

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

2024–2025

Теоретический тур

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (автор: Ушеров А.И.)

1. Запишем уравнение реакции растворения карбонатов металлов в общем виде:



Выведем константу этого равновесия через известные константы:

- 1) $MCO_3 = M^{2+} + CO_3^{2-}$ (ПР)
- 2) $CO_2 + H_2O = CO_2 \cdot aq$ (K_a)
- 3) $CO_2 \cdot aq + H_2O = H_2CO_3 \cdot aq$ (K_6)
- 4) $H_2CO_3 \cdot aq = H^+ + HCO_3^-$ (K_B)
- 5) $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$ (K_r)

Если сложить реакции 1, 2, 3, 4 и вычесть реакцию 5, то получим искомую реакцию растворения карбоната металла, тогда

$$K = \frac{[M^{2+}][HCO_3^-]^2}{p(CO_2)} = \text{ПР} \frac{K_a \cdot K_6 \cdot K_B}{K_r}$$

Рассчитаем константы равновесия реакций растворения карбоната каждого металла:

$$\frac{K_a \cdot K_6 \cdot K_B}{K_r} = \frac{3,6 \times 10^{-2} \cdot 3,0 \times 10^{-2} \cdot 2,5 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-11}} = 5,4 \times 10^{-3}$$

$$K_{MnCO_3} = 5,05 \times 10^{-10} \cdot 5,3 \times 10^3 = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{FeCO_3} = 2,11 \times 10^{-11} \cdot 5,3 \times 10^3 = 1,1 \times 10^{-7}$$

$$K_{CaCO_3} = 4,82 \times 10^{-9} \cdot 5,3 \times 10^3 = 2,6 \cdot 10^{-5}$$

2. Рассчитаем количество вещества каждого карбоната в 1 кг руды:

$$\nu_{MnCO_3} = 329 : 114,946 = 2,862 \text{ моль,}$$

$$\nu_{FeCO_3} = 230 : 115,853 = 1,985 \text{ моль,}$$

$$\nu_{CaCO_3} = 286 : 100,086 = 2,858 \text{ моль.}$$

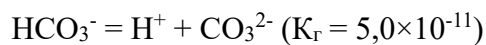
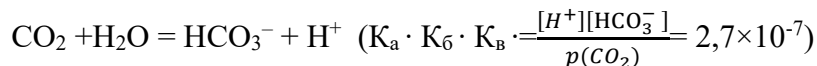
Для расчета количеств воды, необходимого для растворения 2,858 моль карбоната кальция нет необходимости учитывать все равновесия в растворе так можно принять, что концентрация гидрокарбонат-ионов в растворе в 2 раза больше, чем концентрация катионов кальция: $[HCO_3^-] = 2 \cdot [M^{2+}]$. Подставив это выражение в рассчитанную константу равновесия получим:

$$K_{CaCO_3} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{p(CO_2)} = \frac{[Ca^{2+}](2 \cdot [Ca^{2+}])^2}{p(CO_2)} = [Ca^{2+}]^3 \frac{4}{p(CO_2)} = 2,6 \times 10^{-5}$$

$$\text{Согласно условию } p(CO_2) = 1, \text{ тогда } [Ca^{2+}] = \sqrt[3]{2,6 \times 10^{-5} / 4} = 1,87 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Тогда объём раствора составит $V = \frac{2,858}{0,0187} \approx 153$ л

При оценке концентрации гидрокарбонат-иона мы пренебрегли равновесиями:



Как видно, константы этих равновесий много меньше, чем K_{CaCO_3} и их учет увеличивает $[\text{Ca}^{2+}]$ только на 1×10^{-5} моль/л, что меньше, чем принятая граница округления.

3. Рассчитаем давление CO_2 , при котором в 164 л воды полностью растворятся MnCO_3 и CaCO_3 и частично FeCO_3 .

Примем концентрацию гидрокарбонат ионов равной удвоенной суммарной концентрации катионов.

$$[\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2] = [\text{Mn}^{2+}] = 2,862/164 = 0,0175 \text{ моль/л},$$

$$[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = [\text{Ca}^{2+}] = 2,858/160 = 0,0174 \text{ моль/л}.$$

Примем концентрацию катионов железа(II) в растворе за x моль/л, тогда

$$\sum[\text{HCO}_3^-] = 2 \cdot (0,0175 + 0,0174 + x) = 0,0698 + 2x \text{ (моль/л)}.$$

Составим систему уравнений:

$$K_{\text{MnCO}_3} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{0,0175 \cdot (0,0698 + 2x)^2}{p(\text{CO}_2)} = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{\text{FeCO}_3} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{x \cdot (0,0698 + 2x)^2}{p(\text{CO}_2)} = 1,1 \times 10^{-7}$$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{0,0175 \cdot (0,0698 + 2x)^2}{2,7 \times 10^{-6}} = \frac{x \cdot (0,0698 + 2x)^2}{1,1 \times 10^{-7}}$$

$$\frac{0,0175}{2,7 \times 10^{-6}} = \frac{x}{1,1 \times 10^{-7}}$$

$$x = \frac{0,0175 \cdot 1,1 \times 10^{-7}}{2,7 \times 10^{-6}} = 7,13 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{0,0175 \cdot (0,0698 + 2 \cdot 7,13 \times 10^{-4})^2}{2,7 \times 10^{-6}} = 32,9 \text{ атм}$$

Таким образом, в раствор перейдёт:

$$v_{\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2} = 7,187 \cdot 10^{-4} \times 164 = 0,117 \text{ моль}.$$

Доля карбоната железа, перешедшего в раствор, составит:

$$\frac{0,117}{1,985} \approx 0,059 \approx 6\%$$

Рассчитаем остаточные концентрации катионов марганца и железа в растворе после сброса давления. Снова примем, что концентрация гидрокарбонат-аниона равна сумме

удвоенных концентраций катионов, карбонат кальция не выпадает, т.е. концентрация гидрокарбоната кальция не изменяется при сбросе давления.

