-\text{COONa}$	Слабощелочная	–	↓темно-голубой
$\text{NaOOC}-\text{COONa}$	Слабощелочная	↓светло-голубой	↓темно-голубой
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COONa} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COONa} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COONa} \end{array}$	Слабощелочная	Интенсивная голубая окраска	Интенсивная голубая окраска
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{ONa} \\ \\ \text{HC}-\text{ONa} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{ONa} \end{array}$	Сильнощелочная	Синее окрашивание	Синее окрашивание
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{ONa} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Сильнощелочная	↓темно-голубой	↓темно-голубой

1.

1) Проведем оценку pH выданных растворов при помощи универсальной (или лакмусовой) индикаторной бумаги. Растворы кислот – уксусной, щавелевой и лимонной – имеют кислую реакцию среды; в них

индикаторная бумага приобретает красный цвет. Растворы алкоголятов изопропанола и глицерина, вследствие полного гидролиза до NaOH и спирта, дают сильнощелочную реакцию среды; в них индикаторная бумага приобретает фиолетовый цвет. Растворы оксалата, ацетата и цитрата натрия, вследствие частичного гидролиза по аниону, характеризуются pH 8 – 9 (зеленое окрашивание универсальной индикаторной бумаги или фиолетовое – лакмусовой). Наконец, растворы изопропанола и глицерина должны иметь нейтральную реакцию среды. Однако вследствие растворения в них углекислого газа воздуха индикаторная бумага покажет в этих растворах pH 5 – 6 (оранжевое или желтое окрашивание универсальной индикаторной бумаги или красно-фиолетовое – лакмусовой).

Таким образом, с помощью индикаторной бумаги мы разбили все выданные растворы на 4 группы по 2 – 3 вещества в каждой. Дальнейшую идентификацию в пределах каждой группы проведем с помощью раствора CuSO_4 .

2) Перенесем по несколько капель исследуемых растворов в чистые пробирки и добавим в каждую по несколько капель раствора CuSO_4 . В двух пробирках наблюдаем образование светло-голубого, практически белого осадка – это оксалат меди (*реакции 1,2*, см. ниже). Значит, в соответствующей пробирке из группы растворов с кислой реакцией среды находилась **щавелевая кислота**, а из группы растворов со слабощелочной реакцией среды – **оксалат натрия**. В группе растворов с сильнощелочной реакцией среды также наблюдаются изменения. В одной из этих пробирок выпадает темно-голубой осадок гидроксида меди (*реакция 3*). Значит, в ней находился раствор **изопропилата натрия**. В другой пробирке наблюдается образование синего раствора (*реакция 4*). Это свидетельствует о присутствии в ней раствора **глицерата натрия**. В одной пробирке из группы веществ со слабощелочной реакцией среды наблюдается существенное усиление голубой окраски Cu(II) , при последующем подщелачивании выпадения осадка гидроксида меди не наблюдается. Это говорит об образовании

цитратных комплексов меди (*реакция 5*). Значит, в данной пробирке был **цитрат натрия**.

Осталось еще 5 пробирок, где добавление CuSO_4 не привело к существенным изменениям. Среди них только одна относится к группе веществ, давших слабощелочную реакцию – это **ацетат натрия**.

3) К оставшимся 4 пробиркам, содержащим CuSO_4 , добавим по каплям NaOH . В двух пробирках (одна из группы веществ с кислой реакцией среды и одна из группы с нейтральной реакцией среды) наблюдаем выпадение темно-голубого осадка гидроксида меди(II) (*реакция 3*). Значит, в них была **уксусная кислота** и **изопропанол**, соответственно. В третьей пробирке гидроксид меди также образуется, но в избытке щелочи наблюдается образование синего раствора (*реакция 4*). Значит, в пробирке был **глицерин**. В последней пробирке наблюдаем усиление голубой окраски раствора (*реакция 5*). Выпадения осадка гидроксида меди(II) не происходит. В этой пробирке – **лимонная кислота**.

