

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

для жюри

1 тур

2023–2024

Теоретический тур

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Богородская М.А.)

1. В элементарной ячейке 3 атома кислорода и два атома X. Формула оксида X_2O_3 . Следовательно, характерная степень окисления +3

2. Для определения элемента X полезно использовать следующие соображения

а) Соотношение нейтронов и протонов 7/5 или массового числа (МЧ) и числа протонов 12 : 5 характерно для конца 5-го и части 6-го периодов (хотя бывают исключения, например, ^{48}Ca).

б) МЧ должно быть достаточно большим, так как X – α -излучатель

с) Порядковый номер должен быть кратным 5. Элементы с нечетным номером имеют максимум два природных изотопа, это облегчит поиски (тогда номер кратен 10)

д) «В основном единственная» степень окисления (СО) +3

е) Массовое число должно быть близко к средней молярной массе, т.к. изотоп содержится в природной смеси. Итак, порядковый номер кратен 5 (или 10), МЧ кратно 12, соотношение МЧ и номера 12 : 5, СО +3. Поэтому «подозреваемыми» становятся:

$^{84}_{35}\text{Br}$ – ни СО (как самая характерная), ни МЧ не подходят;

$^{96}_{40}\text{Zr}$ – ни СО, ни МЧ не подходят;

$^{108}_{45}\text{Rh}$ – СО подходит, МЧ слишком большое;

$^{120}_{50}\text{Sn}$ – МЧ подходит, но СО +3 не характерна

$^{132}_{55}\text{Cs}$ – МЧ подходит, СО не подходит;

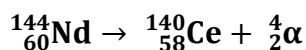
$^{144}_{60}\text{Nd}$ – подходит и СО, и МЧ

$^{156}_{65}\text{Tb}$ – МЧ слишком мало, СО подходит

$^{168}_{70}\text{Yb}$ – МЧ слишком мало, СО подходит

Таким образом радионуклид *X – $^{144}_{60}\text{Nd}$, а металл X – неодим,

Уравнение радиоактивного распада:



3. Вычислим удельную активность:

$$A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \frac{m \cdot \chi}{M} N_A$$

$$A_{\text{уд}} = \frac{\ln 2}{2,29 \cdot 10^{15} \cdot 365,2425 \cdot 24 \cdot 3600} \frac{1000 \cdot 0,238}{144,24} 6,022 \cdot 10^{23} = 9,53 \text{ (Бк/кг)}$$

Скорость α -частиц выразим из уравнения их кинетической энергии: $E_{\alpha} = \frac{m_{\alpha} v_{\alpha}^2}{2}$

$$v_{\alpha} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{\alpha}}{m_{\alpha}}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,905 \cdot 10^6 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{0,004 / (6,022 \cdot 10^{23})}} = 9,586 \cdot 10^6 \text{ (м/с)} \approx \mathbf{9600 \text{ км/с}}$$

4. При окислении азотной кислотой металлы дают нитраты, неметаллы – оксиды или гидроксиды. И те, и другие при прокаливании дают оксиды состава $\text{Э}_2\text{O}_3$. Следовательно, моли элемента кислорода в 1,5 раза больше суммы молей трех элементов (расчеты удобнее вести в ммоль и мг)

$$v(\text{O}) = \frac{1377,4 - 1000,0}{16} = 23,588 \text{ (ммоль)}$$

$$v(\text{X}) + v(\text{Q}) + v(\text{Z}) = 23,59 / 1,5 = 15,726 \text{ ммоль}$$

Один из оксидов растворяется в щелочи, его масса составляет:

$$m = 1377,4 - 1345,2 = 32,2 \text{ мг}$$

Судя по массе это оксид Z_2O_3 , а масса Z из которой он был получен по условию равна 10 мг, таким образом:

$$M(\text{Z}) = \frac{10,0}{32,2 - 10,0} 15,999 \frac{3}{2} = 10,81 \text{ г/моль}$$

Таким образом, Z – это бор.

Тогда в расчете на 1 атом бора ($m=1$) молярная масса $\text{X}_k\text{Q}_l\text{Z}_m$ будет равна:

$$M(\text{X}_k\text{Q}_l\text{Z}) = \frac{1000}{10,0/10,811} = 1081,1 \text{ г/моль}$$

Это позволит нам составить систему уравнений:

$$\begin{cases} k \cdot 144,24 + l \cdot M(\text{Q}) = (1081,1 - 10,8) = 1070,3 \text{ г/моль} \\ v(\text{Nd}) \cdot 144,24 + v(\text{Nd}) \cdot \frac{l}{k} M(\text{Q}) = 990 \text{ мг} \\ v(\text{Nd}) + v(\text{Nd}) \cdot \frac{l}{k} = 15,726 - \frac{10,0}{10,81} = 14,801 \text{ ммоль} \end{cases}$$

Выразим из 3-го уравнения $v(\text{Nd})$ из первого выразим $144,24 + \frac{l}{k} M(\text{Q})$ и подставим полученные значения во второе уравнение:

$$\begin{cases} v(\text{Nd}) = 14,801 \cdot \frac{k}{k+l} \\ 144,24 + \frac{l}{k} M(\text{Q}) = \frac{1}{k} \cdot 1070,3 \\ v(\text{Nd}) \left(144,24 + \frac{l}{k} M(\text{Q}) \right) = 14,801 \cdot \frac{k}{k+l} \cdot \frac{1}{k} \cdot 1070,3 = 990 \end{cases} \Rightarrow k + l = 16$$

Выразим $M(\text{Q})$:

