

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

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. Упоминание многочисленных «однорूपников», намек на неодимовые магниты, неодимовые стекла, неодимовый лазер, позволяют предположить, что X – это неодим.

Для определения элемента X можно также использовать следующие соображения

а) Соотношение нейтронов и протонов 7/5 или массового числа (МЧ) и числа протонов 12 : 5 характерно для тяжелых элементов (хотя бывают исключения, например, ^{48}Ca).

б) МЧ должно быть близким к средней молярной массе (изотоп содержится в природной смеси) или выше, так как X – α -излучатель

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

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

Итак, порядковый номер кратен 5 (или 10), МЧ кратно 12, соотношение МЧ и номера 12 : 5, СО +3. Исходя из соотношения МЧ и протонов «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 (родий $^{103}_{45}Rh$ моноизотопный элемент);

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

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

$^{144}_{60}Nd$ – подходит и СО, и МЧ

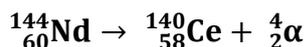
$^{156}_{65}Tb$ – МЧ ниже средней молярной массы, СО подходит

$^{168}_{70}Yb$ – МЧ ниже средней молярной массы, СО подходит

с не подходят, т.к. при их α -распаде образуются $^{152}_{63}Eu$ и $^{164}_{68}Ho$, для которых СО +4 не характерна.

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

Уравнение радиоактивного распада:



3. Вычислим удельную активность:

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

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

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

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

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, количество вещества элемента кислорода в 1,5 раза больше суммы количества вещества 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:

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

Таким образом, Z – это бор.

Тогда молярная масса $\text{X}_k\text{Q}_l\text{Z}$ будет равна:

$$M(\text{X}_k\text{Q}_l\text{Z}) = \frac{1000}{10,0 / 10,81} = 1081,1 \text{ г/моль}$$

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:

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

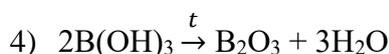
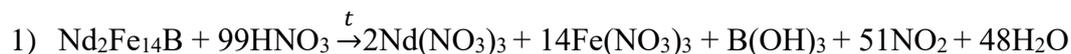
$$\text{Выразим } M(\text{Q}): M(\text{Q}) = \frac{1070,3 - k \cdot 144,24}{16 - k}$$

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

k	1	2	3	4	5	6	7
M(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 ${}^{144}_{60}\text{Nd}$ – 1 балл если Nd не угадан, то верно записанные уравнения α -распада для «подозреваемых» в п.2 изотопов – 1 балл	3 балла
3	Верный расчет удельной активности – 1 балла Верный расчет скорости – 1 балла ответы 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 маленькие шарики чёрного цвета, серые шарики среднего и большого размеров. *Большие шарики* находятся в вершинах, на гранях и в центре: $1 + 8 \cdot \frac{1}{8} + 4 \cdot \frac{1}{2} = 4$. *Средние шарики* находятся на ребрах и на гранях: $6 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{4} = 4$. *Чёрные шарики* расположены вокруг атомов среднего размера по 4 на каждый, т.е. их общее количество 40 шт. По условию, 16 атомов находятся вне ячейки (все они черные), 9 атомов находятся внутри (один из них большой шар, и 8 черных). Следовательно, $40 - 16 - 8 = 16$ черных шариков расположены на гранях (на ребрах только средние и большие шарики: $8 + 16 \cdot \frac{1}{2} = 16$ черных шариков. Также 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

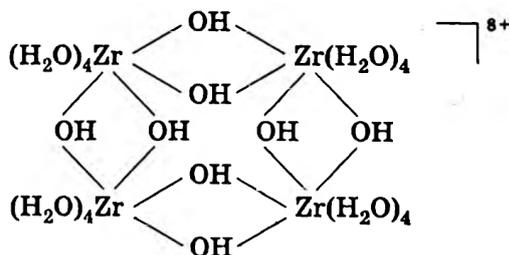
образом, простейшая формула минерала **X** – MnK_4 , а на представленном изображении содержится 4 формульных единицы этого вещества.

