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 $\mathbf{X_2O_3}$. Следовательно, характерная степень окисления +3

2. Для определения элемента **X** полезно использовать следующие соображения

a) 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).

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

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

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

e) 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:

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

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

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

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

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

$^{144}_{60}$Nd – подходит и СО, и МЧ

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

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

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

Уравнение радиоактивного распада:

$$\mathbf{^{144}_{60}Nd \rightarrow {}^{140}_{58}Ce + {}^{4}_{2}\alpha}$$

3. Вычислим удельную активность:

$$\boldsymbol{A} = \frac{ln2}{T_{1/2}} \cdot N = \frac{ln2}{T_{1/2}} \frac{m \cdot \chi}{M} N_A$$

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

Скорость α-частиц выразим из уравнения их кинетической энергии: $\mathrm{E}_{\boldsymbol{\alpha}} = \frac{\boldsymbol{m_\alpha \cdot v_\alpha^2}}{\mathbf{2}}$

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

4. При окислении азотной кислотой металлы дают нитраты, неметаллы – оксиды или гидроксиды. И те, и другие при прокаливании дают оксиды состава $Э_2O_3$. Следовательно, моли элемента кислорода в 1,5 раза больше суммы молей трех элементов (расчеты удобнее вести в *ммоль* и *мг*)

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

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

Один из оксидов растворяется в щелочи, его масса составляет:

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

Судя по массе это оксид $\mathbf{Z}_2O_3$, а масса **Z** из которой он был получен по условию равна 10 мг, таким образом:

$$M(\mathbf{Z}) = \frac{10.0}{32.2 - 10.0} 15.999 \frac{3}{2} = 10{,}81 \text{ г/моль}$$

Таким образом, **Z** – это бор.

Тогда в расчете на 1 атом бора ($\boldsymbol{m}$=1) молярная масса $\mathbf{X_kQ_lZ_m}$ будет равна:

$$M(\mathbf{X_kQ_lZ}) = \frac{1000}{10{,}0/10{,}811} = 1081{,}1 \text{ г/моль}$$

Это позволит нам составить систему уравнений:

$$\begin{cases} \boldsymbol{k} \cdot 144.24 + \boldsymbol{l} \cdot M(\mathbf{Q}) = (1081{,}1 - 10.8) = 1070.3 \text{ г/моль} \\ v(Nd) \cdot 144.24 + v(Nd) \cdot \frac{\boldsymbol{l}}{\boldsymbol{k}} M(\mathbf{Q}) = 990 \text{ мг} \\ v(Nd) + v(Nd) \cdot \frac{\boldsymbol{l}}{\boldsymbol{k}} = 15{,}726 - \frac{10{,}0}{10{,}81} = 14{,}801 \text{ммоль} \end{cases}$$

Выразим из 3-го уравнения $v(Nd)$ из первого выразим $144.24 + \frac{\boldsymbol{l}}{\boldsymbol{k}} M(\mathbf{Q})$ и подставим полученные значения во второе уравнение:

$$\begin{cases} v(Nd) = 14{,}801 \cdot \dfrac{\boldsymbol{k}}{\boldsymbol{k} + \boldsymbol{l}} \\ 144.24 + \frac{\boldsymbol{l}}{\boldsymbol{k}} \cdot M(\mathbf{Q}) = \dfrac{1}{\boldsymbol{k}} \cdot 1070{,}3 \\ v(Nd)\left(144.24 + \frac{\boldsymbol{l}}{\boldsymbol{k}} M(\mathbf{Q})\right) = 14{,}801 \cdot \dfrac{\boldsymbol{k}}{\boldsymbol{k} + \boldsymbol{l}} \cdot \dfrac{1}{\boldsymbol{k}} \cdot 1070{,}3 = 990 \end{cases} \quad => \quad \boldsymbol{k} + \boldsymbol{l} = 16$$

Выразим $M(\mathbf{Q})$:

$$M(\mathbf{Q}) = \frac{1070{,}3 - \boldsymbol{k} \cdot 144.24}{16 - \boldsymbol{k}}$$

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

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

Подходящее значение $M(\mathbf{Q})$ только при $\boldsymbol{k}$=2, таким образом формула магнита $\mathbf{Nd_2Fe_{14}B}$