Если раствор насыщенный по CaCO_3 , то можно записать выражение:

$$K_{\text{CaCO}_3} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{0,0174 \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{1} = 2,6 \times 10^{-5}$$

Тогда $[\text{HCO}_3^-] = 0,0387$ моль/л,

$$K_{\text{MnCO}_3} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot 0,0387^2}{1} = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{\text{FeCO}_3} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot 0,0387^2}{1} = 1,1 \times 10^{-7}$$

$[\text{Mn}^{2+}] = 1,80 \cdot 10^{-3}$, что соответствует $\nu(\text{Mn}^{2+})_{\text{остаточное}} = 1,80 \cdot 10^{-3} \times 164 \approx 0,295$ моль,

$[\text{Fe}^{2+}] = 7,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\nu(\text{Fe}^{2+})_{\text{остаточное}} = 7,34 \cdot 10^{-5} \times 164 = 0,0120$ моль

В осадок перейдет:

$\nu(\text{MnCO}_3)_{\text{конечн.}} = \nu_{\text{MnCO}_3} - \nu(\text{Mn}^{2+})_{\text{остаточное}} = 2,862 - 0,295 = 2,567$ моль,

$\nu(\text{FeCO}_3)_{\text{конечн.}} = \nu(\text{FeHCO}_3) - \nu(\text{Fe}^{2+})_{\text{остаточное}} = 0,119 - 0,012 = 0,107$ моль.

$\eta(\text{MnCO}_3) = 2,562/2,862 = 0,896$ или 90%

Состав осадка:

$m(\text{MnCO}_3) = 2,567 \times 114,946 = 295,0$ г,

$m(\text{FeCO}_3) = 0,1066 \times 115,853 = 12,4$ г.

Система оценивания:

1	Реакция в общем виде – 1 балл Вывод выражения для константы равновесия растворения карбонатов – 2 балла Расчет констант равновесия растворения карбонатов кальция, марганца и железа по 1 баллу	6 баллов
2	Расчет равновесной концентрации Ca^{2+} – 1 балл Расчет количества воды, необходимого для растворения карбоната кальция – 1 балл	2 балла
3	Расчет давления CO_2 , необходимого для растворения всех карбонатов – 2 балла Расчет массы осадков карбоната железа и марганца по 2 балла Доля карбоната железа, перешедшего в раствор – 1 балл	7 баллов

Решение задачи 11-2 (авторы: Феокистова А.В. и Долженко В.Д.)

По условию задачи **A** – хлорирующий агент и бинарное соединение, поэтому попробуем подобрать соответствующие элементы для соединения вида XCl_n :

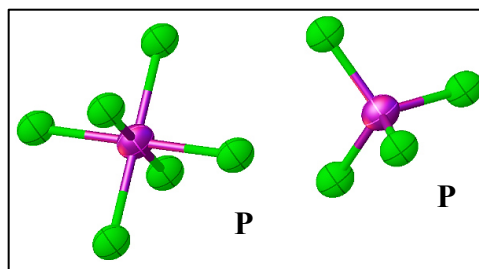
$$\frac{|Ar(X) - n \cdot Ar(Cl)|}{Ar(X) + n \cdot Ar(Cl)} = 0,7025$$

Пусть $Ar(X) < 35,453 \cdot n$, тогда $Ar(A) = 6,1951 \cdot n$

n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
6,195 г/моль	12,390 г/моль ~ C	18,585 г/моль ~ F	24,780	30,976 г/моль P	37,171

То есть **A** – это PCl_5 , что соответствует описанию приведенному в условии:

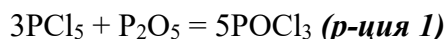
«**A** содержит в кристаллической структуре октаэдрические анионы и тетраэдрические катионы»).



Найдем **B**, учитывая, что данное соединение образовано (в том числе) за счет сольватационных взаимодействий (то есть взаимодействий растворенного вещества с растворителем, в нашем случае – CCl_4). Исходя из предположения, что углерод – самый легкий элемент в **B**, находим

$$M(\mathbf{B}) = \frac{12,0102}{0,0211} \approx 569,2 \text{ г/моль}$$

в расчете на один атом углерода на формульную единицу, что соответствует $\mathbf{B} = \text{CCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$ или $\text{CCl}_4 \cdot \text{P}_2\text{Cl}_{10}$ [1]. Гигроскопичный кислотный оксид **C** (содержащий фосфор), вероятно, фосфорный ангидрид P_2O_5 или P_4O_{10} , а образующаяся дымящая жидкость **D** – оксохлорид фосфора(V) POCl_3 – проверим данное предположение, используя численные значения:



$$v(\text{PCl}_5) = \frac{0,1674}{208,24} \approx 0,80 \text{ ммоль, тогда } v(\text{POCl}_3) = \frac{5}{3} \cdot 0,80 \approx 1,34 \text{ ммоль}$$

$$m(\text{POCl}_3)_{\text{теор}} = 1,34 \cdot 153,33 \approx 205,4 \text{ мг} = 0,2054 \text{ г}$$

$$m(\text{POCl}_3)_{\text{прак}} = 0,2054 \cdot 0,8150 \approx 0,167427 \sim 0,1674 \text{ г,}$$

что соответствует условию задачи, т.е. **C** – P_2O_5 или P_4O_{10} , **D** – POCl_3 .

Далее по условию задачи, по сути, протекает реакция нуклеофильного замещения двух из трех хлорид-анионов на фенолят-анионы соответственно:



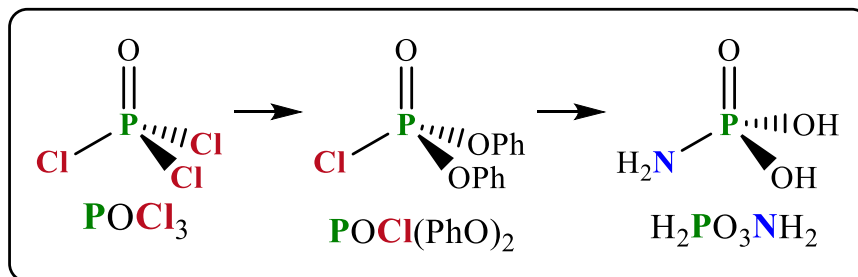
После чего оставшийся хлор снова вводят в реакцию замещения, но уже с аммиаком, при этом происходит отщепление HCl , которая поглощается реагентом:



Далее проводят процедуру омыления, а именно протекает следующая реакция:



Для получения **Е** [2] на полученную калиевую соль действуют раствором хлорной кислоты для осаждения перхлората калия и дальнейшего выделения замещенной кислоты **Е**:



Проверим ответ, используя данные задачи:

$$\nu(\text{POCl}_3) = \frac{0,152 \cdot 1,645}{153,33} \approx 1,63 \text{ ммоль} = \nu(\text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2)$$

$$m(\text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2)_{\text{теор}} = 1,63 \cdot 97,01 \approx 158,2 \text{ мг} = 0,1582 \text{ г}$$

$$m(\text{POCl}_3)_{\text{прак}} = 0,1582 \cdot 0,2528 \approx 0,03999 \text{ г} \sim 40 \text{ мг},$$

что соответствует условию задачи, т.е. **Е** – $\text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2$.