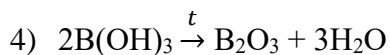
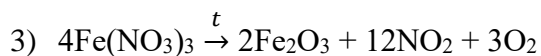
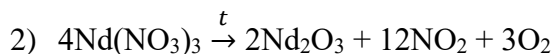
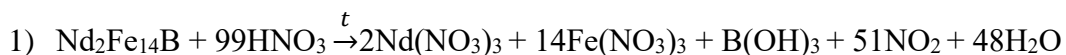
$$M(\text{Q}) = \frac{1070,3 - k \cdot 144,24}{16 - k}$$

Вычислим $M(\text{Q})$ перебирая значения k :

k	1	2	3	4	5	6	7
$M(\text{Q})$	61.7	55.8 (Fe)	49.0	41.1	31.7	20.5	6.7 (Li)

Подходящее значение $M(\text{Q})$ только при $k=2$, таким образом формула магнита $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

5. Уравнения реакций:



6. «Александритовый эффект» – изменение окраски камня в зависимости от типа освещения (солнечный свет, электрическое освещение)

Система оценивания:

1	Состав оксида X_2O_3	1 балл
2	Указание на неодим с обоснованием – 1 балл Верный радионуклид – 1 балл без обоснования – 0 баллов Уравнение радиоактивного распада – 1 балл	3 балла
3	Верный расчет удельной активности – 1 балла Верный расчет скорости – 1 балла ответ без расчета – 0 баллов	2 балла
4	Определение состава магнита обоснование наличия бора в составе магнита – 1 балл составление системы уравнений для 2-х оставшихся элементов – 1 балл определение железа и стехиометрических коэфф. – 1 балл	3 балла
5	Уравнения реакций 1 – 5	5 баллов
6	«Александритовый эффект»	1 балл
	ИТОГО:	15 баллов

Решение задачи 10-2 (автор: Крысанов Н.С.)

Определим простейшую формулу минерала X исходя из представленной элементарной ячейки. На ней можно заметить три типа атомов, которым соответствуют шарики чёрного, серого и белого цветов. Чёрные атомы расположены на гранях параллелепипеда (6 шаров) и на его рёбрах (4 шара), поэтому — с учётом принадлежности их нескольким ячейкам одновременно — на одну элементарную ячейку приходится $6 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{4} = 4$ атома первого типа. Серые атомы, окружённые большим числом соседей, расположены в центре (1 шар), в вершинах (8 шаров) и на гранях (4 шара), поэтому в одной ячейке содержится $1 + 8 \cdot \frac{1}{8} + 4 \cdot \frac{1}{2} = 4$ атома. Белые атомы, окружённые 2-3 соседями, находятся внутри ячейки (8 шаров) и на её гранях (16 шаров), а на одну элементарную ячейку приходятся $8 + 16 \cdot \frac{1}{2} = 16$ атомов этого типа. Однако отметить их расположение на представленном рисунке достаточно сложно, поэтому обратим внимание, что каждый чёрный шарик соединён с четырьмя белыми и при этом каждый белый связан ровно с одним чёрным.

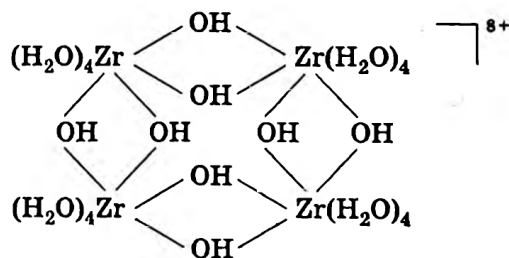
Поэтому белых шаров будет в 4 раза больше, чем чёрных, то есть 16. Таким образом, простейшая формула минерала **X** – MNK_4 , а на представленном изображении содержится 4 формульных единицы этого вещества.

Вычислим молярную массу этого соединения, используя его плотность $\rho = 4,66 \text{ г/см}^3$ и параметры его элементарной ячейки:

$$V = abc = (6,607 \cdot 10^{-8} \text{ см})^2 \cdot 5,982 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2,611 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3,$$

$$M(\text{X}) = \frac{\rho \cdot N_A \cdot V}{Z} = \frac{4,66 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 2,611 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3}{4} = 183,18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Описанный процесс щелочного вскрытия минерала с последующей кислотной обработкой характерен в первую очередь для различных силикатов. Это позволяет отделить присутствующий в их составе кремний от остальных элементов, поскольку последний образует нерастворимый гидратированный кислотный диоксид $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, о котором и идёт речь в условии задачи. Предположим, что минерал **X** имеет состав MSiO_4 , тогда молярная масса элемента **M** составляет 91,18 г/моль, что соответствует цирконию **Zr**. Соответствующий условию минерал циркон ZrSiO_4 действительно используется в ювелирном деле. При его спекании с карбонатом натрия образуется смесь из силиката Na_2SiO_3 и цирконата натрия Na_2ZrO_3 , при обработке которой азотной кислотой образуется осадок гидратированного диоксида кремния и раствор нитрата цирконила **E** = $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Стоит отметить, что в реальности катион цирконила имеет более сложную структуру, представленную на рисунке:



Обработка нитрата цирконила с помощью плавиковой кислоты позволяет получить осадок **G**, при термическом разложении которого образуется вещество **H**. Поскольку в дальнейшем вещество **H** восстанавливают до **A** с помощью кальция, логично предположить, что конечный продукт представляет собой металлический цирконий **A** = **Zr**. Тогда вещество, образующееся при прокаливании **G**, — это безводный фторид **H** = ZrF_4 , а исходная соль — его кристаллогидрат. Используя представленную в условии задачи потерю массы в 9,73%, получим моногидрат фторида циркония **G** = $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Тогда вещество **B** представляет собой простое вещество, которое по свойствам практически идентично цирконию. Под это описание отлично подходит его более тяжёлый аналог — гафний **B** = **Hf**, который в природе действительно сопутствует цирконию.