5. Уравнения реакций:

1) $Nd_2Fe_{14}B + 99HNO_3 \xrightarrow{t} 2Nd(NO_3)_3 + 14Fe(NO_3)_3 + B(OH)_3 + 51NO_2 + 48H_2O$
2) $4Nd(NO_3)_3 \xrightarrow{t} 2Nd_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$
3) $4Fe(NO_3)_3 \xrightarrow{t} 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$
4) $2B(OH)_3 \xrightarrow{t} B_2O_3 + 3H_2O$
5) $2B_2O_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + H_2O$

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

Система оценивания:

1	Состав оксида $\mathbf{X}_2O_3$	**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.

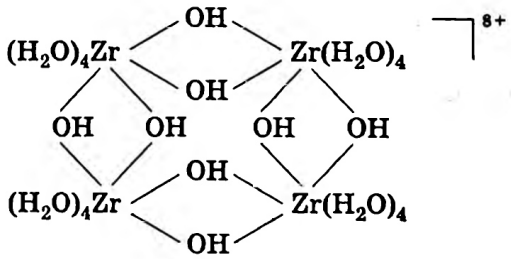
Поэтому белых шаров будет в 4 раза больше, чем чёрных, то есть 16. Таким образом, простейшая формула минерала **X** – MNK_4, а на представленном изображении содержится 4 формульных единицы этого вещества.

Вычислим молярную массу этого соединения, используя его плотность ρ = 4,66 г/см^3 и параметры его элементарной ячейки:

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

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

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 $SiO_2 \cdot xH_2O$, 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** = $ZrO(NO_3)_2$. 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** = $ZrF_4 \cdot H_2O$.

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 цирконила, представляет собой нитрат гафнила **F** = $HfO(NO_3)_2$.

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** = ZrO_2, а газообразное вещество **C**, вносящее основной вклад в парниковый эффект на Земле, представляет собой обычный водяной пар **C** = H_2O. **Пароциркониевая** 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_2O	ZrO_2	$ZrO(NO_3)_2$	$HfO(NO_3)_2$	$ZrF_4{\cdot}H_2O$	ZrF_4

Уравнения реакций 1-7:

1) $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$
2) $ZrSiO_4 + 4Na_2CO_3 \rightarrow Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3 + 4CO_2$
3) $Na_2ZrO_3 + 4HNO_3 \rightarrow ZrO(NO_3)_2 + 2NaNO_3 + 2H_2O$
4) $Na_2SiO_3 + 2HNO_3 \rightarrow SiO_2{\cdot}xH_2O\downarrow + 2NaNO_3 + (1\text{-}x)H_2O$
5) $ZrO(NO_3)_2 + 4HF \rightarrow ZrF_4{\cdot}H_2O\downarrow + 2HNO_3$
6) $ZrF_4{\cdot}H_2O \rightarrow ZrF_4 + H_2O$
7) $ZrF_4 + 2Ca \rightarrow Zr + 2CaF_2$

Система оценивания:

1	Определение состава минерала **X** – 1 балл; *Если ответ не подтверждён расчётом – 0 баллов.*	**1 балл**
2	Установление формул веществ **A-B, E-F** – по 0,5 балла; Установление формул веществ **C-D**, **G-H** – по 1 баллу; *Если ответ не подтверждён логически или расчётом – 0 баллов.*	**6 баллов**
3	Уравнение ***реакций 1-7*** с верными коэффициентами – по 1 баллу; *Если в уравнении хотя бы 1 из коэффициентов неверный – 0,5 балла;* *Если в уравнении хотя бы 1 вещество неверное – 0 баллов.*	**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 C_7H_{16}**.

