

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.

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (автор: Долженко В.Д.)

1. Металлы при сплавлении со щелочью в присутствии KClO_3 окисляются, образующиеся вещества растворимы в воде, при подкислении выпадают осадки, вероятно выпадают гидратированные оксиды (**В** и **С**), обладающие кислотными свойствами, т. к. растворяются в щелочи, и соль (**А**). О том, что **А** – это соль, можно догадаться по окраске пламени, характерной для ионов калия, кроме того, из этого следует, что атомы металла **Х** находятся в анионе. Оранжевая окраска, её изменение при добавлении щелочи, а также зеленая окраска раствора хлорида **Е**, позволяют предположить, что в задаче речь идет о подгруппе хрома, т. е. металлы – это Cr, Mo и W, причем **Х** = Cr, **А** = $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, **Д** = CrCl_3 . Тот факт, что вольфрамовая кислота (**В**= H_2WO_4) имеет желтую окраску, возможно, не общеизвестен, поэтому вопрос о **У** и **З** оставим пока открытым.

Для вещества **Е** дана массовая доля металла, что позволяет проверить высказанное ранее предположение. Сложность связана с тем, что из водных растворов, как правило, выделяются кристаллогидраты солей переходных металлов. Поэтому состав **Е** должен выражаться формулой $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, массовая доля хрома может быть выражена следующим образом:

$$\omega(\text{Cr}) = 52 / (158.5 + n \cdot 18) \approx 0.195, \text{ откуда}$$

$$n \approx (52 / 0.195 - 158.5) / 18 \approx 6$$

К аналогичному результату можно прийти, не используя качественные данные приведенные в условии задачи, если состав **Е** выразить в виде $\text{XCl}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где m – заряд катиона металла, тогда задача поиска **Х** может быть решена перебором по n и m :

$$M(\text{X}) \approx \omega(\text{X}) \cdot (m \cdot 35.5 + n \cdot 18) / (1 - \omega(\text{X}))$$

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

m \ n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	13.0	17.3	21.7	26.0	30.4	34.8	39.1(K)	43.5	47.8
2	21.6	25.9	30.3	34.6	39.0	43.4	47.7	52.1(Cr)	56.4
3	30.2	34.5	38.9	43.2	47.6(Ti)	52.0(Cr)	56.3	60.7	65.0

Калий и титан не подходят, так как первый и второй в высшей степени окисления не являются источником окраски, что противоречит опыту с щелочным окислением. Степень окисления хрома +3 может быть выбрана на основании окраски раствора или из соображения, что Cr^{+2} не может быть получен окислением хлором, так как соединения Cr^{+2} сильные восстановители.

Таким образом, $\mathbf{E} = \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При хлорировании \mathbf{Y} металл окисляется до высшей степени окисления, о чем свидетельствует образование \mathbf{B} при гидролизе. Судя по всему, при хлорировании \mathbf{Z} степень окисления оказывается ниже, т.к. соединение \mathbf{H} образуется из \mathbf{C} под действием восстановителя NH_4I . Известно, что при движении вниз по группе устойчивость высших степеней окисления переходных металлов возрастает из этого следует, что $\mathbf{Z} = \text{Mo}$, а $\mathbf{Y} = \text{W}$.

К тому же выводу можно прийти, анализируя массовые доли азота и \mathbf{Z} в \mathbf{H} . В расчете на один атом азота, молибдена и вольфрама молярная масса \mathbf{H} равна:

	N	Z	
		Mo	W
$M(\mathbf{H}), \text{ г/моль}$	$14.007/0.0861=162.68$	$95.96/0.295=325.22$	$183.84/0.295=623.19$
Атомов азота на 1 атом \mathbf{Z}	1	2	3.83

Целочисленное соотношение $\text{N} : \mathbf{Z}$ получается только в случае $\mathbf{Z} = \text{Mo}$.

Рассмотрим соединение \mathbf{H} , про которое нам известно, что его получают из \mathbf{C} в солянокислой среде под действием восстановителя, причем в его состав входит катион NH_4^+ . И как показано выше на 1 атом молибдена приходится 2 атома азота. Согласно условиям получения (концентрированная соляная кислота) можно ожидать, что в состав входит также хлор, т.е. $\mathbf{H} \approx (\text{NH}_4)_2\text{MoCl}_n$.

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Исходя из вычисленной молярной массы в расчете на один атом молибдена

$$n \approx (325.22 - 95.94 - 2 \cdot 18.039) / 35.453 = 5.45$$

Это значит, что в состав **H** входит еще какой-то атом **Q**: $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_{5-p}\text{Q}_q]$.

Рассмотрим самый простой вариант ($p = 0, q = 1$):

$$M(\text{Q}) = 325.22 - 95.94 - 2 \cdot 18.039 - 5 \cdot 35.453 = 15.9,$$

что соответствует **Q** = O, значит **H** = $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$, а вещество, образующееся при хлорировании металла – это MoCl_5 .