Таким образом, примесь **F**, отделяемая от нитрата циркониила, представляет собой нитрат гафния **F** = HfO(NO₃)₂.

Представленное в условии задачи описание вещества **D** позволяет предположить, что в его состав входят атомы циркония и кислорода, поскольку третий элемент, появляющийся в веществе **X** и образующий твёрдый оксид, представляет собой кремний. Тогда **D** = ZrO₂, а газообразное вещество **C**, вносящее основной вклад в парниковый эффект на Земле, представляет собой обычный водяной пар **C** = H₂O. **Пароцирконева** реакция, протекающая при взаимодействии водяного пара с металлическим цирконием, получила широкое распространение в медиа после аварии на АЭС Фукусима-1 11-15 марта 2011 года.

X	A	B	C	D	E	F	G	H
ZrSiO ₄	Zr	Hf	H ₂ O	ZrO ₂	ZrO(NO ₃) ₂	HfO(NO ₃) ₂	ZrF ₄ ·H ₂ O	ZrF ₄

Уравнения реакций 1-7:

- 1) $\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$
- 2) $\text{ZrSiO}_4 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{CO}_2$
- 3) $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NaNO}_3 + (1-x)\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{HNO}_3$
- 6) $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrF}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{ZrF}_4 + 2\text{Ca} \rightarrow \text{Zr} + 2\text{CaF}_2$

Система оценивания:

1	Определение состава минерала X – 1 балл; <i>Если ответ не подтверждён расчётом – 0 баллов.</i>	1 балл
2	Установление формул веществ A-B, E-F – по 0,5 балла; Установление формул веществ C-D, G-H – по 1 баллу; <i>Если ответ не подтверждён логически или расчётом – 0 баллов.</i>	6 баллов
3	Уравнение реакций 1-7 с верными коэффициентами – по 1 баллу; <i>Если в уравнении хотя бы 1 из коэффициентов неверный – 0,5 балла;</i> <i>Если в уравнении хотя бы 1 вещество неверное – 0 баллов.</i>	7 баллов
4	Название реакции 1 – 1 балл.	1 балл
ИТОГО: 15 баллов		

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

1. На схеме имеется 11 соединений, поэтому достаточно найти алкан с таким числом изомеров. Это – **гептан C₇H₁₆**.

2. Прямой переход II → VII эквивалентен переходу II → III → IV → V → VI → VII, поэтому Δ*H* и Δ*S* перехода могут быть вычислены суммированием функций соответствующих переходов:

$$\Delta H_{71} = 5.6 + 6.9 + 0.0 + (-6.9) + 11.4 = 17.0 \text{ кДж моль}^{-1}$$

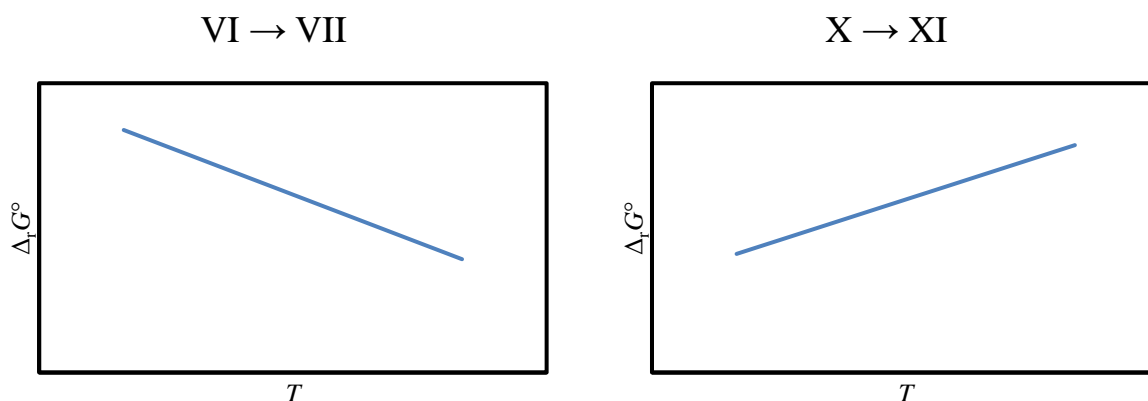
$$\Delta S_{\text{?1}} = 31.2 + 7.2 + 0.0 - 7.2 + 13.4 = 44.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

Функции перехода VI \rightarrow XI могут быть найдены аналогичным образом, а функции обратного перехода XI \rightarrow VI имеют противоположный знак. Тогда:

$$\Delta H_{\text{?2}} = - [11.4 + (-18.4) + 16.5 + (-5.3) + (-7.1)] = +2.9 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{?2}} = - [13.4 + (-35.4) + 19.0 + 8.9 + (-23.5)] = +17.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

