

**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

2019–2020

Пояснительная записка

Региональный этап Олимпиады по химии проводится в 2 тура. Для трех возрастных параллелей: 9-х, 10-х и 11-х классов подготовлены отдельные комплекты заданий теоретического и практического туров. В комплект заданий каждой возрастной параллели для теоретического тура входит 5 задач из различных разделов химии. Распределение тематики задач в первом туре по классам представлено в таблице:

Задача Класс	1	2	3	4	5
9	Неорганическая химия				Физическая химия
10	Неорганическая химия			Орг. химия	Физическая химия
11	Неорг. химия	Органическая химия			Физическая химия

При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы всех задач. Максимальный балл за теоретический тур составляет 100 баллов

Длительность тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

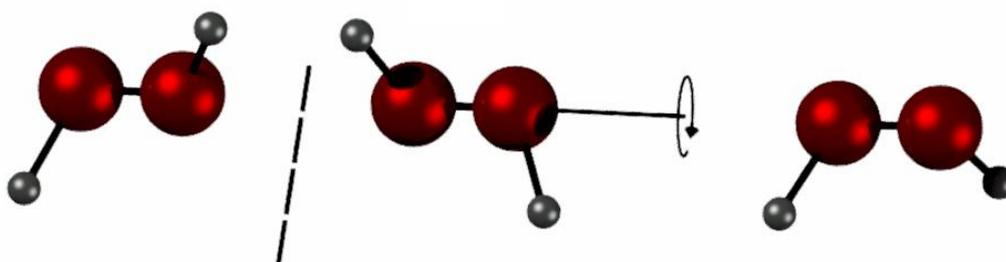
Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Беззубов С.И.)

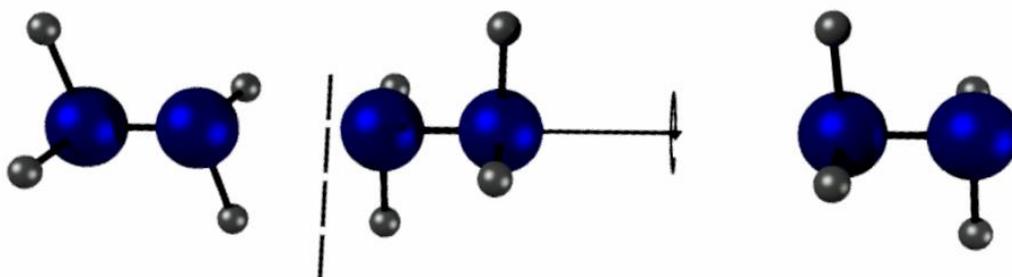
1. Кристаллическая упаковка в обоих веществах образуется за счет сильных водородных связей. Значит, А и Б – это водородные соединения сильно электроотрицательного элемента. Фтороводород – единственное водородное соединение фтора, кислород образует два таких соединения: H_2O и H_2O_2 , а азот три: NH_3 , N_2H_4 и HN_3 , другие соединения крайне неустойчивы. Аммиак и фтороводород при 25°C газообразные, поэтому не удовлетворяют условию задачи.

Молекулы H_2O , NH_3 угловые и хиральными быть не могут, т. к. если зеркало расположить в плоскости молекулы, то отражение совпадет с оригиналом.

Молекула H_2O_2 , если она плоская, также не хиральна, но если все 4 атома не находятся в одной плоскости, то молекула хиральна, отражение можно повернуть и совместить 3 атома, но совместить все 4 не получится:



Молекула N_2H_4 в конфигурации, когда электронные пары атома азота направлены в противоположные стороны не хиральна, т. к. поворот вокруг связи N–N переводит молекулу в оригинал:



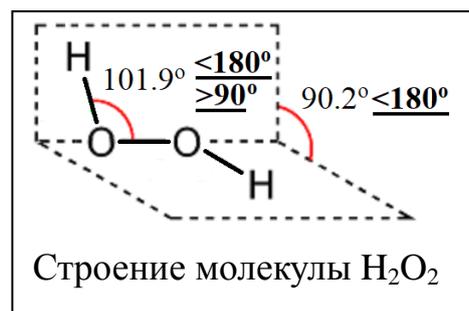
Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Однако небольшой разворот фрагментов NH_2 вокруг связи N-N делает молекулу хиральной.

Условию хиральности в твердом виде могут удовлетворять пары H_2O_2 и H_2O , а также NH_3 и N_2H_4 . Однако гидразин представляет собой основание, а HN_3 – это кислота, при их взаимодействии образуется соль $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$, что противоречит указанной в условии неограниченной взаимной растворимости. Аналогично невозможен раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в HN_3 – т. к. они взаимодействуют друг с другом с образованием $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$.

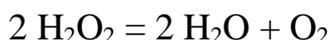
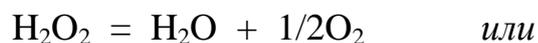
Таким образом, **А** – это H_2O ; **Б** – это H_2O_2 .

При схематичном изображении важно указать, что валентный угол $\text{H-O-O} < 180^\circ$, т. е. молекула не является линейной, оба угла H-O-O одинаковы. Кислород sp^3 -гибридизован, а значит угол $\text{H-O-O} > 90^\circ$. Так как по условию задачи молекула хиральна, торсионный угол между плоскостями HO-O и O-O-H должен быть $< 180^\circ$.