При нагревании **F** на воздухе скорее всего отщепляются молекулы воды (вещество **F** выделено из водного раствора), и потеря массы 13.09 % связана с этим. В продукте прокаливания содержатся 70.94 % вольфрама, натрия и кислород. Вольфрам находится в высшей степени окисления. Используем ранее примененный подход и вычислим молярную массу в расчете на одну молекулу воды и на один атом вольфрама. Однако необходимо учесть, что при простом делении молярной массы воды на потерю массы мы получим молярную массу гидрата, а при делении атомной массы вольфрама на его долю получим молярную массу уже высушенной соли. Для того, чтобы можно было сравнивать эти числа, вычтем массу воды из массы гидрата:

$$M_1 = (18.015 / 0.1309) - 18.015 = 119.61 \text{ и } M_2 = 183.84 / 0.7094 = 259.15$$

$$M_2 / M_1 = 2.1666 = 2 \frac{1}{6} = \frac{13}{6}, \text{ т. е. число молекул воды относится к числу}$$

атомов вольфрама как 13 к 6, значит $M(\text{F}) = 13 \cdot 18.015 / 0.1309 = 1789.1$ г/моль, а молярная масса высушенного вещества $M_{\text{б/в}} = 6 \cdot 259.15 = 1554.9$ г/моль, в состав которого входят вольфрам, натрия и кислород $\text{Na}_n\text{W}_6\text{O}_m$. Следовательно,

$$1554.9 = n \cdot 22.99 + 183.84 \cdot 6 + m \cdot 15.999$$

$$451.86 = n \cdot 22.99 + m \cdot 15.999$$

$$m = (451.86 - n \cdot 22.99) / 15.999$$

Для выбора правильного ответа необходимо руководствоваться соображениями электронейтральности, т. е. суммарный положительный заряд должен быть равен суммарному отрицательному: $q = n + 6 \cdot 6 - 2 \cdot m = 0$.

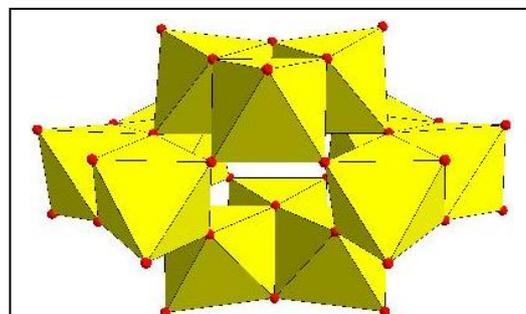
Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Перебирая n , вычислим m и q по приведенным выше формулам:

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
m	26.81	25.37	23.93	22.50	21.06	19.62	18.18	16.75	15.31
q	-16.6	-12.7	-8.9	-5.0	-1.1	2.8	6.6	10.5	14.4

Ближе всего к $q = 0$ вариант $n = 5$ и $m = 21$, но в этом составе не хватает однозарядного катиона. Таким катионом в составе соединения может быть протон, имеющий минимальную массу и заряд +1.

Таким образом, $\mathbf{F} = \text{Na}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Данная формула не совсем точно отражает строение соединения и требует удвоения индексов¹, $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.



Структура аниона $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$. Атомы вольфрама располагаются в центрах изображенных кислородных октаэдров, а атомы водорода располагаются во внутренней полости.

При восстановлении водородом соотношение натрия и вольфрама сохраняется, а количество кислорода можно вычислить используя то, что из 1 г $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ образуется 0.8417 г \mathbf{G} .

$$M(\mathbf{F}) = 3578.34 \text{ г/моль}, M(\mathbf{G}) = M(\mathbf{F}) \cdot 0.8417 = 3011.89 \text{ г/моль}.$$

Состав \mathbf{G} может быть выражен формулой $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_n$. Следовательно,

$$M(\mathbf{G}) = 22.99 \cdot 10 + 183.84 \cdot 12 + n \cdot 15.999, \text{ откуда } n = 36.$$

$\mathbf{G} = \text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ или $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$ или $\text{Na}_{0.833}\text{WO}_3$, любой из приведенных вариантов ответа является верным.

X	Y	Z	A	B	C	D
Cr	W	Mo	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	H_2WO_4 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2MoO_4 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CrCl_3

E	F	G	H
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$ $\text{Na}_{0.833}\text{WO}_3$	$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$

¹ Необходимость удвоения индексов не следует из условий задачи. Оба варианта состава \mathbf{F} оцениваются максимальным баллом

2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{Cr} + 2\text{KOH} + \text{KClO}_3 = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{K}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{WO}_4\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 4) $\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 5) $\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $2\text{Cr} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_3$
- 9) $\text{WCl}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{WO}_4 + 6\text{HCl}$
- 10) $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2 = 2\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18} + 32\text{H}_2\text{O}$
- 11) $2\text{H}_2\text{MoO}_4 + 10\text{HCl} + 4\text{NH}_4\text{I} = 2(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{HI}$

3. Окраска соединений переходных металлов, как правило, зависит от степени окисления и ближнего координационного окружения. При растворении **D** в воде в присутствии хлорида олова (II), выступающего в качестве катализатора разрушения кристаллической решетки, степень окисления не изменяется, значит изменения связаны с изменением ближнего координационного окружения, то же верно и про изменение окраски при хранении.