При взаимодействии PCl_5 и NH_4Cl элементы одной группы Э и Э', образующие связи в цикле – это азот и фосфор.

Из 50,0 мг **Г** образуется 123,7 мг хлорида серебра (фосфат серебра желтый, а в описании осадок «белый творожистый»).

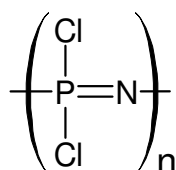
Найдем молярную массу **Г** в расчете на 1 атом хлора:

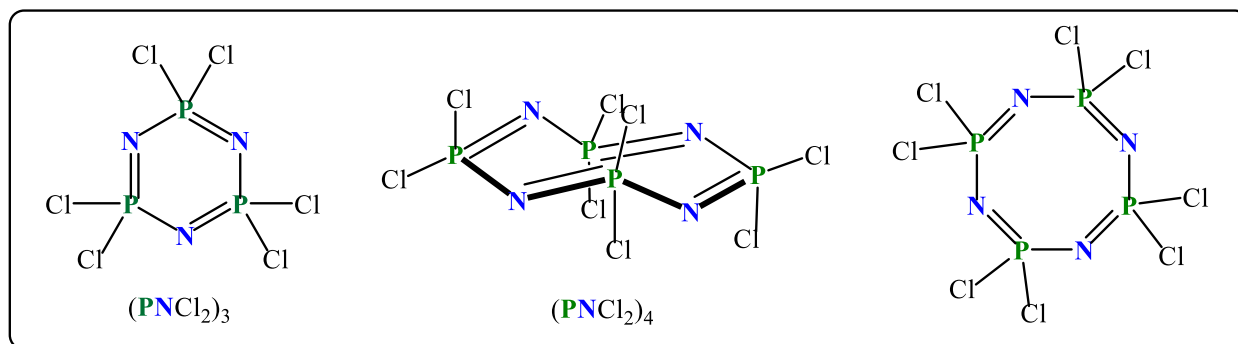
$$M(\mathbf{G}) = \frac{m(\mathbf{G})}{\nu(\mathbf{G})} = \frac{m(\mathbf{G})}{m(\text{AgCl})/M(\text{AgCl})} = \frac{50,0}{123,7/143,323} = 57,93 \text{ г/моль}$$

т.е. на другие элементы приходится только 22,49 г/моль, что мало, особенно для ожидаемой связи N-P.

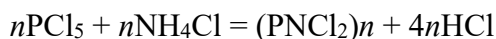
При 2-х атомах хлора на формульную единицу $M(\mathbf{G}) = 115,86 \text{ г/моль}$, а на оставшиеся элементы приходится 44,96 г/моль, что отвечает составу $(\text{PNCl}_2)_n$. Валентные возможности элементов позволяют представить строение вещества такого состава либо как бесконечные цепочки, либо как циклические молекулы $(\text{PNCl}_2)_n$. В условии сказано, что **Г** – тример, т.е. его состав выражается формулой $(\text{PNCl}_2)_3$ или $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$.

Тогда тетрамер **Г** – $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$ или $(\text{PNCl}_2)_4$, либо цикл большего размера, а при нагревании **Г** образуется «неорганический каучук», т.е. полимер $(\text{PNCl}_2)_n$.





В ходе взаимодействия пентахлорида фосфора и хлорида аммония в тетрахлорэтаноле при высоких температурах образуется **смесь продуктов** разной степени полимеризации $((\text{PNCl}_2)_n, n = 3, 4, 5, 6, 7)$ – фосфорнитрилхлоридов, поэтому при выделении конкретного соединения требуются дополнительные процедуры очистки (например, перегонка и/или перекристаллизация):



Разделение различных полимеров может быть выполнено также путем использования следующих свойств [3]:

- 1) в холодном бензоле высшие полимеры растворимы **гораздо больше**, чем тример и тетрамер;
- 2) в безводной ледяной уксусной кислоте низшие гомологи растворяются **лучше**, чем высшие;
- 3) при перегонке водяным паром переходит только **тример**, тогда как другие гомологи подвергаются гидролизу;
- 4) разделение тримера и тетрамера может быть достигнуто путем их **перегонки под уменьшенным давлением**.

A	B	C	D	E	F	G
PCl_5	$\text{CCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$	P_2O_5	POCl_3	$\text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2$	$(\text{PNCl}_2)_3$	$(\text{PNCl}_2)_4$

Уравнения реакций:

1. $3\text{PCl}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 = 5\text{POCl}_3$
2. $\text{POCl}_3 + 2\text{PhOH} = \text{POCl}(\text{OPh})_2 + 2\text{HCl}$
3. $\text{POCl}(\text{OPh})_2 + 2\text{NH}_3 = \text{PONH}_2(\text{OPh})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$
4. $\text{K}_2\text{PO}_3\text{NH}_2 + \text{HClO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2 + \text{KClO}_4 \downarrow$
5. $3\text{PCl}_5 + 3\text{NH}_4\text{Cl} = (\text{PNCl}_2)_3 + 12\text{HCl}$
6. $(\text{PNCl}_2)_4 + 16\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{HCl} + 4\text{NH}_4\text{Cl}$
или $(\text{PNCl}_2)_n + 4n \text{H}_2\text{O} = n \text{H}_3\text{PO}_4 + n \text{HCl} + n \text{NH}_4\text{Cl}$

Система оценивания:

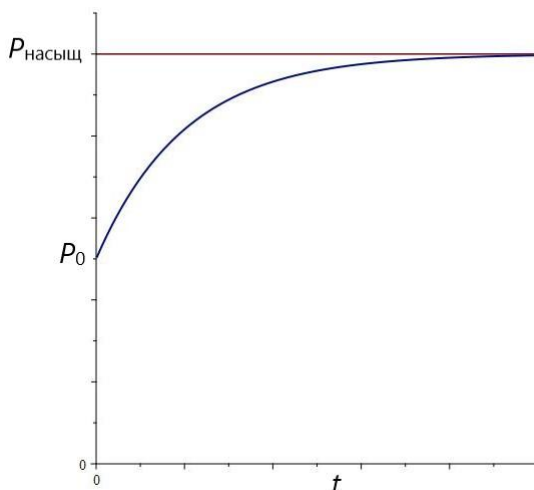
1.	Соединения А-Е по 1 баллу Ответ без обоснования оценивается в 0 баллов	6 баллов
2.	Уравнения реакций 1-6 по 1 баллу	6 баллов
3.	Структурные формулы F G и H по 1 баллу Для G засчитывается любой циклический гомолог (PNCI ₂) _n , если верно изображена структурная формула. Ответ без обоснования оценивается в 0 баллов	3 балла
ИТОГО:		15 баллов