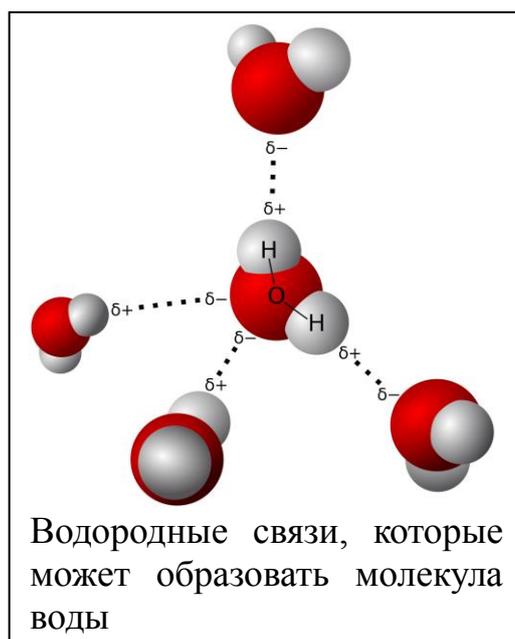


В жидком состоянии или растворе в молекуле пероксида водорода может иметь место вращение относительно связи HO-OH , так что хиральность пропадает. Кристалл образован за счет водородных связей, которые не дают молекуле свободно вращаться.

2. Пероксид водорода практически всегда содержит воду, которая образуется при его диспропорционировании:



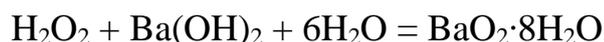
3. Число водородных связей (Н-связей) зависит от соотношения атомов водорода и неподеленных пар электронов на кислороде. В молекуле воды два атома водорода и две пары



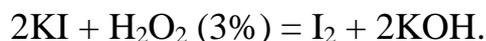
Решения теоретического тура ВсОШ по химии

электронов у атома кислорода, поэтому максимальное количество Н-связей равно четырем. Поскольку в воде число электронных пар и атомов водорода совпадает, в чистой воде (льду) возможно образование четырех Н-связей. В молекуле пероксида водорода два атома водорода и четыре пары электронов у двух атомов кислорода, поэтому максимальное количество Н-связей равно шести. Однако в чистом пероксиде водорода может максимально реализоваться только четыре Н-связи, поскольку для двух из четырех электронных пар нет атомов водорода.

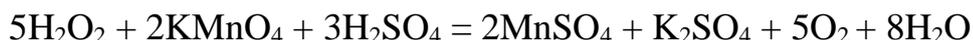
4. Пероксид водорода – чуть более сильная кислота, чем вода ($pK_a \approx 12$), поскольку с кислородом в H_2O_2 вместо одного протона (как в воде) связана более электроотрицательная ОН-группа. Доказательством этому может служить образование пероксида бария в водном растворе пероксида водорода:



Пероксид водорода – более сильный окислитель, чем вода. Например, она выделяет иод из водного раствора иодида калия:



Пероксид водорода – также более сильный восстановитель, т. к. восстанавливает перманганат калия в водном растворе:



5. При разложении осадка реакция протекает ступенчато, это характерно для кристаллогидратов. Запишем состав осадка как $BaO_2 \cdot nH_2O$. При полном разложении образуется оксид бария:



$$\text{потеря массы} = \frac{n \cdot M(H_2O) + \frac{1}{2} M(O_2)}{M(BaO_2 \cdot nH_2O)} = \frac{n \cdot 18.015 + 15.999}{169.328 + n \cdot 18.015} = 0.51$$

Отсюда $n \approx 8$. Состав осадка $BaO_2 \cdot 8H_2O$:



Решения теоретического тура ВсОШ по химии

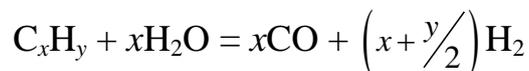
Система оценивания:

1	Определение A и B – по 1 баллу, в сумме 2 балла. Схема строения молекулы H_2O_2 – 1 балл Ограничения валентного и торсионного углов по 0.5 балла Указание на водородные связи как причину хиральности H_2O_2 в кристалле – 1 балл. Объяснение отсутствия хиральности в жидком состоянии – 1 балл.	6 баллов
2	Указание на воду в качестве примеси в H_2O_2 – 1 балл. Уравнение реакции разложения перекиси – 1 балл.	2 балла
3	Максимальное число водородных связей, которые могут образовать H_2O и H_2O_2 по 1 баллу, в сумме 2; Число связей в кристаллических H_2O и H_2O_2 по 1 баллу, в сумме 2;	4 балла
4	Сравнение свойств – по 1 баллу, в сумме 3 балла Уравнения реакций – по 1 баллу, в сумме 3 балла	6 баллов
5	Расчет состава B – 1 балл, уравнение реакции – 1 балл	2 балла
		Итого 20 баллов

Решение задачи 10-2 (автор: Швед А.М.)

1. Все три газа имеют одинаковые плотности, значит равны их молярные массы.

Конверсия с водяным паром – это процесс получения водорода из лёгких углеводородов. Выделяющийся при этом ядовитый газ **E** – угарный газ (CO), т. к. CO_2 , который также мог бы образоваться в данной реакции, не ядовит. Тогда реакцию конверсию можно записать в следующем виде:



Относительная плотность смеси продуктов реакции по водороду равна 4.90, следовательно, $M_{см} = 4.90 \cdot M(H_2) = 4.90 \cdot 2 = 9.8$ (г/моль), что в то же время можно выразить через молярные массы и объёмные доли CO и H_2 :

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

$$M_{см} = M(CO) \cdot \varphi(CO) + M(H_2) \cdot \varphi(H_2) = \frac{28 \cdot x + 2 \cdot (x + 0.5y)}{x + x + 0.5y} = \frac{30x + y}{2x + 0.5y} = 9.8$$

$$30x + y = 19.6x + 4.9y$$

$$10.4x = 3.9y$$

$$\frac{x}{y} = \frac{3}{8}$$

Единственный подходящий вариант – пропан (C_3H_8) – газ **A**, имеющий молярную массу 44 г/моль, т. е. такую же, как газы **B** и **C**. Такую молярную массу имеют также такие газы, как, например, N_2O и CO_2 .