В твердом хлориде хром находится в окружении атомов хлора. При растворении в воде часть хлорид ионов замещаются на молекулы воды с образованием катионов состава $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ или $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, имеющих зеленую окраску, а при длительном хранении водных растворов происходит полное замещение ионов хлора на воду с образованием катиона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, придающего раствору фиолетовую окраску. В разбавленных растворах, может протекать гидролиз по катиону и образуется катион $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ или продукты олигомеризации.

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Система оценивания:

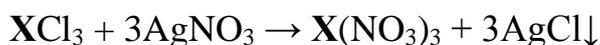
1.	Определение X , Y и Z по 0.5 балла за элемент, Определение веществ A – H по 0.5 балла за вещество, расчет составов E , F , G и H по 0.5 балла	7.5 балла
2.	Уравнения реакций (1 – 11) по 1 баллу	11 баллов
3.	Указание на изменение координационного окружения иона хрома – 0.5 балла За любой из ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ или $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ в зеленом растворе – 0.5 балла Указание на ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ как источник окраски в растворе после длительного хранения – 0.5 балла	1.5 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-2 (автор: Трофимов И.А.)

1. Из описания металла **Y** можно установить, что это алюминий, так как это единственный достаточно распространённый в земной коре металл, который растворяется в щелочах.

Для того, чтобы найти **X**, проанализируем цепочку превращений. Соль **B** – продукт растворения металла **X** в соляной кислоте, следовательно, его хлорид. Известно, что из её водного раствора кристаллизуется соль **E**, это позволяет предположить, что **E** – кристаллогидрат хлорида **X**. Так как известно, что **X** и **Y** принадлежат к 13-ой группе, состав **E** можно представить в виде $\text{XCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

На 1 моль **E** из раствора осаждается 3 моль хлорида серебра:



$$\nu(\text{XCl}_3) = \frac{1}{3} \nu(\text{AgCl}); \quad \nu(\text{AgCl}) = \frac{0.107}{107.87 + 35.453} = 7.47 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$M_{\text{E}} = 3 \frac{m(\text{E})}{\nu(\text{AgCl})} = 3 \frac{0.072}{7.47 \cdot 10^{-4}} = 293.17 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

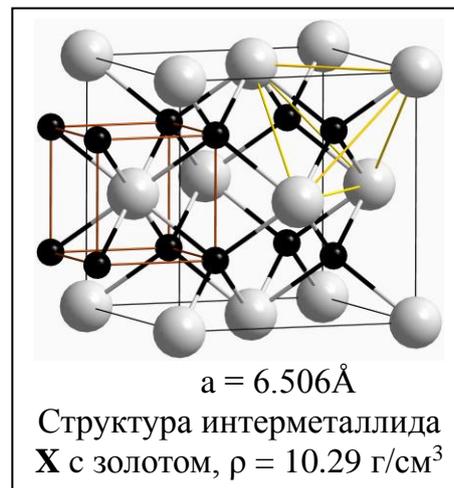
$$\begin{aligned} M(\text{X}) &= M(\text{E}) - 3 \cdot M(\text{Cl}) - n \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 293.17 - 3 \cdot 35.453 - n \cdot 18.015 = 186.81 - n \cdot 18.015 \end{aligned}$$

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

<i>n</i>	1	2	3	4	5
<i>M(X)</i> , г/моль	168.8 (Tm)	150.8 (Sm)	132.8 (Cs)	114.8 (In)	96.7 (–)
<i>n</i>	6	7	8	9	10
<i>M(X)</i> , г/моль	78.7 (Se)	60.7 (–)	42.7 (–)	24.7 (Mg)	6.7 (Li)

Из всех полученных расчётом элементов в одной группе с алюминием находится лишь **индий**.

В условии приведена кристаллическая структура интерметаллида **X** с золотом. В структуре присутствуют маленькие шарики черного (**Ч**) и большие - белого (**Б**) цветов. Внутри элементарной ячейки находятся 8 черных шаров. 8 белых шаров находятся в вершинах, т. е. принадлежат данной ячейке на $\frac{1}{8}$. 6 белых шаров лежат в центрах граней, т. е. каждый атом принадлежит данной ячейке на $\frac{1}{2}$. Таким образом в ячейке 8 черных атомов и $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ белых атома. Тогда формула интерметаллида **БЧ₂**.



Зная плотность интерметаллида и параметр элементарной ячейки можно рассчитать его молярную массу.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{V_M} = \frac{M \cdot Z}{a^3 \cdot N_A},$$

где M – молярная масса **БЧ₂**, Z – число формульных единиц **БЧ₂** в ячейке ($Z = 4$), a – параметр элементарной ячейки, V_M – молярный объём, N_A – число Авогадро.

$$M(\text{БЧ}_2) = \frac{\rho \cdot a^3 \cdot N_A}{Z} = \frac{10.29 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot (6.506 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}}{4} \approx 426.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

БЧ₂ – это Au_2X или AuX_2 , тогда $M(\text{X}) = M(\text{Б}_2\text{Ч}) - 2 \cdot 196.97 = 32.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ или

$$M(\text{X}) = (M(\text{Б}_2\text{Ч}) - 196.97) / 2 = 114.8 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Значит, металл **X** – индий In, а интерметаллид «синее золото» – AuIn_2 .