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

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

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

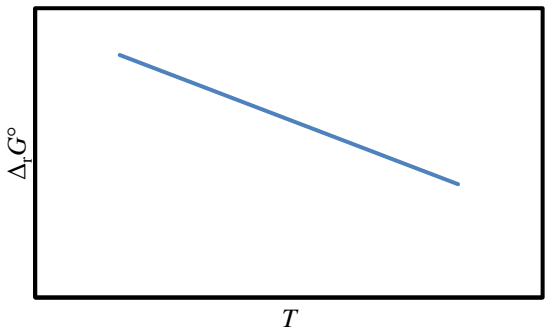
Функции перехода VI → XI могут быть найдены аналогичным образом, а функции обратного перехода XI → VI имеют противоположный знак. Тогда:

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

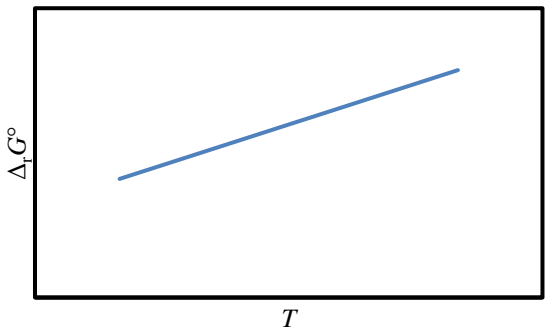
$$\Delta S_{?2} = -\,[13.4 + (-35.4) + 19.0 + 8.9 + (-23.5)] = +17.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

VI → VII



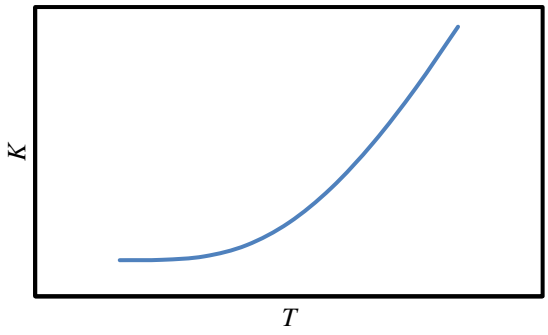
X → XI



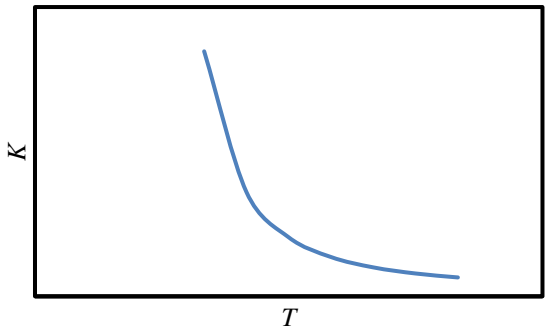
4. Температурная зависимость константы равновесия задаётся уравнением $K = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}$, которое обычно линеаризуют в координатах ln$K$ – 1/T: $\ln K = -\dfrac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \dfrac{\Delta_r S^\circ}{R}$.

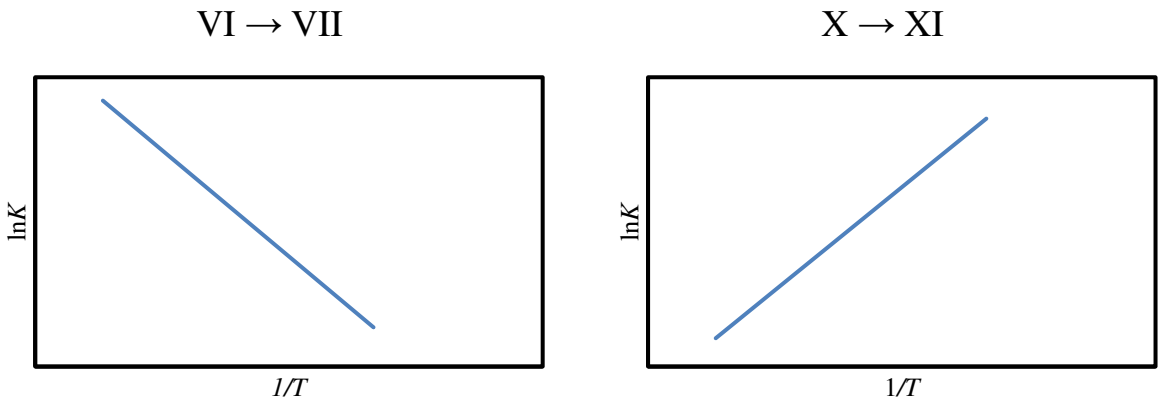
Характер изменения константы равновесия с температурой определяется знаком и величиной $\Delta_r H°$: при положительных значениях константа равновесия будет расти с температурой, при отрицательных – падать. В координатах ln$K$ – 1/T будут наблюдаться линейные убывающая и возрастающая зависимости соответственно:

VI → VII



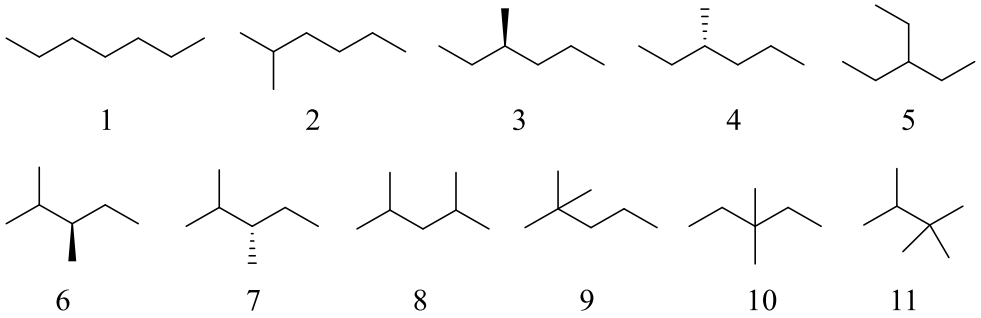
X → XI





5. Константа равновесия не будет зависеть от температуры, если $\Delta_r H° = 0$. Такое значение имеет энтальпия реакции IV → V. Так как $\Delta_r S°$ также равна нулю, $\Delta_r G° = 0$ 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 этом условию удовлетворяют вещества IX и X:

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

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

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

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

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

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.

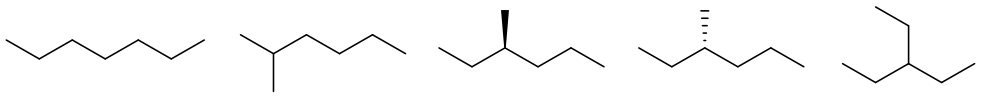
Стоит ожидать, что энтальпия 2,4-диметилпентана будет близка к энтальпии уже отгаданного 2,3-диметилпентана, поскольку эти вещества различаются только положением метильной группы. Близости в энтальпиях стоит ожидать и для 2,2-диметилпентана и 3,3-диметилпентана. Больше всего будут выделяться 2,2,3-триметилбутан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

Незначительными изменениями энтальпии характеризуются переходы I в III (ΔH = 2.3 кДж моль$^{-1}$) и V в XI (ΔH = −2.9 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:

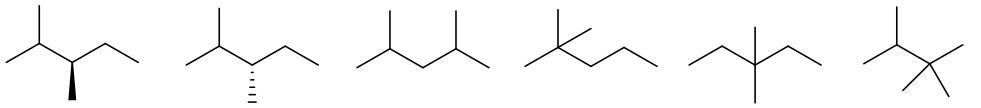
Изомер	Типов С	Типов Н
8	3	3
9	5	4
10	4	3
11	4	3

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:



VII X IV-V IV-V IX



III и VI III и VI XI VIII I II

<u>Система оценивания:</u>

1	Брутто-формула А (без указания на соответствие числа изомеров – 0 б)	1.5 балла
2	Расчёт $\Delta H_{?1}$, $\Delta H_{?2}$, $\Delta S_{?1}$, $\Delta S_{?2}$ (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**

<u>Решение задачи 10-4 (автор: Казаков И.С.)</u>

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

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

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

$$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$$

Произведём расчёт состава **B**:

$$\nu(MoO_3) = \frac{10}{160} \cdot 0.85 = 0.053 \text{ моль}$$

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

При k=0.5 получаем $\text{M(B)} = \frac{274.15}{k} = 548.3 \text{ г/моль}$. 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** – Mo_2Cl_{10} или $MoCl_5$.

$$2MoO_3 + 3CCl_4 = Mo_2Cl_{10} + Cl_2 + 3CO_2$$

Газ **D** имеет молярную массу 28, вступает в реакцию с хлоридом металла в присутствии восстановителя (общий метод получения карбонилов 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 $Mo(CO)_6$ (состав определяется правилом Сиджвика или правилом 18 электронов).