2.

При идентификации смесей будем руководствоваться планом, использованным нами в предыдущем пункте.

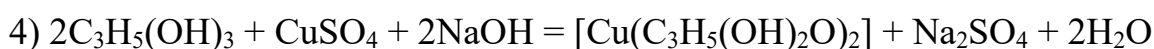
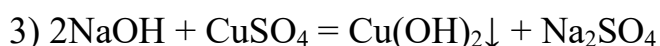
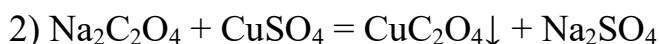
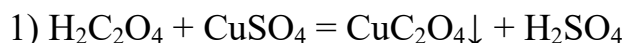
1) Оценка pH обеих смесей показывает кислую реакцию среды. Значит, в них содержится одна из кислот.

2) Добавление CuSO_4 в обе смеси приводит к выпадению светло-голубого осадка. Это оксалат меди (*реакция 1*). Вывод: обе смеси содержат **щавелевую кислоту**.

3) Добавим к смесям, содержащим CuSO_4 , по каплям NaOH . Для одной из смесей наблюдаем постепенное растворение осадка и появление синего окрашивания раствора (*реакция 4*). Вывод: в качестве второго компонента в ее состав входит **глицерин**.

Для другой смеси наблюдаем постепенное растворение осадка и появление интенсивного голубого окрашивания раствора (*реакция 5*). Вывод: в качестве второго компонента в ее состав входит **лимонная кислота**.

3.



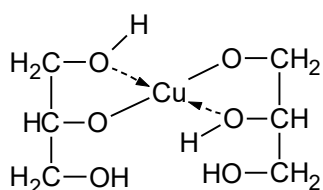
(допускается написание реакции с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а также указание в качестве продукта $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{O})_2]$)



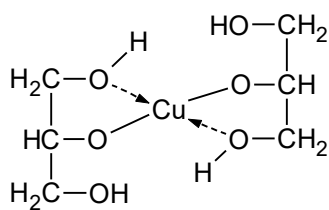
или



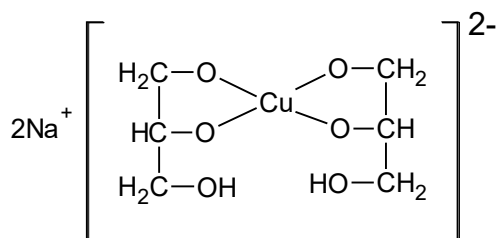
4. Многоатомным спиртом, входящим в выданный набор, является глицерин. Он образует с медью(II) комплекс следующей структуры:



Допускаются также иные разумные варианты, например:



или



Система оценивания

Теоретические задания (всего 10 баллов):

- | | |
|---|-----------|
| 1. Названия веществ – 10 веществ по 0,3 б | 3 балла |
| 2. Сопоставление констант кислотности – 5 констант по 1 б | 5 баллов |
| 3. а) Указание вещества, образующего комплексы с Cu^{2+} | 0,5 балла |
| б) Расчет зарядовых чисел комплексов – 3 по 0,5 б | 1,5 балла |

Практическое задание (всего 30 баллов):

- | | |
|---|-----------|
| 1. Идентификация веществ – 10 веществ по 2 балла | 20 баллов |
| 2. Идентификация смесей – 2 смеси по 2 балла | 4 балла |
| 3. Уравнения реакций – 5 уравнений по 1 баллу | 5 баллов |
| 4. Изображение формулы комплекса глицерина с Cu^{2+} | 1 балл |

ИТОГО **40 баллов**

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива, долив реактива производится 1 раз (в 1 соответствующую склянку) без штрафа, в последующих случаях – со штрафом 2 балла. Таким образом, если необходим долив n склянок, штраф составляет $2(n-1)$ баллов, но не более 8 баллов.