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

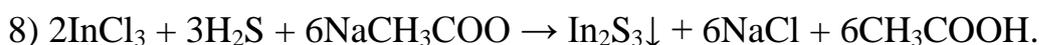
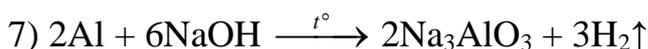
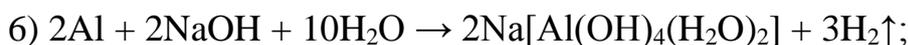
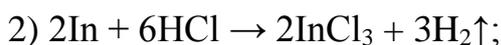
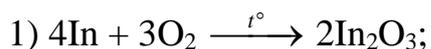
2. Индий, как и его электронный аналог алюминий, в водном растворе существует в форме аквагидратированных ионов In^{3+} . С кислотами он даёт соответствующие соли **B** – InCl_3 и **C** – $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Также он образует гидроксид **D** – $\text{In}(\text{OH})_3$ и оксид **A** – In_2O_3 .

Так как **F** даёт осадок в условиях реакции с солями индия, но не с солями алюминия, можно понять, что в состав осадка входит индий. Бинарный осадок мог бы образоваться только за счёт реакции ионов In^{3+} с сульфид-ионами S^{2-} , а значит, **F** – In_2S_3 .

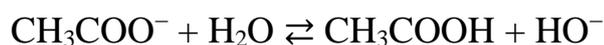
Итого:

Шифр	A	B	C	D	E	F
Вещество	In_2O_3	InCl_3	$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	$\text{In}(\text{OH})_3$	$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	In_2S_3

3. Уравнения реакций:



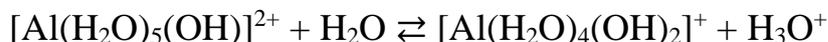
В реакции **8** ацетат натрия используется для снижения кислотности среды (повышения pH):



Помутнение раствора хлорида алюминия при добавлении ацетата натрия происходит за счёт гидролиза катиона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и образования мелкодисперсного осадка гидроксида, причем наличие ацетат-иона смещает

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

равновесие из-за связывания ионов-гидроксония (протонов), образующихся при гидролизе:



Стадии образования осадка предшествует образование полиядерных аквагидроксокомплексов алюминия:



В случае солей индия из-за большего радиуса катиона In^{3+} гидролиз протекает в меньшей степени; $\text{In}(\text{OH})_3$ является более сильным основанием, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Система оценивания:

1.	Металлы X и Y – по 1 баллу Состав интерметаллида – 1 балл (в том числе соотношение атомов 1:2 – 0.5 балла, расчет состава по плотности – 0.5 балла)	3 балла
2.	Вещества А – F – по 1 баллу Подтверждение состава E расчётом – 1 балл	7 баллов
3.	Уравнения реакций 1 – 8 – по 1 баллу Указание роли ацетата натрия в синтезе In_2S_3 – 1 балл	9 баллов
4.	Оценивается любое уравнение реакции гидролиза с образованием осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$	1 балл
		<u>ИТОГО:</u> 20 баллов

Решение задачи 11-3 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. При сгорании 1.00 г X образуется $1.00 \cdot 1/18 = 0.0556$ моль воды, что соответствует 0.111 моль атомов водорода. Количество углекислого газа можно найти по уравнению состояния идеального газа:
 $n(\text{CO}_2) = 101.325 \cdot 1.21 / (8.31 \cdot 299) = 0.0493$ моль, что даёт такое же количество атомов углерода. Поскольку при восстановлении X образуются спирты,

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

соединение должно содержать кислород:

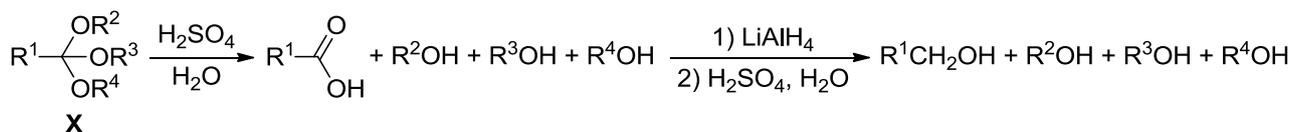
$$m(\text{O}) = 1.00 - 1.01 \cdot 0.111 - 12 \cdot 0.0493 = 0.296 \text{ г. } n(\text{O}) = 0.296/16 = 0.0185 \text{ моль.}$$

Установим формулу соединения:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 0.0493 : 0.111 : 0.0185 = 2.66 : 6 : 1 = 8 : 18 : 3,$$

откуда получаем простейшую формулу **X** $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$. Данная формула соответствует истинной, удвоение данной формульной единицы невозможно ввиду полной насыщенности по водороду.