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

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

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

Описанный процесс щелочного вскрытия минерала с последующей кислотной обработкой и выделение при этом осадка гидратированного кислотного оксида, упоминание распространенного элемента, образующего твердый оксид, намекают на силикатный минерал. Тогда согласно рисунку фрагмента кристаллической структуры минерал **X** имеет состав $MSiO_4$, и молярная масса элемента **M** составляет 91,18 г/моль, что соответствует цирконию $M = \mathbf{Zr}$. 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 $\mathbf{E} = ZrO(NO_3)_2$. 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 $\mathbf{A} = Zr$. Тогда вещество, образующееся при прокаливании **G**, — это безводный фторид $\mathbf{H} = ZrF_4$, а исходная соль — его кристаллогидрат. Используя представленную в условии задачи потерю массы в 9,73%, получим моногидрат фторида циркония $\mathbf{G} = ZrF_4 \cdot H_2O$.

Тогда вещество **B** представляет собой простое вещество, которое по свойствам практически идентично цирконию. Под это описание отлично подходит его более тяжёлый аналог – гафний $\mathbf{B} = Hf$, который в природе действительно сопутствует цирконию. Таким образом, примесь **F**, отделяемая от нитрата цирконила, представляет собой нитрат гафнила $\mathbf{F} = HfO(NO_3)_2$.

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** = ZrO₂, а газообразное вещество **C**, вносящее основной вклад в парниковый эффект на Земле, представляет собой обычный водяной пар **C** = H₂O. **Пароцирконевая** 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:

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

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:

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

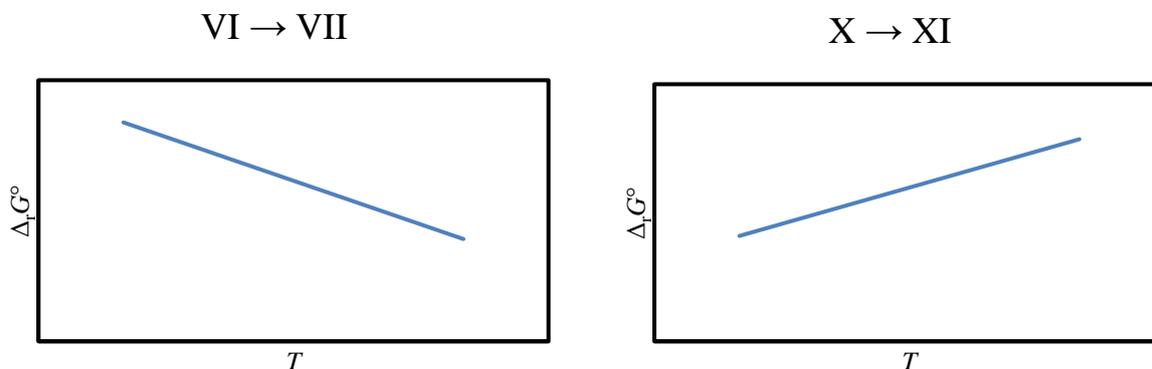
$$\Delta S_{71} = 31.2 + 7.2 + 0.0 - 7.2 + 13.4 = 44.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

$$\Delta H_{22} = - [11.4 + (-18.4) + 16.5 + (-5.3) + (-7.1)] = +2.9 \text{ кДж моль}^{-1}$$