Литература

1. Suter R. W. et al. Nature of phosphorus (V) chloride in ionizing and nonionizing solvents //Journal of the American Chemical Society. – 1973. – Т. 95. – №. 5. – С. 1474-1479.
2. Kowalczyk K. et al. Structure and properties of phosphorodiamidic acid: HPO₂(NH₂)₂ at room temperature //Journal of materials science. – 1993. – Т. 28. – С. 3341-3346.
3. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. – 1985.

Решение задачи 11-3 (автор: Еремин В. В.)

1. kt – безразмерная величина, следовательно, константа скорости k имеет размерность обратного времени, что свидетельствует о первом порядке.
2. $P(t)$ монотонно возрастает от P_0 , асимптотически приближаясь к $P_{\text{насыщ}}$:



3.

- а) $P_0 = 0.7P_{\text{насыщ}}$, $P(10) = 0.8P_{\text{насыщ}}$. Подставим эти значения в кинетическое уравнение:

$$0.8P_{\text{насыщ}} - P_{\text{насыщ}} = (0.7P_{\text{насыщ}} - P_{\text{насыщ}})e^{-k \cdot 10}$$

$$0.2 = 0.3e^{-k \cdot 10}$$

$$k = 0.0405 \text{ ч}^{-1}.$$

- б) $P_0 = 0.7P_{\text{насыщ}}$, $P(t) = 0.95P_{\text{насыщ}}$.

$$0.95P_{\text{насыщ}} - P_{\text{насыщ}} = (0.7P_{\text{насыщ}} - P_{\text{насыщ}})e^{-0.0405 \cdot t}$$

$$0.05 = 0.3e^{-0.0405 \cdot t}$$

$$t = 44.2 \text{ ч.}$$

4. Давление паров, созданное испарившейся жидкостью:

$$P = 0.25 \cdot 23.8 = 5.95 \text{ мм рт. ст.} = 793 \text{ Па.}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{PV}{RT} M = \frac{793 \cdot 60}{8.314 \cdot 298} \cdot 18 = 346 \text{ г.}$$

5. Объём, занятый газом под колпаком, составляет 4.5 л.

$$n(\text{X}) = \frac{PV}{RT} = \frac{58 \cdot 4.5}{8.314 \cdot 293} = 0.107 \text{ моль,}$$

$$M(\text{X}) = 7.70 / 0.107 = 72 \text{ г/моль}$$

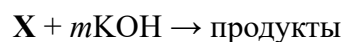
X – пентан C_5H_{12} .

Система оценивания

1	1 балл с обоснованием, 0.5 балла без обоснования.	1 балл
2	1 балл – монотонно возрастающая функция 1 балл – возрастающая функция, стремящаяся к пределу 1 балл – указано P_0 1 балл – указано $P_{\text{насыщ}}$ Наличие перегиба не штрафуются, важны только монотонное возрастание и стремление к пределу.	4 балла
3	а) Запись кинетического уравнения с конкретными значениями – 1 балл Правильное значение k с размерностью – 2 балла (без размерности – 1 балл) б) Запись кинетического уравнения с конкретными значениями – 1 балл Правильное значение t – 2 балла (без размерности – 0 баллов) Если неверное значение t посчитано правильно, исходя из неверной константы в п. 3а) – полный балл. Ответы без расчётов – 0 баллов.	6 баллов
4	Дополнительное давление паров – 1 балл Масса воды – 1 балл Ответ без расчёта – 0 баллов.	2 балла
5	Правильный объём – 1 балл Правильная формула – 1 балл (формула C_5H_{12} , полученная из объёма 5 л – 1 балл) Ответ без расчёта – 0 баллов	2 балла
Всего:		15 баллов

Решение задачи 11-4 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. X проявляет кислотные свойства. Рассмотрим реакцию X с гидроксидом калия как



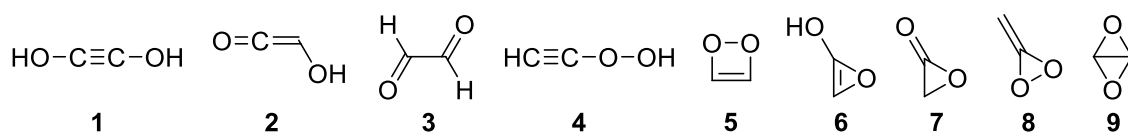
и установим молярную массу X в зависимости от m :

$$M(\text{X}) = 1.52m / (0.020 \cdot 1.00) = 76m$$

Рассмотрим случай $m = 1$. С гидроксидом калия способны реагировать фенолы и

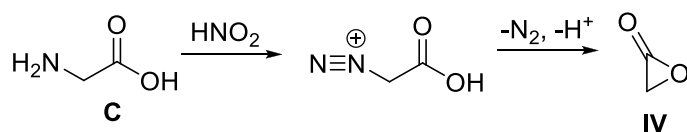
карбоновые кислоты, однако подобрать ароматическое соединение с такой молекулярной массой, содержащее гидроксильную группу, затруднительно. Если соединение **X** – карбоновая кислота, то за вычетом 45 г/моль (группы COOH) получаем остаток 31 г/моль, который может соответствовать комбинациям атомов CF, CH₃N, C₂H₇, CH₃O. Из них только фрагмент CH₃O соответствует валентным возможностям атомов. Тогда **X** – CH₃OSO₃H или HOCH₂COOH. Первый вариант – метилперкарбонат – нестабилен. Второй вариант представляет собой гликолевую кислоту. Ещё один возможный вариант – тиоуксусная кислота CH₃COSH, также имеющая молярную массу 76 г/моль, однако это вещество гидролитически неустойчиво и не может быть получено в описанных в задаче условиях. Итак, **X** – гликолевая кислота HOCH₂COOH.