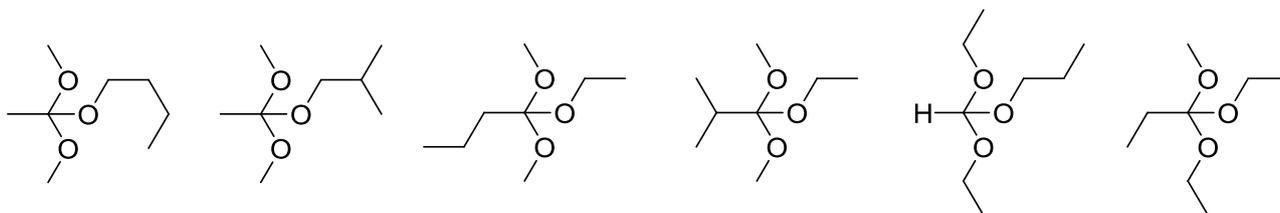
2. Для начала можно заметить, что соотношение атомов углерода и водорода в **X** показывает, что в соединении нет кратных связей и циклов. Значит, в **X** могут присутствовать только связи C–H, C–C, C–O, O–H и O–O. Так как при действии разбавленной серной кислоты и алюмогидрида лития связи C–C не должны расщепляться, то, чтобы в результате проведённых реакций образовались только три одноатомных спирта, не содержащие иных функциональных групп, все атомы кислорода должны быть соединены с одним атомом углерода (то есть соединение **X** должно относиться к классу ортоэфиров). Можно предположить, что при действии разбавленной серной кислоты ортоэфир гидролизуется до спиртов и карбоновой кислоты, которая затем восстанавливается алюмогидридом лития до ещё одного спирта (в приведённой ниже схеме либо $\text{R}^3 = \text{R}^4$, либо $\text{R}^1\text{CH}_2 = \text{R}^4$).



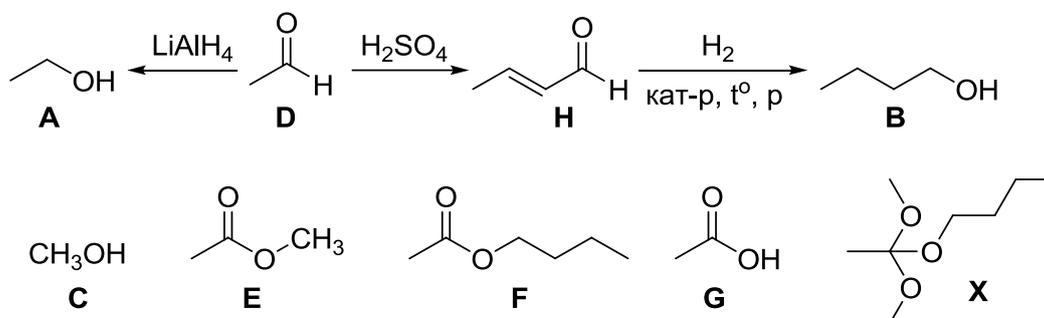
Однако в этом случае при действии серной кислоты на **X** образуется только один продукт, кроме спиртов, в то время как по условию таких продуктов должно быть два (**E** и **F**). Значит, при действии серной кислоты происходит частичный гидролиз ортоэфира до смеси двух сложных эфиров и двух спиртов (для того, чтобы в реакции с серной кислотой образовывалось только два спирта, должно выполняться условие $\text{R}^3 = \text{R}^4$). Дальнейшее восстановление алюмогидридом лития приводит к образованию смеси трёх спиртов.

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

При этом третий вариант не подходит, поскольку изомерные трёхуглеродные спирты –пропанол-1 и пропанол-2, а по условию все три спирта **A** – **C** являются первичными. В то же время первичный четырёхуглеродный спирт может быть как бутанолом-1, так и 2-метилпропанолом-1. Перебор комбинаций с учётом различного положение радикалов и изомерии четырёхуглеродного радикала даёт шесть вариантов, приведённых ниже.

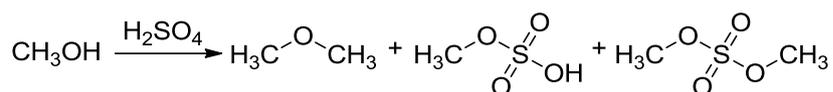


3. Как было показано в пункте 1, соединение **D** представляет собой альдегид вида R^1CHO . В присутствии серной кислоты альдегиды могут вступать в реакцию кротоновой конденсации с образованием α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с удвоенным числом атомов углерода. Очевидно, что если продукт конденсации **H** при гидрировании даёт спирт **B**, то в нём должно быть не более четырёх атомов углерода. Формальдегид не вступает в реакцию альдольно-кротоновой конденсации, поэтому **D** может быть только ацетальдегидом. Тогда **A** – этанол, **B** – бутанол-1, **C** – метанол, **H** – кротоновый альдегид. Ортоэфир был образован уксусной кислотой, тогда соединения **E** и **F** – метилацетат и бутилацетат, соответственно, а **G** – сама уксусная кислота. Вещество **X** – бутилдиметилортоацетат.



4. Метанол при действии серной кислоты образует диметилловый эфир, метилсульфат и диметилсульфат.