Если плотность любой смеси газов **D** и **E**, где **E** – CO , не зависит от соотношения компонентов, то и молярная масса смеси также не зависит от объёмных долей газов. Это возможно только тогда, когда молярные массы газов **D** и **E** одинаковы, т. е. составляют 28 г/моль. Простым газообразным веществом **D**, имеющим такую молярную массу, является азот, т. е. **D** – N_2 .

Таким образом, при реакции C_3H_8 с газом **B** образуется газ **C**, N_2 и H_2O , тогда однозначно можно установить, что именно **B** – N_2O , а **C** – CO_2 .

Наконец, добавление газа **F** к любой смеси N_2 и CO также не приводит к изменению плотности и, следовательно, молярной массы смеси. Такое возможно только тогда, когда и **F** имеет ту же молярную массу, что и **D**, и **E**, т. е. 28 г/моль. Так как вещество **F** образуется при крекинге (термическом разложении) пропана C_3H_8 , то оно может содержать только углерод и водород. Подбором получаем, что **F** – этилен, имеющий формулу C_2H_4 . Тогда простым «вычитанием» формулы этилена из пропана получаем CH_4 , что соответствует формуле метана. Подтвердить это можно расчётом плотности смеси продуктов крекинга пропана:



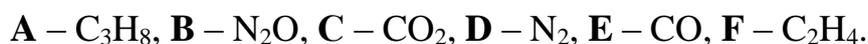
$$M_{см} = M(C_2H_4) \cdot \varphi(C_2H_4) + M(CH_4) \cdot \varphi(CH_4)$$

$$M_{см} = 28 \cdot 0.5 + 16 \cdot 0.5 = 22 \text{ (г / моль)}$$

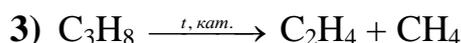
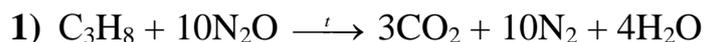
Решения теоретического тура ВсОШ по химии

$$\rho_{см} = \frac{PM}{RT} = \frac{100 \text{ кПа} \cdot 22 \text{ г / моль}}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} = 0.888 \text{ (г / л)}$$

Таким образом, искомые вещества:



2. Уравнения реакций:



3. Для того, чтобы плотность смеси продуктов реакции была равна плотности смеси реагирующих веществ, нужно подобрать такую пару веществ, которая при реакции даёт продукты с той же суммой коэффициентов, что и до реакции. Действительно, если в реакции количество газообразных веществ не меняется, то, согласно закону сохранения массы, молярная масса смеси продуктов также не поменяется.

Найденные ранее вещества имеют молярную массу либо 28 г/моль (N₂, CO, C₂H₄), либо 44 г/моль (C₃H₈, N₂O, CO₂). Значит в самом простом варианте 1 моль CO реагирует с 1 моль газа с молярной массой 44 г/моль и образуется по 1 моль газов с теми же молярными массами. Из подходящих вариантов только реакция угарного газа с оксидом азота (I):



4. Газы **D**, **E** и **F** имеют молярную массу 28 г/моль, значит молярная масса **G** находится в пределах от 28(1–0.02)=27.44 до 28(1+0.02)=28.56 г/моль. Из элементов с нецелой атомной массой до верхнего значения 28.56 г/моль можно выделить Li (6.94), B (10.81), Ne (20.18), Mg (24.31). Газообразные соединения образуются преимущественно неметаллами, а неон не образует стабильных соединений, поэтому скорее всего **G** содержит бор. Близкую к 28 г/моль молярную массу имеет диборан (B₂H₆), который действительно является

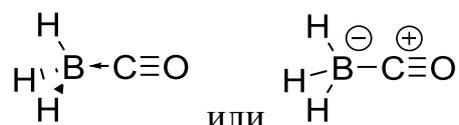
Решения теоретического тура ВсОШ по химии

бесцветным ядовитым газом, самовоспламеняется на воздухе и, как и другие соединения бора, горит зелёным пламенем.

Диборан – димер электронно-ненасыщенной частицы BH_3 . В своей структуре он содержит двухэлектронные трёхцентровые связи B-H-B . Структура диборана **G**:



BH_3 имеет свободную орбиталь на атоме бора и потому проявляет свойства кислоты Льюиса, являясь акцептором электронной пары. В связи с этим она способна образовывать аддукты (комплексы) с основаниями Льюиса, т.е. донорами электронных пар. Среди них и газ **E** – CO , на атоме углерода которого находится частичный отрицательный заряд и имеется неподелённая электронная пара. С бораном он образует карбонилборан **H**, имеющий следующее строение:



Карбонилборан растворяется в щелочах с образованием аниона **I**. Можно предположить, что это происходит вследствие атаки гидроксид-иона по карбонильному атому углерода, либо использовать данные о массовой доле. Так, если массовая доля кислорода составляет 55.32 %, то молярная масса аниона равна $\frac{16.00 \cdot a}{0.5532} = 28.92 \cdot a$ (г/моль), где a – число атомов кислорода в **I**. Зная структуру **H**, получаем, что при $a = 2$ молярная масса аниона равна 57.84 г/моль, что соответствует аниону $[\text{H}_3\text{B-COO}]^{2-}$, имеющему структуру:

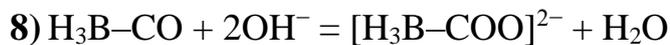


Таким образом, искомые вещества (структурные формулы выше):



Решения теоретического тура ВсОШ по химии

5. Уравнения реакций:



Зашифрованные соединения:

A	B	C	D	E	F
C_3H_8	N_2O	CO_2	N_2	CO	C_2H_4

G	H	I
или $\begin{array}{c} H & & H & & H \\ & \diagdown & / & \diagdown & / \\ & B & & B & \\ & / & \diagdown & / & \diagdown \\ H & & H & & H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-B-C \equiv O \\ \\ H \end{array}$ или $\begin{array}{c} H \\ \\ H-B-C \equiv O \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-B-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array} \\ \\ H \end{array}$ или $\begin{array}{c} H \\ \\ H-B-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array} \\ \\ H \end{array}$

Система оценивания:

1.	Формулы веществ A – F по 1.5 балла	9 баллов
2.	Уравнения <i>реакций 1 – 3</i> по 1 баллу	3 балла
3.	Уравнение <i>реакции 4</i> без обоснования – 0 баллов	1 балл
4.	Структурные формулы веществ G – I по 1 баллу	3 балла
5.	Уравнения <i>реакций 5 – 8</i> по 0.75 балла Уравнение <i>реакции 9</i> – 1 балл	4 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-3 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Одно из простых веществ, выпадающих в осадок – это иод, получающийся при окислении иодида калия. Вторым простым веществом может быть только селен, восстанавливающийся от степени окисления +4 до 0.

Р-ция 2 – стандартная реакция в иодометрическом титровании. В результате реакции с тиосульфатом, образуется тетраионат натрия.

Решения теоретического тура ВсОШ по химии



Соль **А** – $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

2. Согласно уравнениям реакций, количество тиосульфата натрия в 4 раза выше количества исходной селенистой кислоты.

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c \cdot V = 0.1310 \cdot 10.05 \cdot 10^{-3} = 1.3166 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SeO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{4} = 3.291 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

3. Общее количество тиосульфата, добавленного к **раствору 1**, равно:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c \cdot V = 0.1310 \cdot 15.00 \cdot 10^{-3} = 1.965 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Количество тиосульфата, вступившего в реакцию с иодом на второй стадии методики, равно:

$$n_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2n(\text{I}_2) = 2 \cdot c(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) = 2 \cdot 0.03623 \cdot 8.95 \cdot 10^{-3} = 6.485 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Тогда на первой стадии с селенистой кислотой прореагировало:

$$n_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - n_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.317 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество селенистой кислоты в 10 мл равно $3.291 \cdot 10^{-4}$ моль, тогда соотношение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{SeO}_3$ в **р-ции 3** равно 4 : 1, в реакцию с 1 моль кислоты вступает **4 моль** тиосульфата.

4. Анион **Б** так же, как и тетраионат-ион, содержит 4 атома серы и 6 атомов кислорода, то есть имеет формулу $\text{Se}_x\text{S}_4\text{O}_6^{n-}$. Кроме того, **Б** и **А** образуются в равных количествах в **реакции 3**. Тогда можно **реакцию 3** в ионном общем виде:



Из баланса по сере: $a = 1$, из баланса по селену: $ax = 1$, $x = 1$. Из зарядового баланса:

$$-8 + 28 - 24a = -an - 2a$$

При $a = 1$ получаем $n = 2$. Тогда **Б** – $\text{Na}_2\text{SeS}_4\text{O}_6^1$.