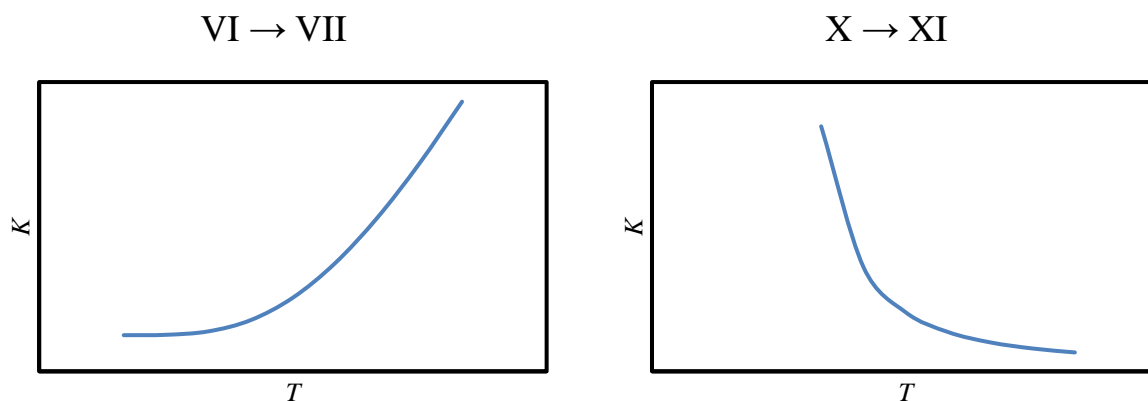
3. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса процесса задаётся уравнением $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. Зависимость линейная, а наклон графика определяется знаком и величиной $\Delta_r S^\circ$. Для превращения VI \rightarrow VII $\Delta_r S^\circ > 0$, и график будет убывающим; для превращения X \rightarrow XI $\Delta_r S^\circ < 0$, и график будет возрастающим:

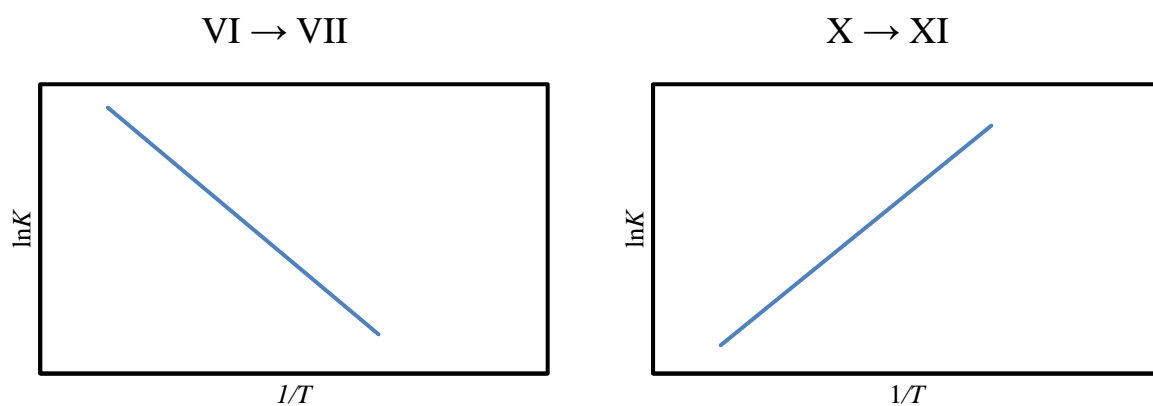


4. Температурная зависимость константы равновесия задаётся уравнением $K = e^{\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}$,

которое обычно линеаризуют в координатах $\ln K - 1/T$: $\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$.

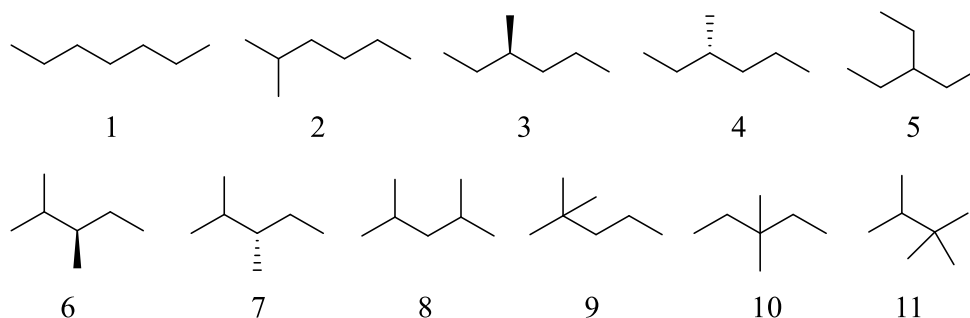
Характер изменения константы равновесия с температурой определяется знаком и величиной $\Delta_r H^\circ$: при положительных значениях константа равновесия будет расти с температурой, при отрицательных – падать. В координатах $\ln K - 1/T$ будут наблюдаться линейные убывающая и возрастающая зависимости соответственно:





5. Константа равновесия не будет зависеть от температуры, если $\Delta_r H^\circ = 0$. Такое значение имеет энтальпия реакции $\text{IV} \rightarrow \text{V}$. Так как $\Delta_r S^\circ$ также равна нулю, $\Delta_r G^\circ = 0$ при любой температуре, что даёт $K = 1$.

6. Для удобства анализа запишем формулы структурных изомеров гептана:



Как отмечалось ранее, превращение IV в V характеризуется нулевыми изменениями энтальпии и энтропии. Такое возможно, если исходное и конечное вещество абсолютно идентичны по термодинамическим характеристикам, что наблюдается в случае оптических изомеров (или энантиомеров) – соединений, молекулы которых представляют собой зеркальные отражения друг друга, не совмещаемые в пространстве.

Также отметим, что переходы под номерами 3 и 5 характеризуются идентичными по величине, но разными по знаку функциями. Это говорит о том, что переход III в VI также соответствуют превращению одного энантиомера в другой. Таким образом, в правом верхнем углу схемы сосредоточены превращения энантиомеров.