$$3Mo_2Cl_{10} + 10Al + 36CO = 6Mo(CO)_6 + 10AlCl_3$$

Окраска газовой смеси, углубление окраски при нагревании говорит о равновесии $N_2O_4 \Leftrightarrow 2NO_2$. При увеличении температуры равновесие реакции $N_2O_4 \Leftrightarrow 2NO_2$ 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 ***р-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:

$$Mo(CO)_6 + n\ NOCl = 3n\ CO + Mo(CO)_{6-3n}NO_nCl_n$$

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 = $[Mo(NO)_2Cl_2]_n$**

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 кч=6 оставляет только вариант заполнения координационной сферы Mo молекулами растворителя: **J = $[Mo(NO)_2(CH_3CN)_4](PF_6)_2$**

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

только вещества **A**, **B**, **C**, **E**, **I**, **J**

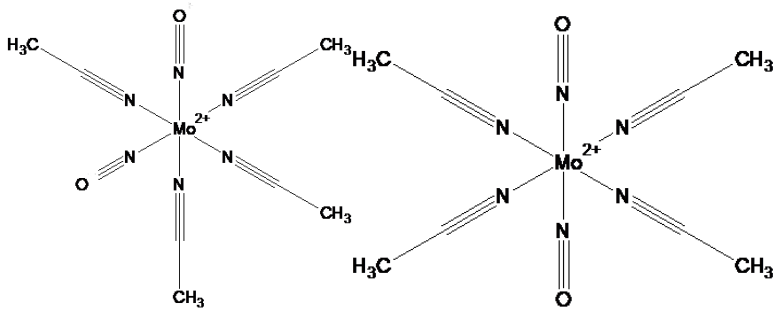
A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
MoO_3	**Mo_2Cl_{10}**	**$Mo(CO)_6$**	CO	**N_2O_4**	$NOHSO_4$
G	**H**	**I**		**J**	
NO_2	NOCl	**$[Mo(NO)_2Cl_2]_n$**		**$[Mo(NO)_2(CH_3CN)_4](PF_6)_2$**	

3. Уравнения реакций:

1) $N_2O_4 + H_2SO_4 = NOHSO_4 + HNO_3$

2) $2Mo(CO)_6 + 4NOCl = [Mo(NO)_2Cl_2]_2 + 12CO$

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. $MoCl_5$ гидролизуются во влажном воздухе до $MoOCl_3$ и HCl. В воде MoCl5 гидролизуется полностью до гидратированного оксида Mo(V), который со временем окисляется кислородом воздуха до молибденовой кислоты:

$Mo_2Cl_{10} + 2H_2O = 2MoOCl_3 + 4HCl$ *или* $MoCl_5 + H_2O = MoOCl_3 + 2HCl$

$Mo_2Cl_{10} + (5+x)\ H_2O = Mo_2O_5{\cdot}xH_2O + 10HCl$ *или* $2MoCl_5 + (5+x)\ H_2O = Mo_2O_5{\cdot}xH_2O + 10HCl$

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:

$$[Mo(NO)_2Cl_2]_n + 2n\ CH_3CN = n\ [Mo(NO)_2Cl_2(CH_3CN)_2]$$

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_2Cl_{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:

$$C_xH_y\ldots + (x+y/4)O_2 \rightarrow xCO_2 + (y/2)H_2O + \ldots$$

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:

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

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

Для **X** m(C) + m(H) ≠ m(**X**) → в соединении есть другие элементы,

их масса Δm = 0.531 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 $n(\mathbf{X}) = \frac{0.0514}{2 \cdot k} = \frac{0.0257}{k}$ моль, $M(\text{R}) = \frac{0.531}{0.0257} \cdot k = 20.66 \cdot k$ 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.

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

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

Для **Y** m(C) + m(H) = m(**Y**) → в соединении других элементов нет.

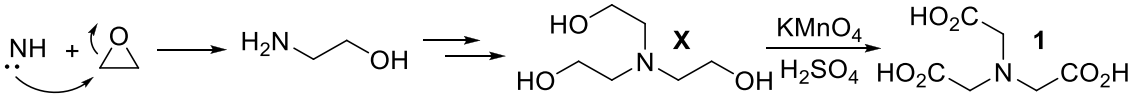
$$n(C) : n(H) = 0.0547 : 0.0820 = 2 : 3.$$

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

представив её как $(C_2H_3)_k$: $27.05 \cdot k \approx 104$ г/моль → $k \approx 3.84 \approx 4$. 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 непредельности (*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 триэтаноламина – это этиленоксид.