Решения теоретического тура ВсОШ по химии



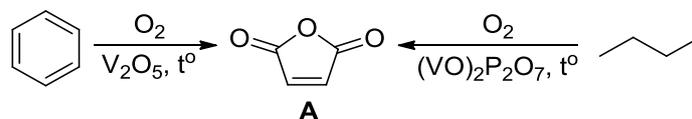
Система оценивания:

1.	Брутто-формула X	2 балла
2.	Количество изомерных структур X с аргументацией – 2 балла <i>верная аргументация, отличающаяся от приведённой в решении, оценивается полным баллом; верный ответ при отсутствии либо ошибочности аргументации – 1 балл</i> Любая из изомерных структур X – 1 балл	3 балла
3.	Структурные формулы соединений A – H и X – по 1.5 балла	13.5 баллов
4.	Структуры продуктов – по 0.5 балла	1.5 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-4 (автор: Плодухин А.Ю.)

1. Описанные в задаче способы применения **X**, а также растворение **X** в царской водке, указывают на то, что это золото. На эту мысль наводит также тот факт, что при действии восстановителя на его соединения наблюдается фиолетовое окрашивание, которое имеют наночастицы золота.

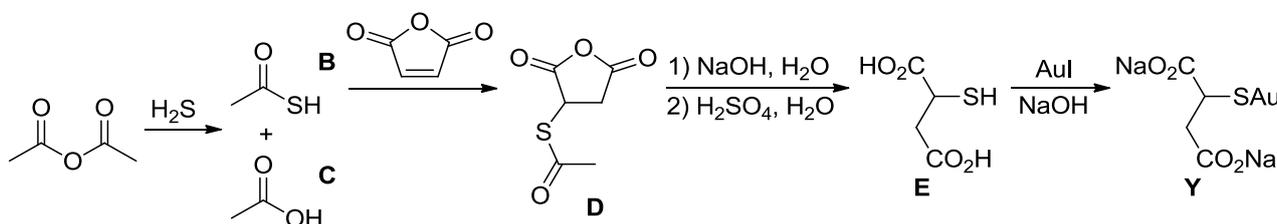
Окисление бензола кислородом на V_2O_5 является хорошо известным способом получения малеинового ангидрида **A**. Дополнительными подсказками являются альтернативный способ получения **A** окислением *n*-бутана, наличие в его структуре одного цикла, а также массовое содержание кислорода.



При взаимодействии уксусного ангидрида с сероводородом образуются уксусная кислота **C** (не содержащая серы) и тиоуксусная кислота **B** (по аналогии с образованием уксусной кислоты при взаимодействии уксусного ангидрида с водой). Связь $\text{C}=\text{C}$ в малеиновом ангидриде находится в сопряжении с двумя связями $\text{C}=\text{O}$, благодаря чему становится возможной её атака нуклеофильными реагентами. Так, тиоуксусная кислота присоединяется по связи $\text{C}=\text{C}$ малеинового ангидрида с образованием соединения **D**.

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Альтернативный вариант нуклеофильной атаки тиольной группы по связи С=О должен приводить к раскрытию цикла, что противоречит условию. Также этот вариант не подходит по логике синтеза, так как в этом случае на следующей стадии должен произойти гидролиз с образованием малеиновой кислоты. В действительности же щелочной гидролиз соединения **D** с последующим подкислением приводит к расщеплению ангидридной и тиоэфирной функциональных групп с образованием 2-меркаптоянтарной (тиояблочной) кислоты **E**, что также подтверждается массовым содержанием серы. Молярная масса вещества **F** в расчёте на один атом золота $M(\mathbf{F}) = 197/0.608 = 324$ г/моль. На остальные элементы, кроме золота, приходится $324 - 197 = 127$ г/моль, что соответствует иоду. Таким образом, **F** – AuI. Учитывая склонность тяжёлых металлов к связыванию с серой (что объясняется принципом жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона), логично предположить, что при взаимодействии **E** с AuI образуется ауриотиомалат натрия **Y**, что также подтверждается массовым содержанием золота.



Получение AuI описывается следующими уравнениями реакций:

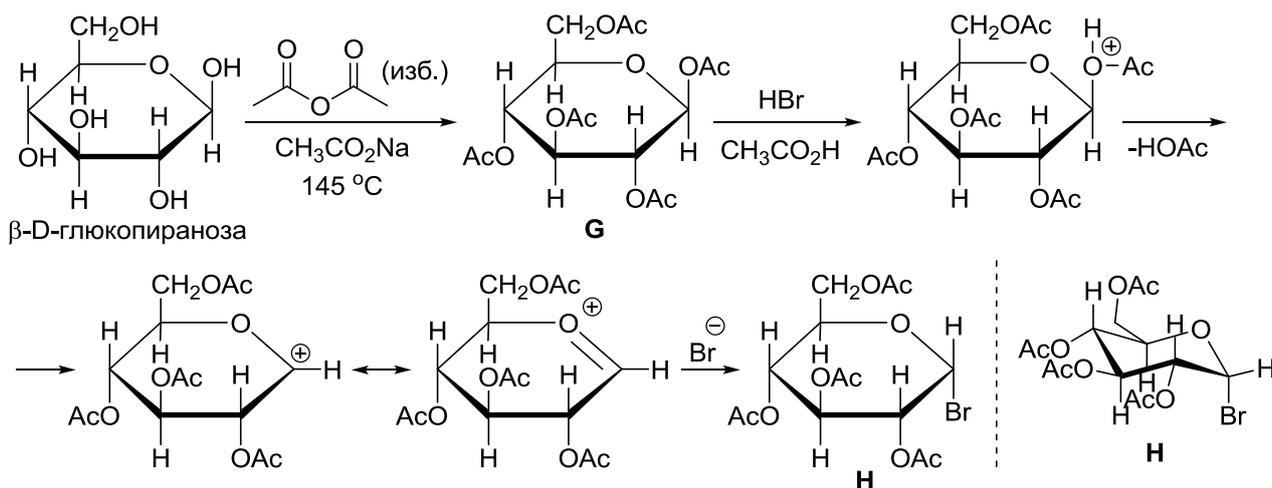


2. В предыдущем пункте мы уже установили, что продуктом взаимодействия золота с царской водкой является $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Теперь по массовой доле золота определим **K**: $M(\mathbf{K}) = 197 \cdot n / 0.562 = 350.5 \cdot n$ г/моль, где n – количество атомов золота в соединении **K**. При $n = 1$ $M(\mathbf{K}) = 350.5$. Вычитая из полученного числа массу золота и триэтилфосфина, получаем $350.5 - 197 - 118 = 35.5$, что может соответствовать одному атому хлора. Тогда

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

формула **К** – $(C_2H_5)_3PAuCl$.

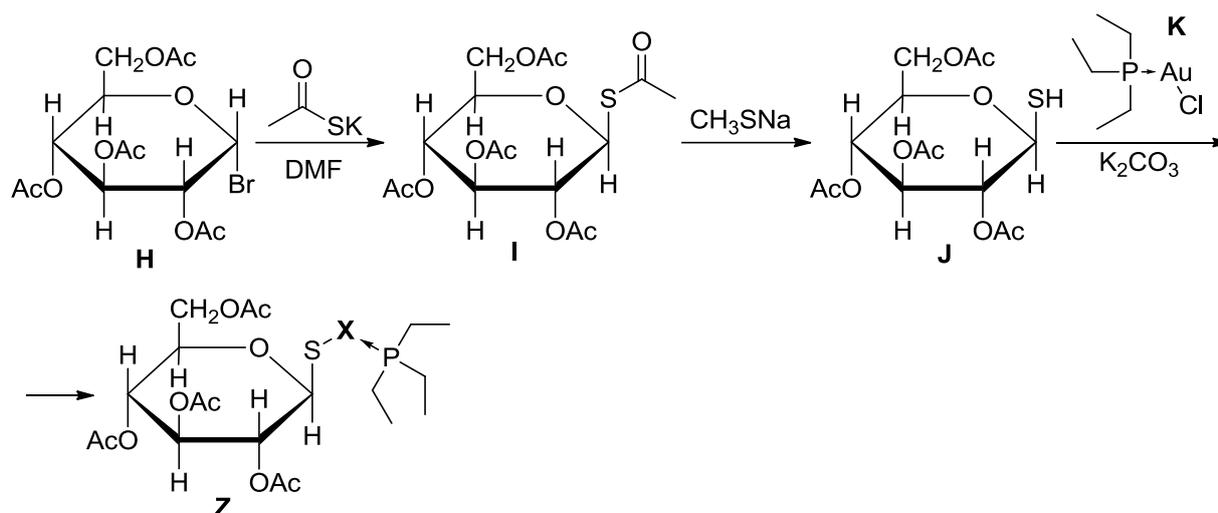
Перейдем к расшифровке схемы. При нагревании β -D-глюкопиранозы (одной из циклических форм D-глюкозы) с избытком уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия происходит ацелирование всех гидроксильных групп с образованием соединения **G**. Далее при действии HBr в ледяной уксусной кислоте только одна ацетатная группа, находящаяся у атома углерода C1, замещается на бром. Наличие одного атома брома в соединении **H** подтверждается его массовым содержанием. Протекание данного процесса обусловлено положительным мезомерным эффектом атома кислорода в цикле, что приводит к стабилизации карбокатионного интермедиата. В случае остальных ацетатных групп такая стабилизация невозможна, поэтому их замещение не происходит (о чём также можно догадаться по наличию ацетатных групп в конечном продукте **Z**). Атом брома в полученном соединении будет занимать аксиальную позицию из-за аномерного эффекта. Для определения конфигурации у C1 знать об аномерном эффекте необязательно, поскольку конфигурация устанавливается из последующих стадий синтеза и конфигурации этого хирального центра в конечном продукте **Z**.