При нагревании α-гидроксикислоты образуют циклические димеры. Тогда **I** – гликолид. Указание на зависимость свойств **II** от способа получения позволяет предположить, что это полимер, образующийся из **X** в условиях поликонденсации. Оба вещества имеют простейшую формулу C₂H₂O₂. Поскольку соединение **III** превращается в гликолевую кислоту и имеет тот же качественный и количественный состав, что и вещества **I** и **II**, то логично предположить, что оно имеет брутто-формулу C₂H₂O₂. Рассмотрим возможные структуры с такой формулой:



Из этих структур только глиоксаль **3** подходит на роль продукта химической промышленности (остальные либо труднодоступны, либо вообще будут таутомеризоваться в другие, более устойчивые структуры). Глиоксаль действительно не может быть синтезирован в одну стадию из гликолевой кислоты, однако может быть получен окислением этиленгликоля (**A**) или ацетальдегида (**B**). Таким образом, это наиболее вероятный кандидат на роль **III**. Превращение **III** в **X** представляет собой внутримолекулярную реакцию Канниццаро: диспропорционирование двух альдегидных групп до спиртовой и карбоксильной групп, соответственно, которое протекает в щелочной среде.

На роль **IV** лучше всего подходит структура **7**, которая теоретически могла бы быть получена диазотированием глицина (**C**)



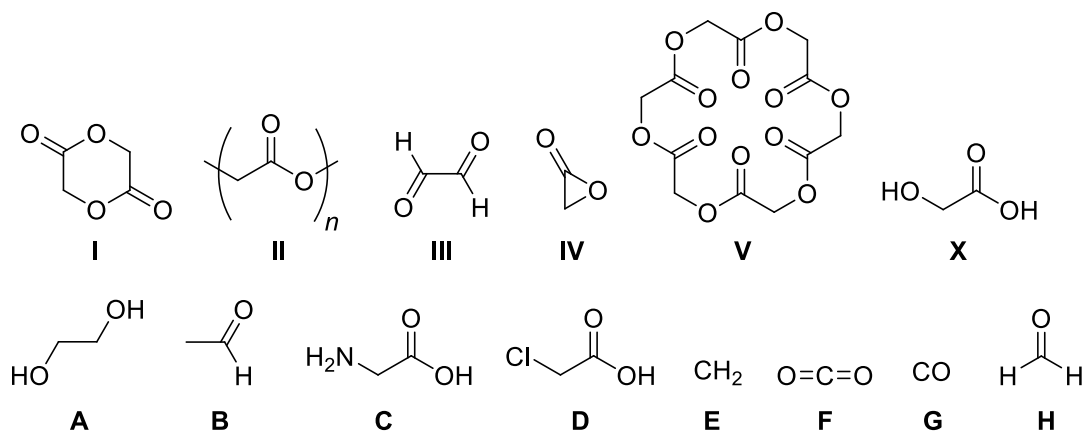
или внутримолекулярным нуклеофильным замещением в α-хлоруксусной кислоте (**D**).

Проведя «ретросинтез» **IV** по реакции присоединения, можно установить, что **IV** образуется при соединении фрагментов [O] и [H₂C=C=O], [CO] и [H₂C=O] или [CH₂] и

[O=C=O]. Паре «реакционноспособная частица»/«доступный газ» соответствует пара карбен – CO₂. Тогда **E** – CH₂, **F** – CO₂. Газ **G** – это CO, продукт крупнотоннажного синтеза **H** – это H₂CO. Пара атомарный кислород/кетен не подходит ни под первое, ни под второе условие.

Из описания следует, что **V** – циклический олигомер гликолевой кислоты, имеющий формулу (C₂H₂O₂)_n. Молярная масса 371 даёт нецелое значение *n*, однако если предположить, что в масс-спектре регистрируется молекула **V**, координирующая ион натрия по аналогии с краун-эфирами, то есть сигнал с *m/z* = 371 соответствует Na⁺·(C₂H₂O₂)_n, то **V** представляет собой гексамер.

Структурные формулы всех зашифрованных соединений:



Литература:

- 1) D. Schröder, N. Goldberg, W. Zummack, H. Schwarz, J. C. Poutsma, R. R. Squires, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, 165/166, 71–82.
- 2) М. Н. Chisholm, J. C. Gallucci, Н. Yin, *Dalton Trans.*, **2007**, 4811–4821.

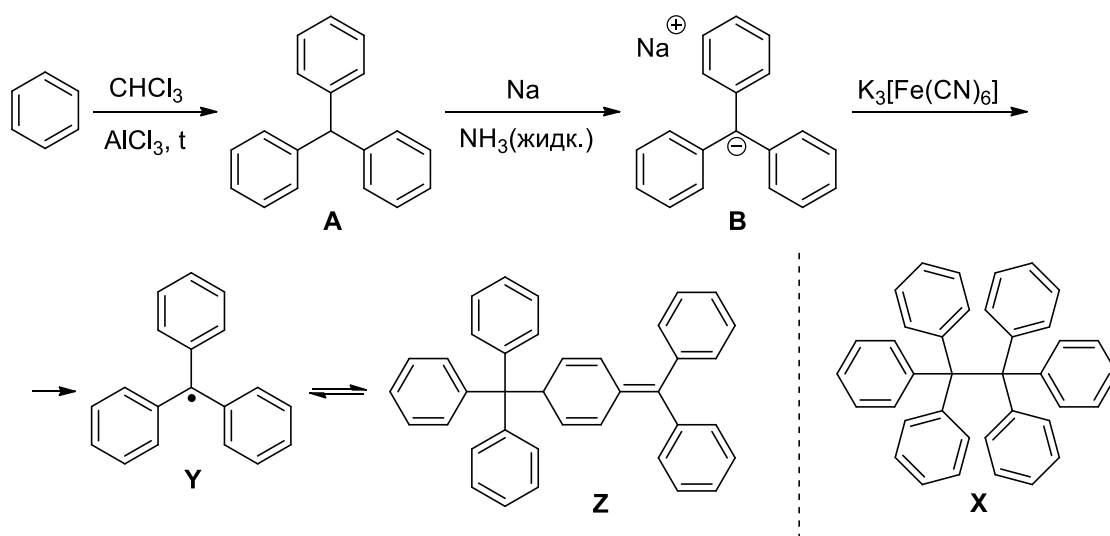
Система оценивания:

1.	Молярная масса X – 1 балл Структуры X , I–V , A–D , H – по 1 баллу Молекулярные формулы E–G – по 1 баллу	15 баллов
ИТОГО:		15 баллов

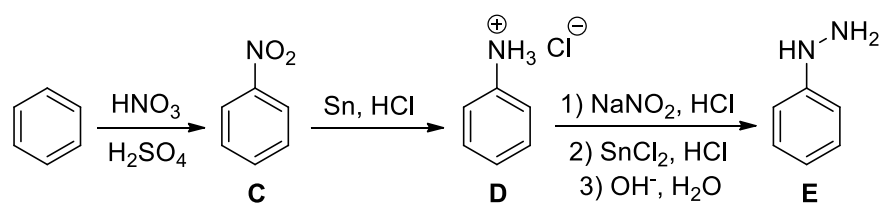
Решение задачи 11-5 (автор: Романов А.С.)