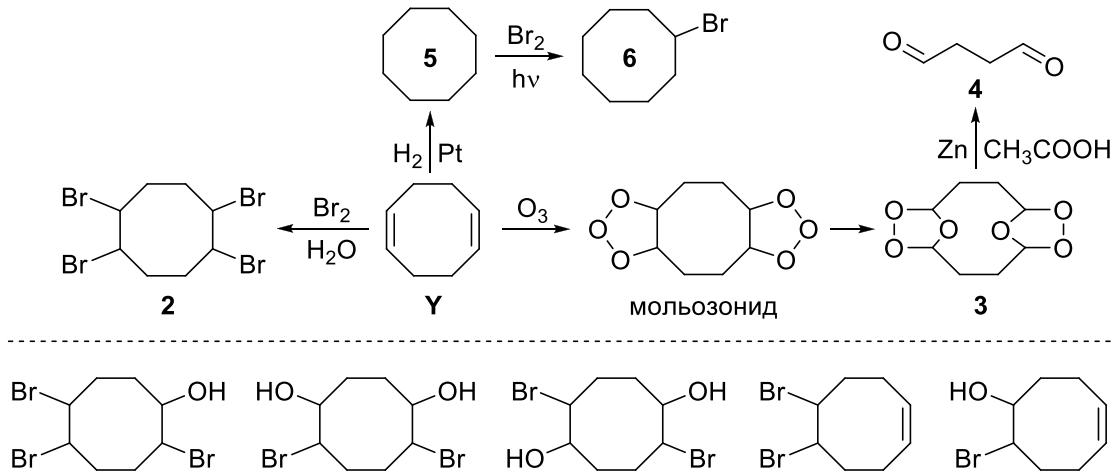
При действии перманганата калия в кислой среде триэтаноламин окисляется до нитрилотриуксусной кислоты **1** (здесь и далее для удобства обозначим продукты *реакций 1–6* соответствующими номерами).



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 озонолиза будет давать единственный продукт. Остаются циклический алкадиен и бициклический алкен. Для бициклического алкена можно подобрать структуры, которые будут давать единственный продукт озонолиза, 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 ^{1}H (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 озонолиза **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**.



структуры других возможных продуктов *реакции* ***2***

3. На баночке с **X** («чай»), естественно, было написано TEA (соответствует **t**ri**e**thanol**a**mine). 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-**c**yclo**o**cta**d**iene, 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 *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).*	**9 баллов**
3.	Названия **X** и **Y**, исходные аббревиатуры – по 0.25 балла	**1 балл**
	ИТОГО:	**15 баллов**

Ф.И.О. участника (полностью) _____

Экспериментальный тур Всероссийской олимпиады школьников по химии 2024-2025 уч. г. Региональный этап								
Теоретические вопросы (9 баллов)		*Эксперимент (16 баллов)*						
А (3 б.)	**Б** (6 б.)	**Сод.-1** (2 б.)	**Сод.-2** (2 б.)	**Точн.-1** (5 б.)	**Точн.-2** (5 б.)	**Прав.-1** (1 б.)	**Прав.-2** (1 б.)	**Штраф** (по 1.5 б.)

Итого за экспериментальный тур: _____ баллов Член жюри: _____ (_____)
подпись Фамилия И.О.

С выставленными баллами согласен (согласна): _____ (_____)
подпись Фамилия И.О. участника

Некоторые неорганические кислоты, такие как соляная, серная ($K_{a,2} = 1.2 \cdot 10^{-2}$) и ортофосфорная ($K_{a,1} = 7.1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a,2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a,3} = 5.0 \cdot 10^{-13}$), находят широкое применение в промышленности и в быту. В этой связи актуальной задачей химического анализа является количественное определение этих кислот в растворах, которое может быть реализовано методом кислотно-основного титрования.