Далее под действием тиоацетат-аниона происходит нуклеофильное замещение брома по S_N2 -механизму с обращением конфигурации хирального центра. На следующей стадии при действии тиометоксида натрия будет

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

происходить расщепление только тиоэфирной группы с образованием тиола, при этом сложноэфирные группы останутся не затронутыми, о чём можно догадаться по структуре **Z**, либо исходя из того факта, что тиолят-ион является более хорошей уходящей группой, чем алколят-ион. Также структура **J** подтверждается приведённым в условии массовым содержанием серы. На последней стадии обработка полученного тиола **J** $(C_2H_5)_3PAuCl$ приводит к получению ауранофина **Z**.



Система оценивания:

1.	Элемент X – 1 балл Структурные формулы A – E и Y – по 1.5 балла Формула F – 1 балл Уравнения реакций (3 шт) – по 0.5 балла	12.5 баллов
2.	Структурные формулы G – K – по 1.5 балла <i>если конфигурация хиральных центров указана неверно или отсутствует – по 1 баллу</i>	7.5 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-5 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Реакция дегидратации идет с увеличением количества частиц в растворе, то есть с увеличением энтропии. Ее протекание при высоких температурах контролируется энтропийным фактором.

2. При давлении $p_1 = 1$ атм температура кипения воды равна $T_1 = 373$ К.

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

Воспользуемся уравнением Клаузиуса–Клапейрона для нахождения давления p_2 насыщенного пара воды при максимальной необходимой температуре проведения эксперимента $T_2 = 543$ К.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow p_2 = p_1 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$p_2 = 1 \cdot e^{\frac{40660}{8.314} \cdot \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{543} \right)} = 60.6 \text{ атм.}$$

3. Аналогично, по уравнению Клаузиуса–Клапейрона найдем температуру T_2 , при которой давление насыщенного пара составляет $p_2 = 50$ атм, исходя из того, что при давлении $p_1 = 1$ атм температура кипения воды равна $T_1 = 373$ К.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow T_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \right)^{-1}$$

$$T_2 = \left(\frac{1}{373} - \frac{8.314}{40660} \cdot \ln \frac{50}{1} \right)^{-1} = 532 \text{ К.}$$

4. Поскольку общая высота ампулы равна 11 см, а высота столба раствора после нагревания – 7.8 см, то испарившаяся вода занимает часть ампулы высотой $h = 3.2$ см. Зная внутренний радиус ампулы (1 мм = 0.1 см), найдем объем и массу паров воды.

$$V = \pi r^2 h$$

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow m = \frac{pM\pi r^2 h}{RT}$$

$$m = \frac{43 \cdot 101325 \cdot 18 \cdot 3.14 \cdot (0.1 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 3.2 \cdot 10^{-2}}{8.314 \cdot (250 + 273)} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 1.8 \text{ мг}$$

Найдем концентрацию спирта из высоты столба воды до нагрева $h_1 = 6$ см, высоты после нагрева $h_2 = 7.8$ см и концентрации циклогексанола в растворе до нагрева $c_1 = 0.20$ М.

$$c_{1,2} = \frac{n}{V_{1,2}} = \frac{n}{\pi r^2 h_{1,2}}$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{h_2}{h_1} \Rightarrow c_2 = \frac{c_1 h_1}{h_2} = \frac{0.20 \cdot 6}{7.8} = 0.154 \text{ М}$$

5. Известно, что $[A]_0 = 8.24[A]_\infty$. Тогда из стехиометрии реакции $A \rightleftharpoons B$,
 $[B]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty = 7.24[A]_\infty$.

Решения теоретического тура ВсОШ по химии

При достижении равновесия скорость прямой и обратной реакции совпадают. Из этого условия найдем отношение констант скорости прямой и обратной реакции.

$$\begin{aligned}k_1[A]_{\infty} &= k_{-1}[B]_{\infty} \\ \frac{k_1}{k_{-1}} &= \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = 7.24 \\ k_{-1} &= \frac{k_1}{7.24} = \frac{0.172}{7.24} = 0.0238 \text{ ч}^{-1}\end{aligned}$$

Выразим из данного в условии задачи решения кинетического закона время полупревращения спирта.

$$\begin{aligned}[A] &= [A]_{\infty} + ([A]_0 - [A]_{\infty}) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t_{1/2}} = 0.5[A]_0 \\ [A]_{\infty} + (8.24[A]_{\infty} - [A]_{\infty}) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t_{1/2}} &= 0.5 \cdot 8.24[A]_{\infty} \\ 7.24 \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t_{1/2}} &= 3.12 \\ t_{1/2} &= \frac{\ln \frac{7.24}{3.12}}{k_1 + k_{-1}} = \frac{\ln \frac{7.24}{3.12}}{0.172 + 0.0238} = 4.30 \text{ ч}\end{aligned}$$

Система оценивания.

1.	Выбор энтропийного фактора – 2 балла.	2 балла
2.	Расчет давления – 3 балла.	3 балла
3.	Расчет максимальной температуры – 3 балла.	3 балла
4.	Расчет массы испарившейся воды – 3 балла. Расчет концентрации спирта в нагретом растворе – 3 балла	6 баллов
5.	Расчет константы скорости обратной реакции – 3 балла Расчет времени – 3 балла (Верное решение без промежуточного вычисления k_{-1} – 6 баллов)	6 баллов
		Итого: 20 баллов