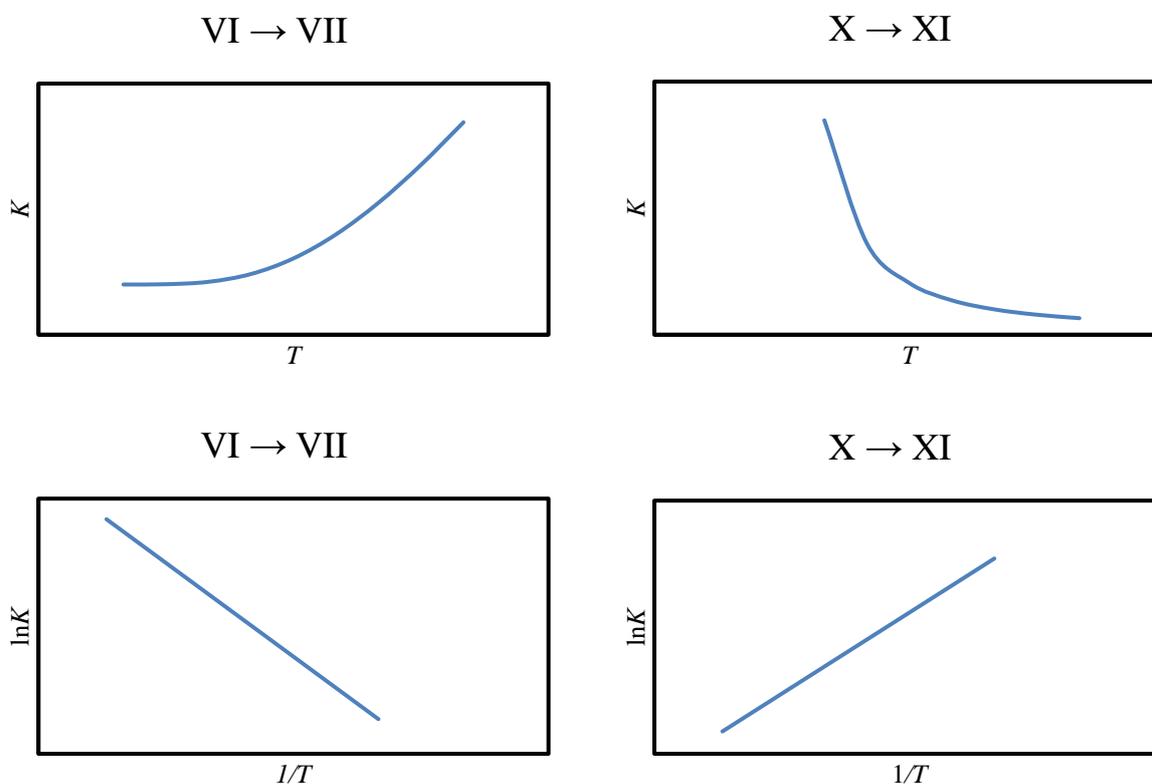
$$\Delta S_{22} = - [13.4 + (-35.4) + 19.0 + 8.9 + (-23.5)] = +17.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

3. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса процесса задаётся уравнением $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. 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:



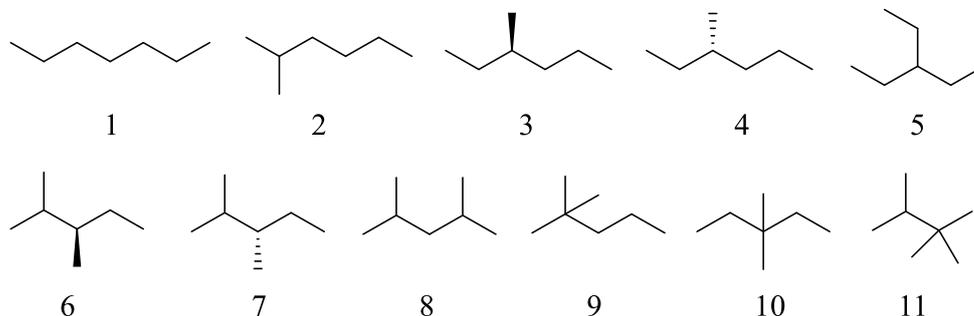
4. Температурная зависимость константы равновесия задаётся уравнением $K = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}$, которое обычно линеаризуют в координатах $\ln K - 1/T$: $\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$.

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 $IV \rightarrow V$. 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. Лучшее 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 соотношение букв со структурами, обратимся к энтропиям перехода:

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

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

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.