В случае изомеров гептана к образованию энантиомеров способны 3-метилгексан и 2,3-диметилпентан. Чтобы приписать пары IV, V и III, VI 3-метилгексану и 2,3-диметилпентану, проанализируем знаки и величину термодинамических функций. 2,3-диметилпентан – более замещённый алкан, который должен обладать большей стабильностью с точки зрения энтальпии. Указание на это есть в первом абзаце условия: если в смесях изомерных алканов при низких температурах преобладают разветвлённые изомеры, значит, их образование более выгодно с точки зрения энтальпии (энтропийный фактор при

низких температурах незначителен). Наличие разветвлений делает молекулу более компактной (и часто – более симметричной) и уменьшает её энтропию. Тогда для превращения 3-метилгексана в 2,3-диметилпентан изменение как энтальпии, так и энтропии должно быть отрицательным. Тогда IV и V – R и S изомеры 3-метилгексана, а III и VI – R и S изомеры 2,3-диметилпентана. Провести точное соотнесение оптических изомеров по имеющейся информации не представляется возможным.

2-метилгексан отличается от изомерного 3-метилгексана только положением метильной группы, что должно обуславливать небольшое различие в энтальпии образования. Близкими энтальпийными характеристиками также должен обладать 3-этилпентан. Таким образом, среди оставшихся соединений имеет смысл поискать те, для которых энтальпия перехода в IV или V близка к нулю. Лучше всего этому условию удовлетворяют вещества IX и X:

$$\Delta H_{V \rightarrow IX} = -6.9 + 11.4 - 18.4 + 16.5 = 2.6 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta H_{V \rightarrow X} = -6.9 + 11.4 - 18.4 + 16.5 - 5.3 = -2.7 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Чтобы провести соотнесение букв со структурами, обратимся к энтропиям перехода:

$$\Delta S_{V \rightarrow IX} = -7.2 + 13.4 - 35.4 + 19.0 = -10.2 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{V \rightarrow X} = -7.2 + 13.4 - 35.4 + 19.0 + 8.9 = -1.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Структура 3-этилпентана более симметрична, поэтому её образование должно сопровождаться убылью энтропии. Тогда IX – 3-этилпентан, X – 2-метилгексан.

Наименьшей стабильностью с точки зрения энтальпии среди соединений на схеме обладает вещество VII, которым может быть н-гептан. Одно разветвление (то есть замена двух вторичных групп третичной и первичной), если судить по переходу V в VI, даёт выигрыш порядка 7 кДж моль^{-1} , а энтальпия перехода VI в VII приблизительно вдвое больше, что подтверждает гипотезу.

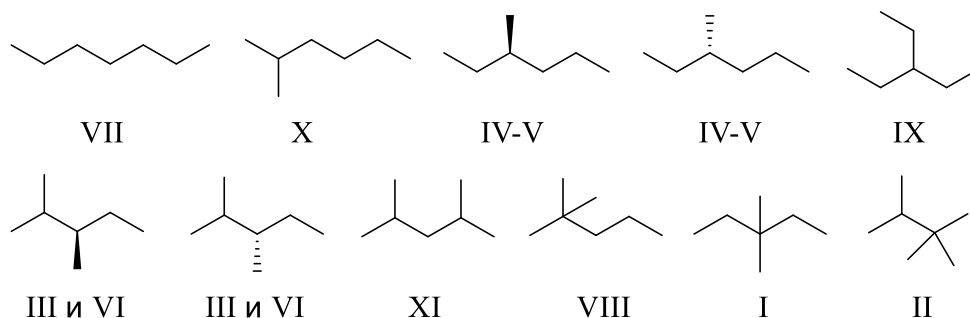
Стоит ожидать, что энтальпия 2,4-диметилпентана будет близка к энтальпии уже отгаданного 2,3-диметилпентана, поскольку эти вещества различаются только положением метильной группы. Близости в энтальпиях стоит ожидать и для 2,2-диметилпентана и 3,3-диметилпентана. Больше всего будут выделяться 2,2,3-триметилбутан и уже обнаруженный н-гептан.

Незначительными изменениями энтальпии характеризуются переходы I в III ($\Delta H = 2.3 \text{ кДж моль}^{-1}$) и V в XI ($\Delta H = -2.9 \text{ кДж моль}^{-1}$). Следовательно, I или XI может быть 2,4-диметилпентаном. Однако изменение энтропии в этих переходах не позволяет сделать однозначный выбор. Для установления структур оставшихся соединений найдём число типов атомов водорода в пока не идентифицированных изомерах гептана:

Изомер	Типов С	Типов Н
8	3	3
9	5	4
10	4	3
11	4	3

Резко выбивается по характеристикам изомер 9 – 2,2-диметилпентан. Это вещество VIII. Среди оставшихся изомеров под номером 8 имеет непохожее на другие число типов атомов углерода – это XI – 2,4-диметилпентан. Одинаковые по представленным в таблице характеристикам изомеры 10 и 11 должны соответствовать оставшимся веществам I и II. Превращение I в II экзотермично, что возможно в случае разветвления углеродного скелета. Тогда I – 3,3-диметилпентан, а II – 2,2,3-триметилбутан.