1. При взаимодействии хлороформа с бензолом по Фриделю-Крафтсу образуется трифенилметан **A**. На стадии превращения **A** в **B** происходит депротонирование третичного атома углерода под действием натрия в жидком аммиаке, поскольку три фенильных заместителя стабилизируют образующийся анион. При окислении **B** образуется трифенилметильный (тритильный) радикал **Y**. Исходя из того, что целью Гомберга было получение симметричного углеводорода **X** интересного строения, а также из схемы синтеза, логично предположить, что **X** – гексафенилэтан. Однако **Y** димеризуется с образованием не

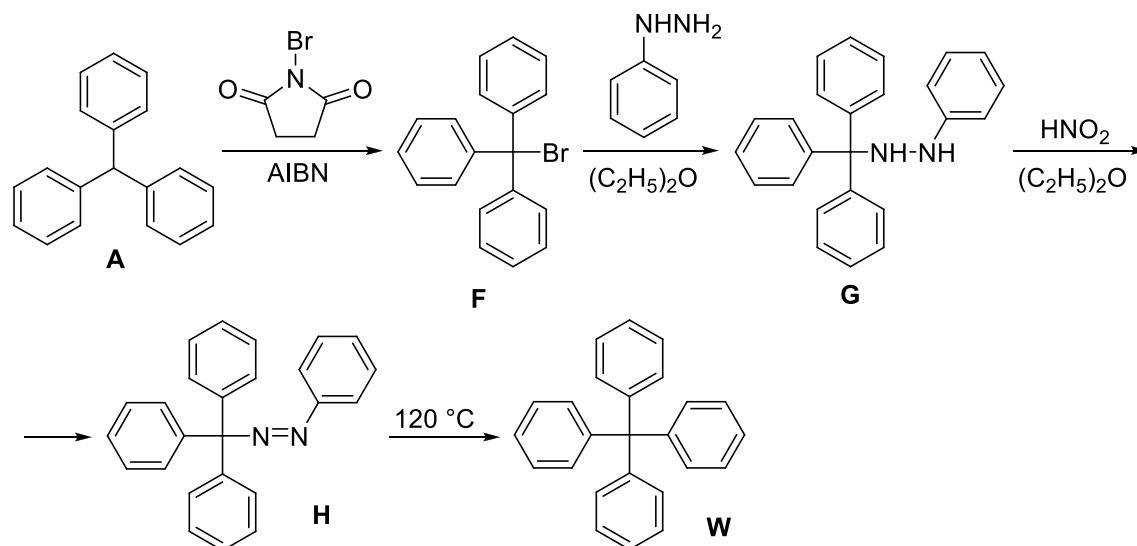
X, а хиноидного соединения **Z** (гексафенилэтан **X** не образуется из-за большого стерического напряжения).



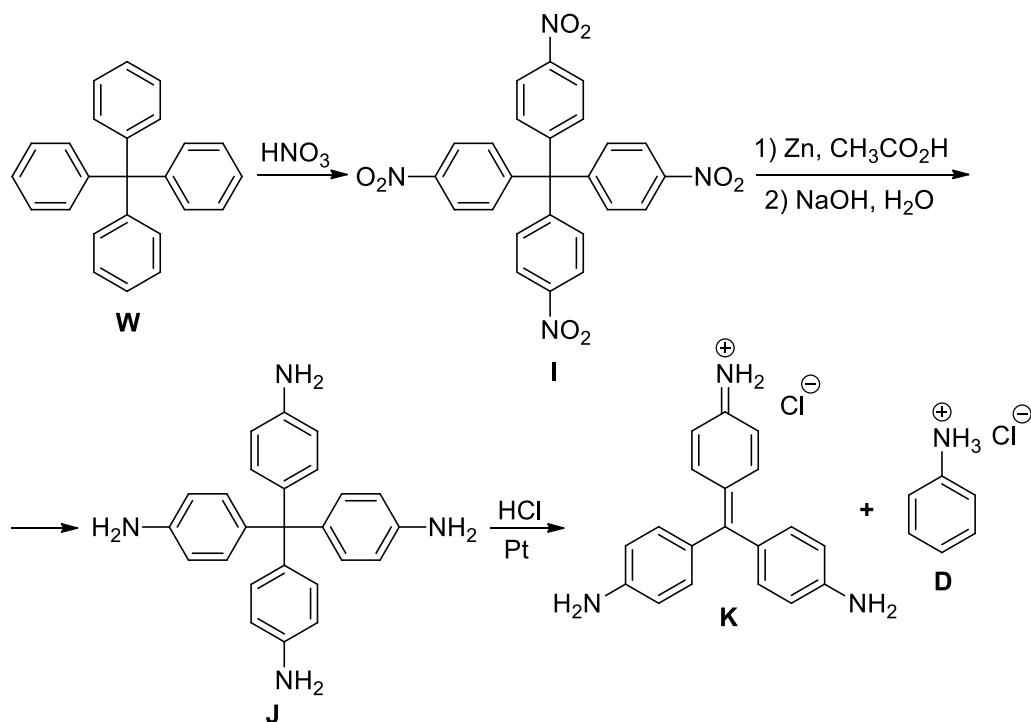
2. Вначале рассмотрим синтез соединения **E**. Реакция с нитрующей смесью – стандартный способ нитрования ароматических соединений, в данном случае приводящий к образованию нитробензола **C**. На следующей стадии **C** восстанавливается оловом в соляной кислоте в гидрохлорид анилина **D**. Далее диазотированием анилина получают соль диазония, которую восстанавливают хлоридом олова(II) до фенилгидразина **E**.