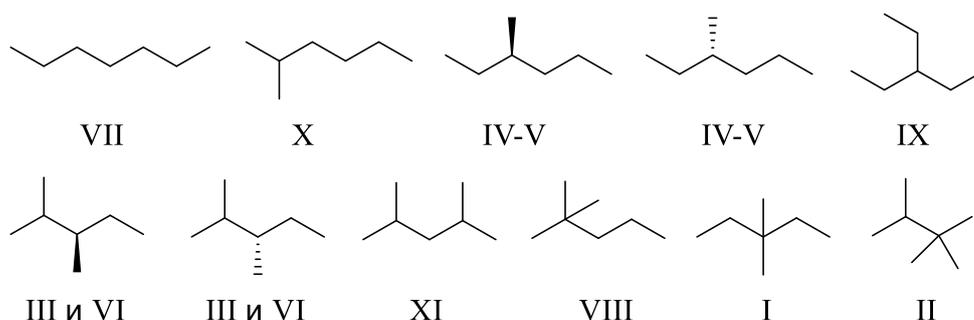
Стоит ожидать, что энтальпия 2,4-диметилпентана будет близка к энтальпии уже отгаданного 2,3-диметилпентана, поскольку эти вещества различаются только положением метильной группы. Близости в энтальпиях стоит ожидать и для 2,2-диметилпентана и 3,3-диметилпентана. Больше всего будут выделяться 2,2,3-триметилбутан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

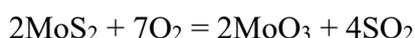
1	Брутто-формула А (без указания на соответствие числа изомеров – 0 б)	1.5 балла
2	Расчёт $\Delta H_{\text{?1}}$, $\Delta H_{\text{?2}}$, $\Delta S_{\text{?1}}$, $\Delta S_{\text{?2}}$ по 0.5 балла (неверный знак – 0 баллов)	2 балла
3	Верные графические зависимости по 1 баллу	2 балла
4	Верные графические зависимости по 1 баллу	2 балла
5	Указание на реакцию - 1 балл (без объяснения 0 б) Величина K – 1 балл	2 балла
6	Структурные формулы изомеров I–XI по 0.5 балла	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:

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

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



Произведём расчёт состава **B**:

$$v(\text{MoO}_3) = \frac{10}{160} \cdot 0,85 = 0,053 \text{ моль}$$

$$v(\mathbf{B}) = \frac{8,718}{0,6M(\mathbf{B})} = \frac{14,53}{M(\mathbf{B})} = 0,053k$$

При $k=0,5$ получаем $M(\mathbf{B}) = \frac{274,15}{k} = 548,3 \text{ г/моль}$. 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 E = N₂O₄** с диоксидом азота из-за увеличения концентрации бурого газа NO₂ в смеси. Т.е. вещества **F – H** скорее всего содержат азот, тогда «дымящая жидкость» **G** – это азотная кислота. Вещество **F** – это гидросульфат нитрозония NOHSO₄, 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:



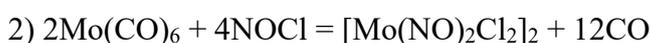
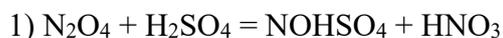
Для образования полимерного продукта необходимо два мостиковых лиганда на формульную единицу, такими лигандами могут быть хлорид-ионы. То, что хлорид ионов 2 также подтверждается мольным соотношением катионов серебра и молибдена в следующей реакции, т.е. **I = [Mo(NO)₂Cl₂]_n**

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 = [Mo(NO)₂(CH₃CN)₄](PF₆)₂**