А) Напишите уравнения реакций, протекающих при титровании соляной, серной и ортофосфорной кислот раствором гидроксида натрия в присутствии **метилового оранжевого** (область перехода окраски ΔpH = 3.4 ÷ 4.4) и в присутствии **фенолфталеина** (область перехода окраски ΔpH = 8 ÷ 10).

_____
_____
_____
_____
_____
_____

Б) Для **каждой** из трех кислот приведите формулу **(с указанием индикатора)**, связывающую ее массу m (г) в мерной колбе объемом $V_к$ (мл) с объемом раствора гидроксида натрия V(NaOH) (мл), затраченного на титрование аликвоты раствора кислоты объемом V_a (мл). Молярную концентрацию раствора гидроксида натрия обозначьте как c(NaOH) (моль/л). Молярные массы соляной, серной и ортофосфорной кислот обозначьте как M(HCl), M(H_2SO_4) и M(H_3PO_4) (г/моль) соответственно.

_____
_____
_____
_____
_____
_____

Ф.И.О. участника (полностью) _____

Некоторые неорганические кислоты, такие как соляная, серная ($K_{a,2} = 1.2 \cdot 10^{-2}$) и ортофосфорная ($K_{a,1} = 7.1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a,2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a,3} = 5.0 \cdot 10^{-13}$), находят широкое применение в промышленности и в быту. В этой связи актуальной задачей химического анализа является количественное определение этих кислот в растворах, которое может быть реализовано методом кислотно-основного титрования.

Экспериментальное задание:

В двух мерных колбах объемом 100.0 мл находятся растворы двух индивидуальных неорганических кислот, упомянутых выше, **примерно одинаковой молярной концентрации**. С использованием выданных Вам реактивов и лабораторного оборудования определите, какие именно кислоты находятся в каждой из мерных колб, а также массу m (г) каждой из кислот в мерной колбе.

Необходимые реактивы и лабораторное оборудование:

– гидроксид натрия NaOH, 0.1 М стандартный раствор (~250 мл)
(точная молярная концентрация раствора указана на склянке)
– метиловый оранжевый, 0.1%-ный водный раствор (~20 мл)
– фенолфталеин, 0.1%-ный раствор в 60%-ном этаноле (~20 мл)
– мерная колба (100.0 мл) – 2 шт.
– пробка для мерной колбы – 2 шт.
– пипетка Мора (10.00 мл) – 1 шт.
– резиновая груша или пипетатор – 1 шт.
– промывалка с дистиллированной водой – 1 шт.
– капельница с раствором индикатора – 2 шт.
– коническая колба для титрования (100 мл) – 2 шт.
– бюретка (25 мл) – 1 шт.
– стеклянная воронка для бюретки – 1 шт.
– штатив для титрования – 1 шт.

Методика эксперимента:

Анализируемые растворы кислот, полученные в мерных колбах объемом 100.0 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Бюретку промывают небольшими порциями раствора гидроксида натрия NaOH и с помощью стеклянной воронки заполняют ее до нулевой отметки. С помощью пипетки Мора переносят аликвотную часть анализируемого раствора кислоты объемом 10.00 мл в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 10 мл дистиллированной воды, 2 капли выбранного Вами индикатора и титруют стандартным раствором гидроксида натрия NaOH до контрастного изменения окраски раствора. По бюретке измеряют объем стандартного раствора гидроксида натрия NaOH, затраченный на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. С помощью стеклянной воронки снова заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для дальнейших расчетов.

В качестве ответа приведите таблицу с указанием формул кислот в каждой из мерных колб, среднего объема титранта, затраченного на титрование аликвоты (10.00 мл) кислоты в случае титрования с метиловым оранжевым и с фенолфталеином, а также массы кислот в мерных колбах:

Мерная колба	**Кислота**	***V*(NaOH) с м/о, мл**	***V*(NaOH) с ф/ф, мл**	***m*(кислота), г**
1				
2				

РЕШЕНИЕ

(авторы Дмитриев Д.Н., Фурлетов А.А.)