Таким образом, зашифрованные молекулы имеют следующие структуры:



Система оценивания:

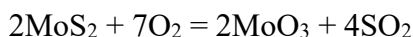
1	Брутто-формула А (без указания на соответствие числа изомеров – 0 б)	1.5 балла
2	Расчёт ΔH_{f1} , ΔH_{f2} , ΔS_{f1} , ΔS_{f2} (неверный знак – 0 баллов)	По 0.5 балла за значение, итого 2 балла
3	Верные графические зависимости	По 1 баллу, итого 2 балла
4	Верные графические зависимости	По 1 баллу, итого 2 балла
5	Указание на реакцию - 1 балл (без объяснения 0 б) Величина K	1 балл, 1 балл, итого 2 балла
6	Структурные формулы изомеров I–XI	По 0.5 балла, итого 5.5 баллов
ИТОГО:		15 баллов

Решение задачи 10-4 (автор: Казаков И.С.)

1. Для определения молярной массы **D** необходимо воспользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$M(\text{D}) = \frac{\rho RT}{p} = \frac{199,4 \cdot 8,314 \cdot (273,15 + 200)}{28000} \approx 28,01 \text{ г/моль}$$

2. Окисляя молибденит, получают триоксид молибдена **A**:



Произведём расчёт состава **B**:

$$\nu(\text{MoO}_3) = \frac{10}{160} \cdot 0.85 = 0.053 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{B}) = \frac{8.718}{0.6M(\text{B})} = \frac{14.53}{M(\text{B})} = 0.053k$$

При $k=0.5$ получаем $M(\text{B}) = \frac{274.15}{k} = 548.3 \text{ г/моль}$. Вещество **B** - хлоросодержащее соединение молибдена, его состав Mo_xCl_y , то есть $96x + 35.5y = 548.3$. При $x=1$ нет разумных вариантов, значит $x = 2$, следовательно, $y=10$. Отсюда, состав **B** – $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ или MoCl_5 .



Газ **D** имеет молярную массу 28, вступает в реакцию с хлоридом металла в присутствии восстановителя (общий метод получения карбониллов металлов), что намекает на угарный газ **D** = CO. Молекула азота подходит по массе, но азот не вступает в подобные реакции.

Нагревая **B** с алюминием под давлением CO получают гексакарбонил молибдена **C** состава $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (состав определяется правилом Сиджвика или правилом 18 электронов).



Окраска газовой смеси, углубление окраски при нагревании говорит о равновесии $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$. При увеличении температуры равновесие реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ смещается вправо, что и объясняет изменение окраски смеси **тетраоксида азота (амила)** **E** = N_2O_4 с диоксидом азота из-за увеличения концентрации бурого газа NO_2 в смеси. Т.е. Вещества **F** – **H** скорее всего содержат азот, тогда «дымящая жидкость» **G** – это азотная кислота. Вещество **F** – это гидросульфат нитрозония NOHSO_4 , из которого получают хлорид нитрозила **H** по реакции с NaCl.

По условию задачи число моль газа в **p-ции 2** увеличивается в 3 раза, т.е. происходит отщепление молекул CO, т.к. по условию образуется лишь 2 продукта, атомы хлора входят в состав **I**, т.к. на следующей стадии добавляют катионы серебра. Запишем реакцию в виде:



Для образования полимерного продукта необходимо два мостиковых лиганда на формульную единицу, такими лигандами могут быть хлорид-ионы. То, что хлорид ионов 2 также подтверждается мольным соотношением катионов серебра и молибдена в следующей реакции, т.е. **I** = $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$

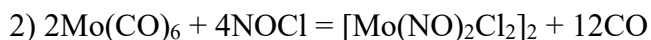
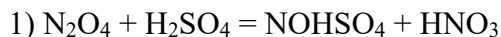
Растворимость **J** в полярных растворителях и указание на наличие катиона в 4-м вопросе говорит о ионном строении **J**. Осаждение хлорид-ионов в виде хлорида серебра и указание на $k\text{ч}=6$ оставляет только вариант заполнения координационной сферы Mo молекулами растворителя: **J** = $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)_2$

В таблице приведены все вещества, упомянутые в задаче, однако, оцениваются баллами

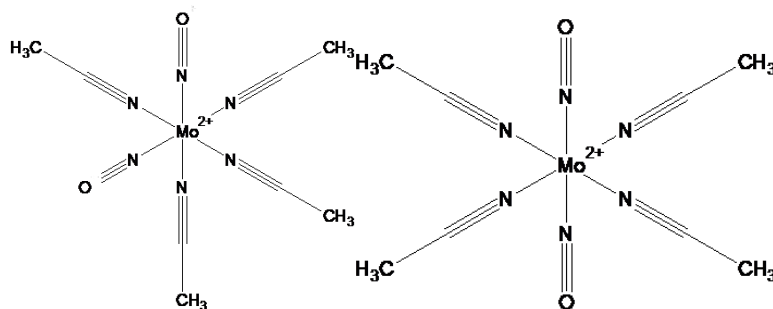
только вещества **A, B, C, E, I, J**

A	B	C	D	E	F
MoO₃	Mo₂Cl₁₀	Mo(CO)₆	CO	N₂O₄	NOHSO₄
G	H	I		J	
NO₂	NOCl	[Mo(NO)₂Cl₂]_n		[Mo(NO)₂(CH₃CN)₄](PF₆)₂	

3. Уравнения реакций:



4. Для 2 типов лигандов в соотношении 2:4 в октаэдрическом комплексе возможна цис-транс изомерия:



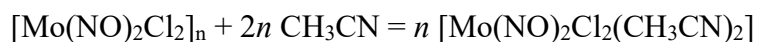
Реализуется цис-изомер комплекса

Молекула NO координируется только через атом азота.