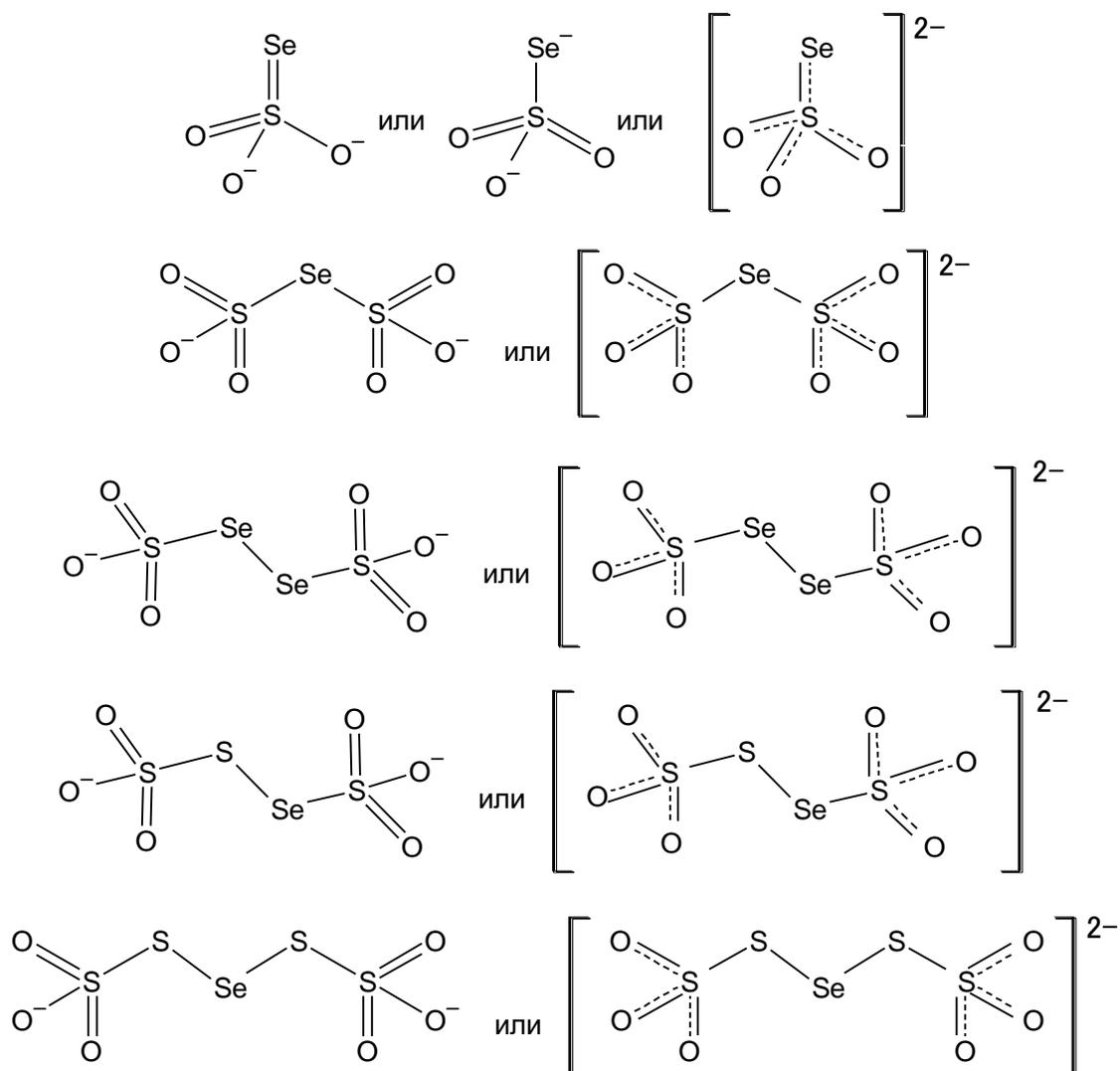
¹ «Аналитическая химия селена и теллура», Назаренко И.И., Ермаков А.Н., М., «Наука» - 1971.

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

5. Реакция 3 уже, фактически, записана выше в общем виде. **Реакция 4** – разложение тиосульфата натрия, скорость которого растет с увеличением температуры и кислотности раствора.



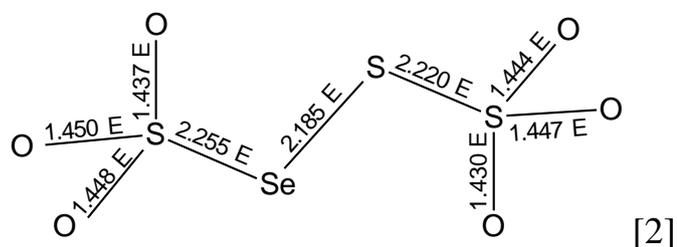
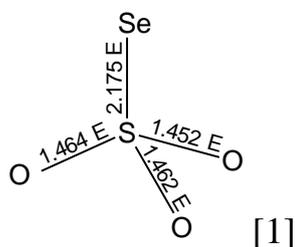
6. Структуры анионов условием задачи задаются однозначно. Для SeSO_3^{2-} считается верной как более «привычная» структура с зарядами на атомах кислорода, так и с анионом на атоме селена. Все анионы структурно подобны соответствующим серным аналогам:



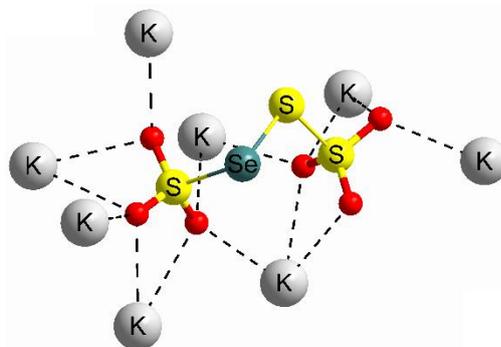
В структурных формулах при наличии кратных связей важно их количество, а не расположение. Верными следует считать также структуры

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

с «полуторными» связями, которые являются наиболее близкими к реальности. Ниже приведены межатомные расстояния в анионах $[\text{SeSO}_3]^{2-}$ и $[\text{SeS}_3\text{O}_6]^{2-}$, определенные методом рентгеноструктурного анализа для соединений $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SeSO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SeS}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



На рисунке изображен анион $[\text{SeS}_3\text{O}_6]^{2-}$ в окружении катионов калия, а пунктирными линиями показаны ионные взаимодействия [2]:



Система оценивания:

1.	Уравнения <i>реакций 1, 2</i> – по 1.5 балла Формула соли A – 1.5 балла	4.5 балла
2.	Количество селенистой кислоты	2 балла
3.	Количество тиосульфата в расчете на 1 моль селенистой кислоты	1.5 балла
4.	Формула B	1.5 балла
5.	Уравнения <i>реакций 3 и 4</i> – по 1.5 балла	3 балла
6.	Структурные формулы 5 анионов – по 1.5 балла	7.5 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

[1] Alexander J. Blake, Victoria Consterdine, Michael F. A. Dove, Scott Lammass and Linda H. Thompson, *Synthesis and characterisation of tetramethylammonium selenosulfate(VI) tetrahydrate, $(\text{NMe}_4)_2\text{SeSO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* // J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1998**, pp.3-4, DOI: 10.1039/A707328C;

[2] A. S. Foust, V. Janickis, and K. Maroy, *The selenotetrathionate dianion: preparation and x-ray structures of $K_2SeS_3O_6 \cdot H_2O$ and $[Co(en)_2Cl_2]_2SeS_3O_6$* // *Inorganic Chemistry* **1980** V.19 (4), pp.1040-1043, DOI: 10.1021/ic50206a050.

Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. Судя по выделению водорода в реакции 1, вещество **I** содержит атомы H, способные отщепляться под действием металлического калия. Поскольку **I** находится в недостатке по отношению к калию, по общему уравнению реакции можно рассчитать молярную массу **I** (*n*-основной кислоты с кислотным остатком A):

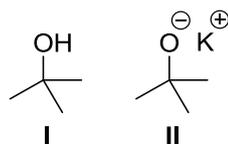
$$2H_nA + 2nK = 2K_nA + nH_2 \uparrow$$

$$M_I = \frac{m_I}{V_I} = \frac{\rho_I V_I}{\frac{2}{n} V_{H_2}} = \frac{n \rho_I V_I V_m}{2 V_{H_2}} = \frac{2.814 \text{ мл} \cdot 0.7887 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 22.4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot n}{2 \cdot 0.336 \text{ л}} = 73.98n \text{ г/моль}$$

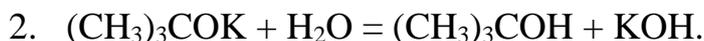
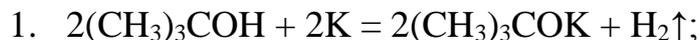
$$\approx 74n \text{ г/моль.}$$

Поскольку плотность паров **I** не превышает плотность криптона, $M_I < 83.8$ г/моль. Отсюда $n = 1$, молярная масса **I** – 74 г/моль. Вещество **II** – калиевая соль **I**, которая реагирует с водой. Это значит, что соединение **I** является более слабой кислотой, чем вода, что отмечает возможность того, что это карбоновая кислота (все они сильнее воды). Логично предположить, что **I** является спиртом. Если вычесть из 74 г/моль массу гидроксильной группы, то останется 57 г/моль, что соответствует алкильной группе C_4H_9 . Поскольку спирт **I** устойчив к окислению, можно сделать вывод, что это *трет*-бутанол (все прочие бутанолы подвержены окислению до кетонов или карбоновых кислот). Также можно было бы предположить, что **I** является амином, но такой вариант не подходит по молярной массе (массе 74 г/моль соответствует формула $C_4H_9NH_3$, а частица с такой формулой должна быть катионом и сама по себе не может быть растворителем). К тому же, неясно, какой газ будет выделяться при реакции амина с концентрированной серной кислотой (см. пункт 3). Итак, **I** – $(CH_3)_3COH$, **II** – $(CH_3)_3CO^-K^+$.

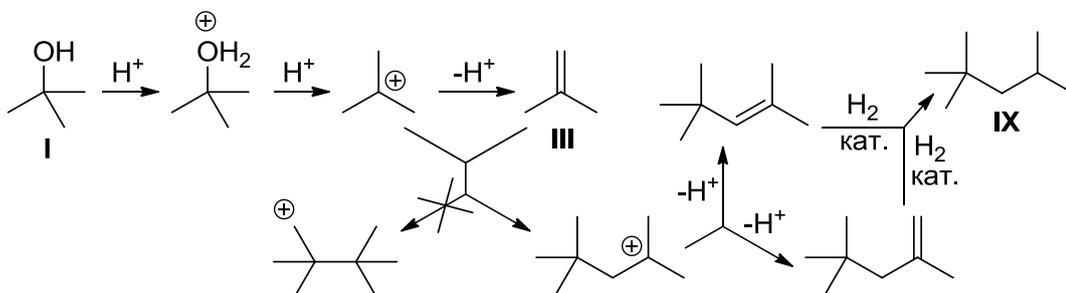
Решения теоретического тура ВсОШ по химии



2. Уравнения реакций 1 и 2:



3. Выделение газа при нагревании смеси трет-бутанола с серной кислотой указывает на протекание дегидратации с образованием изобутилена **III**. Попробуем составить механизм реакции алкилирования изобутилена в условиях реакции дегидратации:



Видно, что в результате может образоваться два изомерных алкена. Так как при окислении **V** образуется углекислый газ, то это терминальный алкен вида $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$. Значит, **V** – 2,4,4-триметилпент-1-ен. Тогда **IV** – 2,4,4-триметилпент-2-ен. Продукт их гидрирования – **изооктан IX**.

Строение веществ **IV** и **V** можно определить и без механизма с помощью данных об окислении **IV**. Вещество **VI** (широко используемый растворитель с формулой $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) – это ацетон. Теперь определим формулу кислоты **VII**:

$$v_{\text{VII}} = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{аликв}}} \cdot v_{\text{NaOH}} = 5 \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 5 \cdot 0.3 \text{ М} \cdot 0.0196 \text{ л}$$

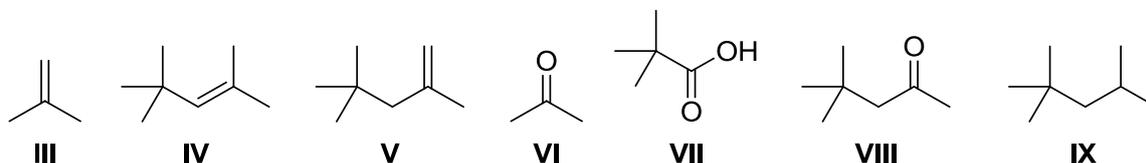
$$= 2.94 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$M_{\text{VII}} = \frac{m_{\text{VII}}}{v_{\text{VII}}} = \frac{3.00 \text{ г}}{2.94 \cdot 10^{-2} \text{ моль}} = 102 \text{ г/моль}$$