В результате радикального бромирования трифенилметана *N*-бромсукцинимидом в присутствии инициатора радикальных реакций азобисизобутиронитрила (AIBN) образуется бромтрифенилметан **F**. На следующей стадии фенилгидразин замещает бром с образованием соединения **G**. Так как **W** является углеводородом, то в результате двухстадийного превращения **G** в **W** происходит потеря двух атомов азота. Логично предположить, что это происходит за счёт выделения двухатомного газа N_2 на последней стадии. Тогда превращение **G** в **H** представляет собой окисление одинарной связи $\text{N}-\text{N}$ до двойной связи $\text{N}=\text{N}$ под действием азотистой кислоты. На последней стадии синтеза происходит образование тетрафенилметана **W**.



3. Попробуем установить формулу парарозанилина **K** по данным его элементного анализа. Вероятно, **K** содержит один атом хлора, тогда $M(\text{K}) = 35.45/0.1095 = 323.74$ г/моль. В **K** содержится $323.74 \cdot 0.1298/14.01 = 3$ атома азота. На остальные атомы приходится $323.74 - 35.45 - 42.02 = 246.27$ г/моль, что соответствует $\text{C}_{19}\text{H}_{18}$ (фрагмент C_{19} логичен, поскольку исходным веществом был тетрафенилметан **W**, а одновременно с **K** образуется гидрохлорид анилина **D**). Так как **K** и **D** совокупно содержат 4 атома азота, то при нитровании **W** происходит функционализация всех четырёх ароматических циклов с образованием тетранитропроизводного **I**. Данное соединение не взаимодействует с этилатом натрия, в отличие от, например, тринитропроизводного трифенилметана. Затем нитрогруппы восстанавливаются цинком в уксусной кислоте до аминогрупп. При действии соляной кислоты в присутствии платины тетрааминопроизводное **J** распадается на парарозанилин **K** и гидрохлорид анилина **D**. Структуру **K** несложно подобрать исходя из его ионного строения, уже установленной брутто-формулы и структуры предшественника **J**.



Система оценивания:

1.	Структурные формулы A, B, X, Y и Z – по 1 баллу	5 баллов
2.	Структурные формулы C–H и W – по 1 баллу <i>Если в качестве D приведена структура анилина – 0.5 балла</i>	7 баллов
3.	Структурные формулы I–K – по 1 баллу	3 балла
ИТОГО:		15 баллов

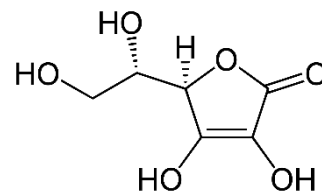
Ф.И.О. участника (полностью) _____

Экспериментальный тур Всероссийской олимпиады школьников по химии 2024-2025 уч. г. Региональный этап					
<i>Теоретические вопросы</i> (8 баллов)			<i>Эксперимент</i> (17 баллов)		
А (3 б.)	Б (2 б.)	В (3 б.)	Точность титрования (15 б.)	Правильность (2 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

Аскорбиновая кислота является одним из основных веществ в человеческом рационе, которое необходимо для нормального функционирования соединительной и костной ткани. Организм человека полностью зависит от аскорбиновой кислоты, поступающей вместе с пищей, так как не может синтезировать ее самостоятельно. Поиск недорогих, экспрессных и чувствительных способов определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах и продуктах питания, а также оценка их общей антиоксидантной активности, являются актуальными задачами аналитической химии.



Для решения перечисленных выше задач может быть использован метод броматометрического титрования. Бромат калия обладает всеми свойствами первичного стандартного вещества, поэтому его растворы с точно известной молярной концентрацией можно приготовить, растворяя точную навеску бромата калия в точно известном объеме дистиллированной воды. Конечную точку при титровании раствором бромата калия обнаруживают по появлению в растворе свободного брома. О выделении брома судят по появлению желтой окраски раствора, а также, что более чувствительно, по изменению окраски индикатора, например, метилового оранжевого.

А) Сколько хиральных центров (асимметрических атомов углерода) содержит в своем составе молекула аскорбиновой кислоты? Отметьте знаком (*) все хиральные центры на структурной формуле выше. Сколько пространственных изомеров аскорбиновой кислоты существует?

Б) Напишите уравнение реакции окисления аскорбиновой кислоты под действием бромата калия, используя для записи органических соединений структурные формулы.

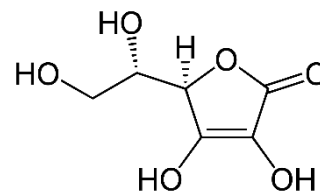
--

Ф.И.О. участника (полностью) _____

В) Объясните, почему при броматометрическом титровании аскорбиновой кислоты после точки эквивалентности в реакционной смеси появляется свободный бром? Какой переход окраски индикатора в конечной точке титрования и за счет протекания каких процессов можно ожидать?

Ф.И.О. участника (полностью) _____

Аскорбиновая кислота является одним из основных веществ в человеческом рационе, которое необходимо для нормального функционирования соединительной и костной ткани. Организм человека полностью зависит от аскорбиновой кислоты, поступающей вместе с пищей, так как не может синтезировать ее самостоятельно. Поиск недорогих, экспрессных и чувствительных способов определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах и продуктах питания, а также оценка их общей антиоксидантной активности, являются актуальными задачами аналитической химии.



Для решения перечисленных выше задач может быть использован метод броматометрического титрования. Бромат калия обладает всеми свойствами первичного стандартного вещества, поэтому его растворы с точно известной молярной концентрацией можно приготовить, растворяя точную навеску бромата калия в точно известном объеме дистиллированной воды. Конечную точку при титровании раствором бромата калия обнаруживают по появлению в растворе свободного брома. О выделении брома судят по появлению желтой окраски раствора, а также, что более чувствительно, по изменению окраски индикатора, например, метилового оранжевого.

Экспериментальное задание:

С использованием выданных Вам реактивов и оборудования определите массу (г) аскорбиновой кислоты в выданном Вам растворе.