5. MoCl₅ гидролизуются во влажном воздухе до MoOCl₃ и HCl. В воде MoCl₅ гидролизуется полностью до гидратированного оксида Mo(V), который со временем окисляется кислородом воздуха до молибденовой кислоты:



6. Вещество **I** имеет полимерное строение, о чем сказано в задаче, поэтому плохо растворяется в слабополярных растворителях. При разрыве связей с мостиковыми лигандами затрачивается энергия, которая может быть компенсирована за счет координации молекулы растворителя:

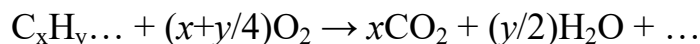


Система оценивания:

1	Вещества A, B, C, E, I, J (по 1 баллу) Расчёт состава B — 1 балл Расчет молярной массы D — 1 балл	8 баллов
2	Уравнения реакций 1 и 2 (по 1 баллу)	2 балла
3	Структуры изомеров по 0.5 баллов	1 балл
4	Реакция частичного и полного гидролиза Mo ₂ Cl ₁₀ (по 1 баллу)	2 балла
5	Реакция с ацетонитрилом — 1 балл Указание на присоединение молекулы растворителя, как движущую силу этой реакции — 1 балл	2 балла
ИТОГО: 15 баллов		

Решение задачи 10-5 (автор: Трофимов И.А.)

1. Сначала рассчитаем мольные соотношения углерода и водорода по данным о сжигании. Следует понимать, что при сжигании органического соединения в основном образуются углекислый газ и вода:



Вода поглощается оксидом фосфора(V), и увеличение его массы равно массе поглощённой воды. Углекислый газ же реагирует с известковой водой с образованием осадка карбоната кальция: $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$, откуда $n(CaCO_3) = n(CO_2)$. Произведём расчёты:

$$X: m(C) = n(CaCO_3) \cdot M(C) = \frac{5.143 \text{ г}}{100.09 \text{ г/моль}} \cdot 12.01 \text{ г/моль} = 0.617 \text{ г};$$

$$m(H) = 2n(H_2O) \cdot M(H) = 2 \cdot \frac{1.157 \text{ г}}{18.02 \text{ г/моль}} \cdot 1.01 \text{ г/моль} = 0.130 \text{ г}.$$

Для X $m(C) + m(H) \neq m(X) \rightarrow$ в соединении есть другие элементы,
их масса $\Delta m = 0.531 \text{ г}$.

$$n(C) : n(H) = 0.0514 : 0.1284 = 1 : 2.498 \approx 2 : 5.$$

Обозначим брутто-формулу X как $(C_2H_5)_kR$, где в R включены иные кроме C и H элементы. Тогда $n(X) = \frac{0.0514}{2 \cdot k} = \frac{0.0257}{k}$ моль, $M(R) = \frac{0.531}{0.0257} \cdot k = 20.66 \cdot k$ г/моль. Логично предположить, что $k = 3$, тогда $M(R) = 62$ г/моль (целое значение). Это соответствует 1 атому N и 3 атомам O, тогда брутто-формула X – $C_6H_{15}NO_3$. Дополнительно на содержание азота также указывают наличие типичного для аминов рыбного запаха и слабощелочная реакция водного раствора.

$$Y: m(C) = n(CaCO_3) \cdot M(C) = \frac{5.475 \text{ г}}{100.09 \text{ г/моль}} \cdot 12.01 \text{ г/моль} = 0.657 \text{ г};$$

$$m(H) = 2n(H_2O) \cdot M(H) = 2 \cdot \frac{0.739 \text{ г}}{18.02 \text{ г/моль}} \cdot 1.01 \text{ г/моль} = 0.083 \text{ г}.$$

Для Y $m(C) + m(H) = m(Y) \rightarrow$ в соединении других элементов нет.

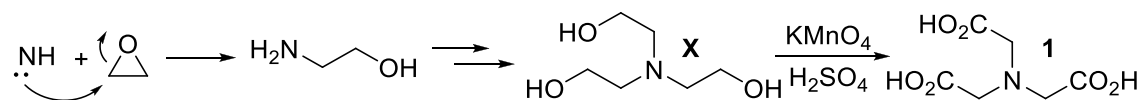
$$n(C) : n(H) = 0.0547 : 0.0820 = 2 : 3.$$

Простейшая формула Y C_2H_3 . Известная примерная плотность паров Y при температуре кипения позволяет оценить его молярную массу: $M(Y) \approx \rho \cdot V_M = 3 \text{ г/л} \cdot (8.314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 423 \text{ К}) / 101.325 \text{ кПа} = 104 \text{ г/моль}$. Найдём формулу Y,

представив её как $(C_2H_3)_k$: $27.05 \cdot k \approx 104 \text{ г/моль} \rightarrow k \approx 3.84 \approx 4$. Таким образом, получаем брутто-формулу $Y - C_8H_{12}$.

2. Для начала можно заметить, что сумма относительных интенсивностей сигналов в *спектре 1* равна 5, а в *спектре 2* равна 3. При этом количество атомов водорода в Y кратно 3, но не кратно 5 (а в X – кратно обоим этим числам). Из этого следует, что веществу X соответствует *спектр 1*, а Y – *спектр 2*. Далее определим степень неопределённости (*с.н.*) вещества X по его брутто-формуле: $с.н.(X) = 6 + 1/2 - 15/2 + 1 = 0$. Таким образом, X не содержит кратных связей и циклов. Наличие пары продуктов крупнотоннажной химической промышленности, из которых можно получить X , и его характерный аминный запах наводят на мысль о том, что одно из этих веществ, скорее всего, аммиак NH_3 . В отношении органической химии аммиак известен тем, что вступает в реакции алкилирования с образованием алкиламинов. Такая гипотеза подтверждается данными спектроскопии ЯМР, из которых следует, что в X присутствует три эквивалентных фрагмента, каждый из которых содержит пять атомов водорода. Можно предположить, что эти три фрагмента связаны с атомом азота и, с учётом брутто-формулы X , имеют формулу C_2H_5O . Соотношению типов атомов водорода 1 : 2 : 2 соответствует группировка CH_2CH_2OH (на наличие которой также указывает выделение газа при действии натрия), таким образом, X – это триэтаноламин. Промышленно важное вещество, взаимодействующее с аммиаком с образованием триэтанолamina – это этиленоксид.