А) Титрование с **метиловым оранжевым**:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$NaOH + H_3PO_4 = NaH_2PO_4 + H_2O$$

Титрование с **фенолфталеином**:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2NaOH + H_3PO_4 = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

Б) Для соляной кислоты HCl **(в присутствии любого из предложенных индикаторов)**:

$$m(HCl) = \frac{c(NaOH) \cdot \bar{V}(NaOH) \cdot M(HCl) \cdot V_к}{1000 \cdot V_а}$$

Для серной кислоты H_2SO_4 **(в присутствии любого из предложенных индикаторов)**:

$$m(H_2SO_4) = \frac{c(NaOH) \cdot \bar{V}(NaOH) \cdot M(H_2SO_4) \cdot V_к}{2000 \cdot V_а}$$

Для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 **(в присутствии фенолфталеина)**:

$$m(H_3PO_4) = \frac{c(NaOH) \cdot \bar{V}(NaOH) \cdot M(H_3PO_4) \cdot V_к}{2000 \cdot V_а}$$

Для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 **(в присутствии метилового оранжевого)**:

$$m(H_3PO_4) = \frac{c(NaOH) \cdot \bar{V}(NaOH) \cdot M(H_3PO_4) \cdot V_к}{1000 \cdot V_а}$$

Экспериментальное задание:

Рассмотрим возможный ход рассуждений.

1. Одинаковы ли объемы титранта, затраченного на титрование аликвоты (10.00 мл) раствора **кислоты 1** в случае титрования с метиловым оранжевым и с фенолфталеином? Если да, то в данной мерной колбе может находиться как раствор **соляной кислоты**, так и раствор **серной кислоты**. Если объемы титранта отличаются друг от друга примерно в 2 раза, то в данной мерной колбе находится раствор **ортофосфорной кислоты.**

2. Одинаковы ли объемы титранта, затраченного на титрование аликвоты (10.00 мл) раствора **кислоты 2** в случае титрования с метиловым оранжевым и с фенолфталеином? Если да, то в данной мерной колбе может находиться как раствор **соляной кислоты**, так и раствор **серной кислоты**. Если объемы титранта отличаются друг от друга примерно в 2 раза, то в данной мерной колбе находится раствор **ортофосфорной кислоты.**

3. Если в мерных колбах **нет раствора ортофосфорной кислоты**, то необходимо сравнить средние объемы титранта, затраченного на титрование аликвот (10.00 мл) растворов **кислоты 1** и **кислоты 2** с **метиловым оранжевым**. В растворе, для которого средний объем титранта получился больше, находится **серная кислота**. В оставшемся растворе находится **соляная кислота**.

4. Если в одной из мерных колб **присутствует ортофосфорная кислота**, то необходимо сравнить средние объемы титранта, затраченного на титрование аликвот (10.00 мл) раствора ортофосфорной

кислоты и оставшегося раствора с **метиловым оранжевым**. Если средний объем титранта, затраченного на титрование аликвоты оставшегося раствора примерно в 2 раза больше, чем средний объем титранта, затраченного на титрование аликвоты раствора ортофосфорной кислоты, то в оставшемся растворе находится **серная кислота**. Если средние объемы близки, то в оставшемся растворе находится **соляная кислота**.

Система оценивания:

А) Уравнения реакций 0.5 б. × 6 = 3 балла

Б) Вывод формул 2 б. × 3 = 6 баллов

Установление кислоты в мерной колбе 2 б. × 2 = 4 балла

Точность титрования оценивается, исходя из разницы (ΔV, мл) между величиной среднего объема гидроксида натрия, который участник затратил на титрование аликвоты раствора **кислоты 1** и аликвоты раствора **кислоты 2** в присутствии **метилового оранжевого**, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Определение кислоты 1		**Определение кислоты 2**	
ΔV, мл	**Баллы**	**ΔV, мл**	**Баллы**
≤ 0.10	5	≤ 0.10	5
0.10 – 0.20	4	0.10 – 0.20	4
0.20 – 0.30	3	0.20 – 0.30	3
0.30 – 0.50	2	0.30 – 0.50	2
0.50 – 1.00	1	0.50 – 1.00	1
> 1.00	0	> 1.00	0

Правильность расчета массы **кислоты 1** и **кислоты 2** оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, **безотносительно точности титрования** 1 б. × 2 = 2 балла

Повторная выдача анализируемых растворов кислот – 1.5 балла (за каждый случай)

Порча лабораторной посуды или оборудования – 1.5 балла (за каждый случай)

Всего ***25 баллов***