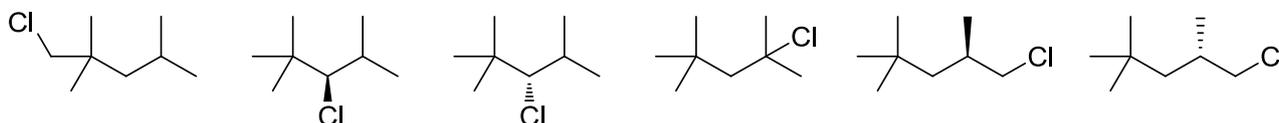
Если из этой массы вычесть массу карбоксильной группы, масса остатка составит 57 г/моль, что соответствует фрагменту C_4H_9 . По-видимому, это *трет*-бутильная группа, так как этот структурный фрагмент присутствует в молекуле

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

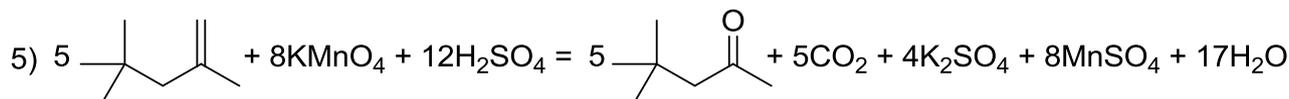
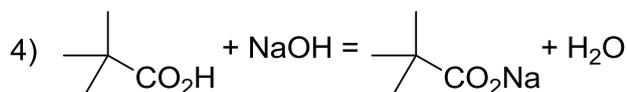
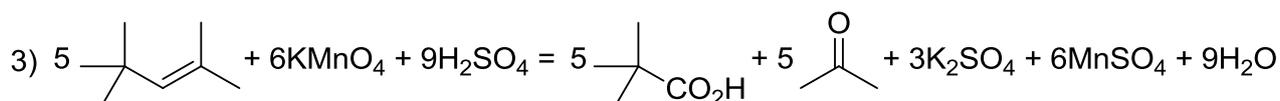
изобутилена. Значит, **VII** – пивалевая кислота $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$. Из структур **VI** и **VII** несложно определить структуру исходного алкена **IV** и его изомера **V**. Соединение **VIII** – 4,4-диметилпентанон-2.



На первый взгляд, для изооктана **IX** возможно четыре монохлорпроизводных, однако два из них могут существовать в виде двух оптических изомеров. Таким образом, получается шесть монохлорпроизводных (их структуры приводить не обязательно):



4. Уравнения реакций 3–5:



Система оценивания:

1.	Структурные формулы I и II – по 1.5 балла <i>без подтверждения расчетами – 0 баллов</i>	3 балла
2.	Уравнения реакций 1 и 2 – по 1 баллу	2 балла
3.	Структурные формулы III – IX – по 1.5 балла Тривиальное название IX – 0.5 балла Шесть монохлорпроизводных IX – 1 балл. <i>Если не учтена стереоизомерия (т.е. дан ответ «четыре монохлорпроизводных») – 0.5 балла</i>	12 баллов
4.	Уравнения реакций 3 – 5 – по 1 баллу	3 балла
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 10-5 (автор: Зарочинцев А.А.)

1. Разница в кислотных свойствах обусловлена большей устойчивостью отрицательного заряда на атоме серы по сравнению с атомом кислорода, что стабилизирует образующийся анион.

2. Из принципов материального и зарядового баланса следует (Ac = CH₃CO):



Запишем выражения для констант кислотности:

$$K_a(\text{AcOH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} = 10^{-4.76} = 1.74 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a(\text{AcSH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{AcS}^-]}{[\text{AcSH}]} = 10^{-3.33} = 4.68 \cdot 10^{-4}$$

Кроме того, известны общая концентрация кислот и pH:

$$C_{\text{общ.}} = C(\text{AcOH}) + C(\text{AcSH}) = 0.02 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}$$

С учётом материального и зарядового баланса можно подставить в полученную систему уравнений значение [H⁺], а две любые оставшиеся переменные выразить через две другие. Вот один из вариантов итоговой системы уравнений:

$$\begin{cases} 4.68 \cdot 10^{-4} = 10^{-3} \cdot \frac{[\text{AcS}^-]}{[\text{AcSH}]} \\ 1.74 \cdot 10^{-5} = 10^{-3} \cdot \frac{10^{-3} - [\text{AcS}^-]}{0.02 - [\text{AcSH}] - 0.001} \end{cases}$$

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Решение системы дает следующие значения концентраций:

$$C(\text{CH}_3\text{COSH}) = 0.0022 \text{ M}; \quad [\text{CH}_3\text{COSH}] = 1.49 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{CH}_3\text{COS}^-] = 7.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.0178 \text{ M}; \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.0175 \text{ M};$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

3. а) Из формулировки «кислая соль» и замены атома хлора на тиольный фрагмент очевидно, что **A** – гидросульфид, а катион можно найти из массовой доли:

$$33 \cdot \frac{100}{45.83} - 33 = 39 \text{ г/моль}.$$

39 – молярная масса калия, таким образом, **A** – гидросульфид калия **KHS**.