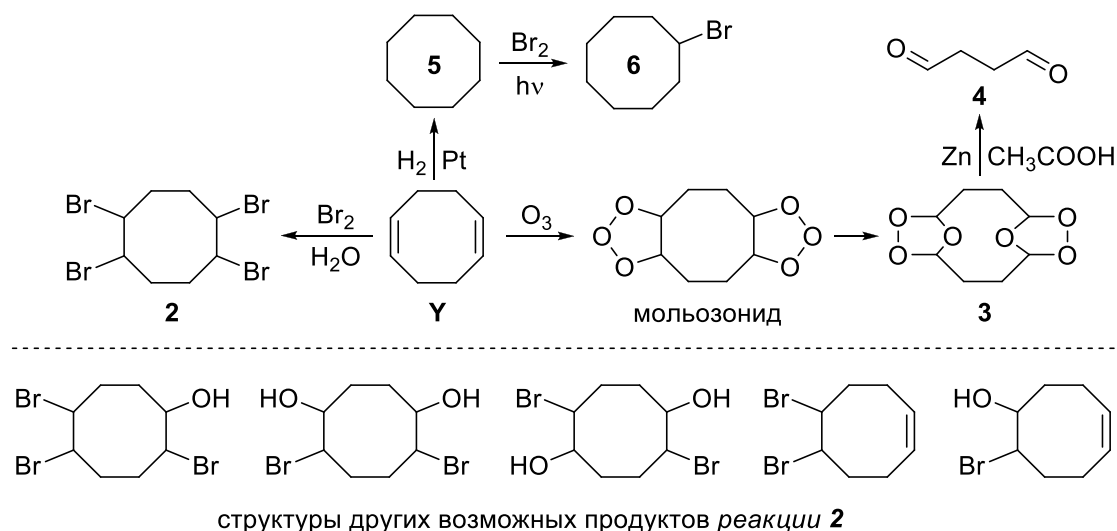
При действии перманганата калия в кислой среде триэтаноламин окисляется до нитрилотриуксусной кислоты **1** (здесь и далее для удобства обозначим продукты *реакций 1–6* соответствующими номерами).



Чуть сложнее обстоит дело с Y . Формуле C_8H_{12} может соответствовать триен, енин, содержащий цикл алкадиен или алкин, бициклический алкен, трициклическое соединение... Быстрое обесцвечивание бромной воды говорит

о том, что в молекуле **Y** есть двойные связи – тогда можем отбросить варианты с алкином и трициклом. В случае енина и триена невозможно подобрать структуру, которая в результате озонлиза будет давать единственный продукт. Остаются циклический алкадиен и бициклический алкен. Для бициклического алкена можно подобрать структуры, которые будут давать единственный продукт озонлиза, однако при их гидрировании нельзя получить симметричный продукт, дающий единственное монобромпроизводное. Тогда единственный возможный вариант – это 1,5-циклооктадиен **Y**. Такая структура удовлетворяет данным спектроскопии ЯМР ^1H (два сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 2). Возможны и другие пути рассуждений, которые приведут к тому же ответу.

При действии бромной воды на **Y** образуется тетрабромпроизводное **2** (также в качестве верного ответа можно засчитать различные бромгидрины и дибромпроизводное, см. схему ниже). Единственным продуктом озонлиза **Y** является янтарный альдегид **4**, промежуточным веществом является озонид **3**. Наконец, гидрирование **Y** приводит к образованию циклооктана **5**, который при облучении его смеси с бромом образует монобромпроизводное **6**.



3. На баночке с **X** («чай»), естественно, было написано ТЕА (соответствует triethanolamine). Название вещества **X** – триэтаноламин. С веществом **Y** чуть сложнее – перевод слова «треска» не так известен. Номенклатурное название **Y** – 1,5-циклооктадиен. Наиболее логично было бы составить аббревиатуру из

первых букв составных частей названия **Y** на английском – 1,5-cyclooctadiene, из чего формируется слово COD, которое и являлось исходной аббревиатурой на баночке **Y**.

Система оценивания:

1.	Расчёт мольного соотношения C:H для X и Y – по 1 баллу Вывод о наличии атома азота в X – 1 балл Брутто-формулы X и Y – по 1 баллу	5 баллов
2.	Структурные формулы X и Y – по 1 баллу Соотнесение спектров ЯМР и соединений X и Y – 0.5 балла Структурные формулы продуктов реакций 1 – 6 – по 0.75 балла Пара предшественников для синтеза X (аммиак и этиленоксид) – 2 балла <i>В качестве продукта реакции 2 засчитывается любой из шести приведённых выше в решении возможных вариантов. Если участником приведено несколько структур продуктов этой реакции, то баллы ставятся только за одну из них (в пользу участника).</i>	9 баллов
3.	Названия X и Y , исходные аббревиатуры – по 0.25 балла	1 балл
	ИТОГО:	15 баллов