Необходимые реактивы и лабораторное оборудование:

- бромат калия KBrO_3 , 0.02 М стандартный раствор (~200 мл)
(точная молярная концентрация раствора указана на склянке)
- соляная кислота HCl , 10%-ный водный раствор (~100 мл)
- бромид калия KBr , 10%-ный водный раствор (~100 мл)
- метиловый оранжевый, 0.1%-ный водный раствор (~20 мл)
- мерная колба (100.0 мл) – 1 шт.
- пробка для мерной колбы – 1 шт.
- пипетка Мора (10.00 мл) – 1 шт.
- резиновая груша или пипетатор – 1 шт.
- мерный цилиндр – 2 шт.
- капельница или промывалка с дистиллированной водой – 1 шт.
- капельница с раствором индикатора – 1 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:

Раствор аскорбиновой кислоты в мерной колбе объемом 100.0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой. Бюретку дважды промывают стандартным раствором бромата калия KBrO_3 и с помощью стеклянной воронки заполняют ее до нулевой отметки. С помощью пипетки Мора переносят в колбу для титрования емкостью 100 мл аликвотную часть анализируемого раствора аскорбиновой кислоты (10.00 мл), прибавляют с помощью мерного цилиндра 10 мл раствора соляной

Ф.И.О. участника (полностью) _____

кислоты и 5 мл раствора бромиды калия, добавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и медленно титруют раствором бромата калия, тщательно перемешивая раствор после добавления каждой капли титранта, до полного обесцвечивания реакционной смеси. По бюретке измеряют объем раствора KBrO_3 , пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. 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.

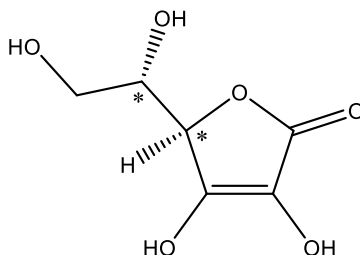
Параллельно проводят контрольный опыт, повторяя все операции, описанные выше, но заменяя аликвотную часть анализируемого раствора аскорбиновой кислоты на равный ей объем (10.00 мл) дистиллированной воды.

В качестве ответа приведите объем титранта, пошедший на титрование аликвоты (10.00 мл) аскорбиновой кислоты, за вычетом объема титранта, пошедшего на контрольный опыт, а также массу (г) аскорбиновой кислоты в мерной колбе.

РЕШЕНИЕ

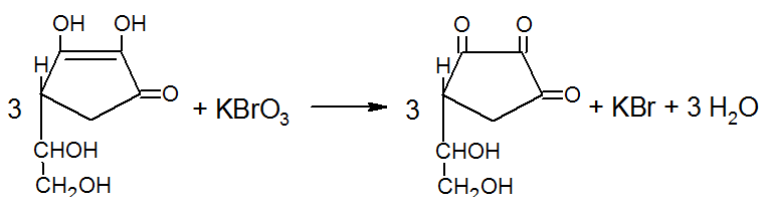
(авторы Филатова Е.А., Фурлетов А.А.)

- А) Молекула аскорбиновой кислоты содержит в своем составе два хиральных центра (отмечены знаком * на структурной формуле).



Поскольку для каждого хирального центра существует две возможных конфигурации, то всего существует четыре пространственных изомера аскорбиновой кислоты.

- Б) Уравнение реакции окисления аскорбиновой кислоты под действием бромата калия:



- В) Свободный бром появляется в реакционной смеси **после точки эквивалентности** в результате протекания реакции сопропорционирования:



При добавлении нескольких капель метилового оранжевого в раствор аскорбиновой кислоты, подкисленный HCl, будет наблюдаться появление **красной окраски** раствора (кислая среда). После точки эквивалентности метиловый оранжевый необратимо окисляется бромом, выделившимся в результате протекания реакции сопропорционирования (см. выше), с образованием **бесцветного** бромпроизводного.

Экспериментальное задание:

Массу аскорбиновой кислоты в мерной колбе можно рассчитать по формуле:

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6), \text{г} = \frac{3 \cdot c(\text{KBrO}_3) \cdot \bar{V}(\text{KBrO}_3) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot V_{\text{к.}}}{1000 \cdot V_{\text{ал.}}}$$

где $c(\text{KBrO}_3)$ — молярная концентрация раствора бромата калия (моль/л), $\bar{V}(\text{KBrO}_3)$ — средний объем раствора бромата калия, затраченный на титрование аскорбиновой кислоты, за вычетом объема раствора бромата калия, затраченного на контрольный опыт (мл), $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ — молярная масса аскорбиновой кислоты (г/моль), $V_{\text{к.}}$ — объем мерной колбы (мл), $V_{\text{ал.}}$ — объем аликвоты раствора аскорбиновой кислоты, отобранной для проведения единичного титрования (мл).

Система оценивания:

- | | |
|---|----------------------------|
| А) Количество хиральных центров в молекуле аскорбиновой кислоты | 1 балл |
| Хиральные центры на структурной формуле аскорбиновой кислоты | 0.5 б. $\times 2 = 1$ балл |
| Количество пространственных изомеров | 1 балл |

Б) Уравнение реакции	2 балла																
<i>если написано верно, но неправильно уравнено — 1 балл</i>																	
В) Объяснение, почему в реакционной смеси возникает свободный бром	1 балл																
Переход окраски индикатора (из красной в бесцветную)	1 балл																
Объяснение протекающих процессов	1 балл																
Точность титрования оценивается, исходя из разницы (ΔV, мл) между величиной среднего объема раствора KBrO_3, который участник затратил на титрование аликвоты аскорбиновой кислоты, за вычетом контрольного опыта, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:																	
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Определение аскорбиновой кислоты</th></tr> <tr> <th>ΔV, мл</th><th>Баллы</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>≤ 0.10</td><td>15</td></tr> <tr> <td>0.10 – 0.20</td><td>12</td></tr> <tr> <td>0.20 – 0.30</td><td>9</td></tr> <tr> <td>0.30 – 0.50</td><td>6</td></tr> <tr> <td>0.50 – 1.00</td><td>3</td></tr> <tr> <td>>1.00</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>		Определение аскорбиновой кислоты		ΔV , мл	Баллы	≤ 0.10	15	0.10 – 0.20	12	0.20 – 0.30	9	0.30 – 0.50	6	0.50 – 1.00	3	>1.00	0
Определение аскорбиновой кислоты																	
ΔV , мл	Баллы																
≤ 0.10	15																
0.10 – 0.20	12																
0.20 – 0.30	9																
0.30 – 0.50	6																
0.50 – 1.00	3																
>1.00	0																
Правильность расчета массы аскорбиновой кислоты оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования																	
Повторная выдача анализируемого раствора	– 1.5 балла (за каждый случай)																
Порча лабораторной посуды или оборудования	– 1.5 балла (за каждый случай)																
Всего	25 баллов																