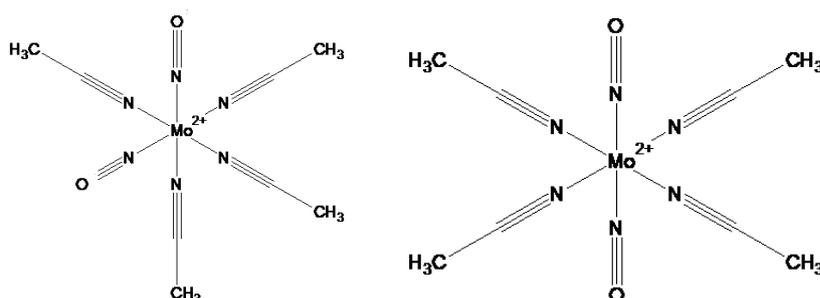
В таблице приведены все вещества, упомянутые в задаче, однако, оцениваются баллами только вещества **A, B, C, E, I, J**

A	B	C	D	E	F
MoO ₃	Mo ₂ Cl ₁₀	Mo(CO) ₆	CO	N ₂ O ₄	NOHSO ₄
G	H	I		J	
NO ₂	NOCl	[Mo(NO) ₂ Cl ₂] _n		[Mo(NO) ₂ (CH ₃ CN) ₄](PF ₆) ₂	

3. Уравнения реакций:



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



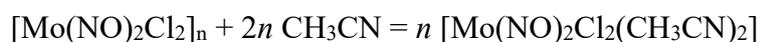
Реализуется цис-изомер комплекса

Молекула NO координируется только через атом азота.

5. MoCl_5 гидролизуются во влажном воздухе до MoOCl_3 и HCl . В воде MoCl_5 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 $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ (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: Сальников О.Г.)

1. Газообразный продукт сжигания органических веществ, который поглощается известковой водой – это CO_2 . Поскольку при сжигании веществ **I–V** образуются только углекислый газ и вода, они могут содержать только два или три элемента: C, H и, возможно, O. Обозначим брутто-формулу этих веществ как $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ и запишем уравнение реакции сгорания в общем виде:



Для определённости примем, что сжиганию было подвергнуто 1.000 г вещества, при этом образовалось 1.000 г воды. Тогда $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.000}{18.015} = 0.05551$ моль, откуда

$$n(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = \frac{0.05551 \cdot 2}{y} = \frac{0.1110}{y} \text{ моль и } M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = \frac{1.000 \cdot y}{0.1110} = 9.009 \cdot y \text{ г/моль.}$$

Далее рассчитаем возможные значения молярных масс и молекулярные формулы, которые могут им соответствовать. При этом необходимо учесть, что (i) y может принимать только чётные значения и (ii) молярная масса не превышает таковую для криптона (83.80 г/моль). Полученные результаты удобно представить в виде таблицы:

y	2	4	6	8
$M(C_xH_yO_z)$, г/моль	18.02	36.04	54.05	72.07
$M(C_xO_z)$, г/моль	16.00	32.00	48.01	64.01
$C_xH_yO_z$	–	–	C_4H_6	C_4H_8O

Вариант C_4H_6 не подходит по температурам кипения: для такого состава они должны быть существенно ниже. Например, имеющий такую молекулярную формулу 1,3-бутадиен при атмосферном давлении и комнатной температуре является газом (для справки: $t_{\text{кип}} = -4.4$ °C). Сложно себе представить, чтобы какие-то изомеры 1,3-бутадиена имели такие температуры кипения, как указано в таблице. Более того, можно заметить, что на последних стадиях синтеза соединений **III** и **IV** используются такие обладающие окислительными свойствами реагенты, как SeO_2 и H_2O_2 . Логично сделать вывод, что они вводят в состав соединений атомы кислорода. Таким образом, соединения **I–V** имеют брутто-формулу C_4H_8O .

2. Нахождение зашифрованных в задаче соединений можно проводить разными путями, ниже описан один из них. Из схемы превращений по характерным условиям стадий $A \rightarrow C \rightarrow D$ несложно понять, что газ **A** – это терминальный алкин. Наиболее показательно здесь использование гидрирования на катализаторе Линдлара (металлическом палладии на твёрдом носителе, отравленном солью свинца(II)) – классического метода селективного восстановления тройных связей $C \equiv C$ в двойные. На терминальное положение тройной связи указывают условия предшествующей стадии $A \rightarrow C$: взаимодействие с амидом натрия, а затем с алкилбромидом. Это соответствует депротонированию обладающего повышенной CN -кислотностью атома углерода на конце тройной связи и алкилированию аниона. С учётом того, что конечные продукты **I–V** содержат только 4 атома углерода, выбор структуры **A** сужается до ацетилена и пропина. При этом вариант ацетилена выглядит более логичным, поскольку на стадии $A \rightarrow C$ используется 1 эквивалент основания $NaNH_2$ – для пропина соотношение реагентов бы не имело значения.