Карбоновые кислоты получают из реактивов Гриньяра с помощью углекислого газа. Реагент **B** же превращает реактивы Гриньяра в тиокарбоновые кислоты, что наводит на соединение аналогичного строения, но состоящее из трёх элементов. **B** – **сульфоксид углерода, или карбонилсульфид COS**.

По своему строению он аналогичен CO_2 : $\text{O}=\text{C}=\text{S}$.

Соединение **C** заменяет атом кислорода в карбоновой кислоте на атом серы, при этом известно, что 1 моль **C** заменяет атом кислорода в 2 моль кислоты, поэтому логичным будет предположение о том, что в **C** есть два атома серы. Тогда из массовой доли серы можно найти общую молярную массу оставшихся атомов:

$$64 \cdot \frac{100}{20.25} - 64 = 252 \text{ г/моль}$$

Напрашивается брутто-формула AS_2B_4 , но подбираемые варианты (SiS_2Fe_4 , OS_2Co_4 , TiS_2V_4 и т. д.) не подходят ни по степеням окисления, ни по соображениям здравого смысла.

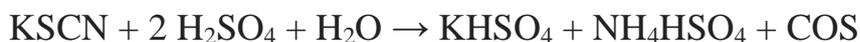
Также возможна брутто-формула $\text{S}_2\text{A}_4\text{B}_8$. Если $M(4\text{A} + 8\text{B}) = 252$, то $M(\text{A} + 2\text{B}) = 53$. Под эту молярную массу подходит атом фосфора и два атома

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

кислорода. Таким образом, С – дисульфид-октаоксид тетрафосфора $P_4O_8S_2$.

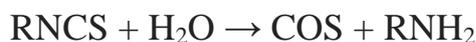
б) Существуют следующие способы получения COS (принимается любой из них).

1) Кислотный гидролиз тиоцианатов (условия: кипячение):



Допустимо использование других растворимых тиоцианатов и других сильных кислот-неокислителей; допустимы средние соли как продукты в уравнении реакции.

2) Кислотный гидролиз органических изотиоцианатов (условия: кислая среда, кипячение):



3) Реакция серы с угарным газом (условия: нагревание, сера жидкая или газообразная):



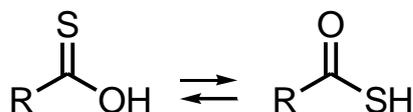
в) Введение в реакцию избытка С нежелательно из-за того, что С будет и дальше замещать атомы кислорода, что приведёт к образованию дитиокарбоновой кислоты:



(Принимается реакция с бензойной кислотой вместо тиобензойной).

Примечание: приводить названия А, В и С не нужно: достаточно их формул.

4. а) Форма, изображённая слева, называется тионовой, а изображённая справа – тиольной.



Решения теоретического тура ВсОШ по химии

б) При разрыве химических связей энергия тратится, а при образовании – выделяется. Поэтому энтальпию реакции можно рассчитать через энергии связей:

$$\Delta H = \sum E(\text{связей реагентов}) - \sum E(\text{связей продуктов})$$

Однако, необходимо также учесть делокализацию электронной плотности между атомами тиокарбонильной группы, и итоговая формула выглядит так:

$$\Delta H = \sum E(\text{связей реагентов}) - \sum E(\text{связей продуктов}) - \Delta E(\text{делокализации})$$

Подставим в формулу значения, приведённые в таблице:

$$\begin{aligned} \Delta H &= E(\text{C=S}) + E(\text{C-O}) + E(\text{O-H}) - E(\text{C=O}) - E(\text{C-S}) - E(\text{S-H}) - \\ &\quad \Delta E(\text{делокализации}) = \\ &= 573 + 358 + 459 - 799 - 273 - 363 - (-22) = -23 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Константу равновесия рассчитывают по следующей формуле:

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}, \text{ где } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Поскольку по условию $\Delta S^\circ \approx 0$, то $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$. Тогда:

$$K \approx e^{\frac{23000}{298 \cdot 8.314}} \approx 10800.$$

Запишем выражение для константы равновесия данной реакции:

$$K = \frac{[\text{тиольная форма}]}{[\text{тионовая форма}]}$$

Константа равновесия – это и есть соотношение таутомерных форм. Таким образом, тиольная форма относится к тионовой примерно как 10800 : 1.

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Система оценивания:

1	Любое разумное объяснение	1.5 балла
2	Общие концентрации тиоуксусной и уксусной кислот – по 1 баллу . Равновесные концентрации диссоциированных и недиссоциированных форм – по 0.5 балла за каждую из четырёх концентраций.	4 балла
3	а) Формула A – 1 балл , формула B – 1 балл , структурная формула – 0.5 балла , формула C – 2 балла <i>структура и название C не требуются, формула P_2O_4S вместо правильной – 1 балл.</i> б) любой способ получения – 1 балл за уравнение реакции, 0.5 балла за условия проведения реакции. в) Реакция образования дитиокарбоновой кислоты – 1 балл	7 баллов
4	а) Определение тиольной и тионовой форм – 1 балл . б) Определение энтальпии таутомеризации – 4 балла <i>если получен неправильный ответ, но указано, что при разрыве химических связей энергия тратится, а при образовании выделяется – 1 балл.</i> в) Оценка константы равновесия таутомеризации – 2 балла , соотношение таутомерных форм – 0.5 балла <i>если в расчете константы использована неверная энтальпия, полученная в п. б), но расчет с ней проведен верно, за этот пункт ставится полный балл</i>	7.5 баллов
	ИТОГО:	20 баллов