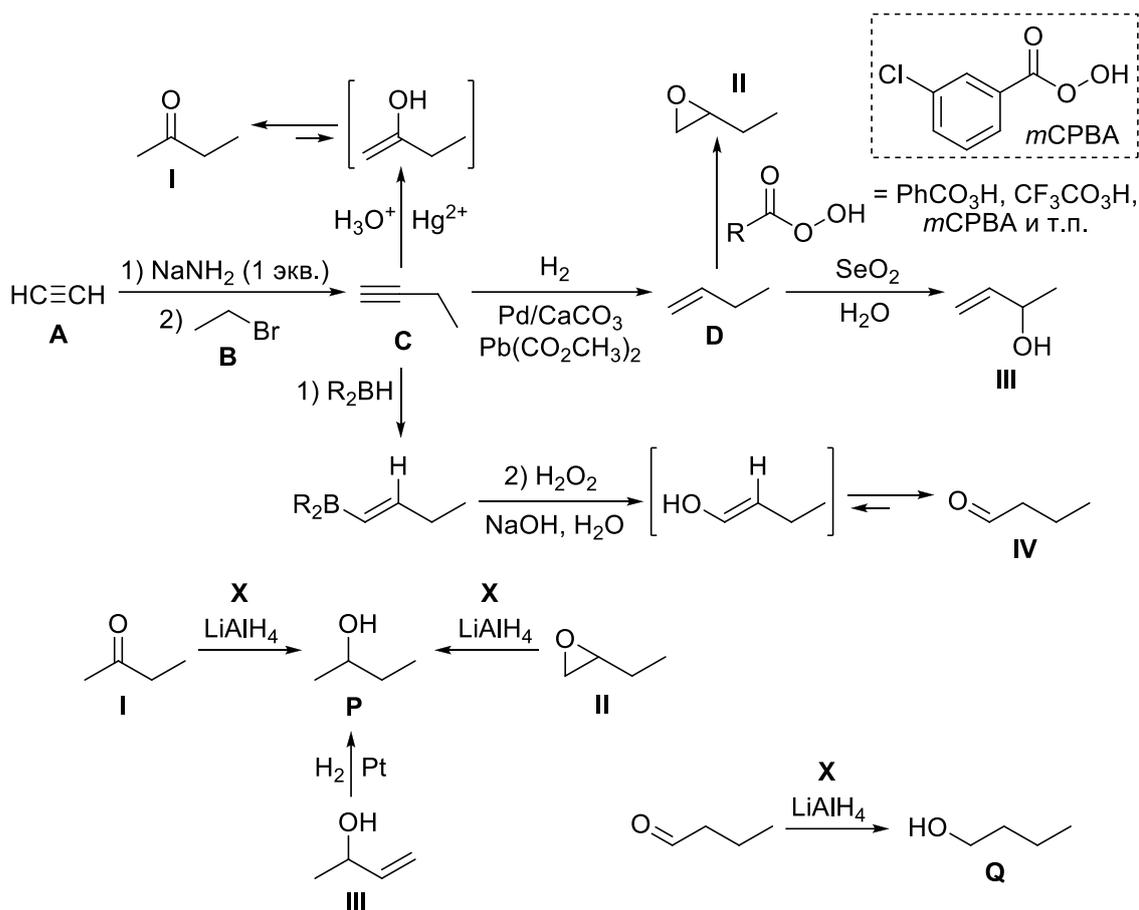
Дополнительным аргументом в пользу ацетилена являются количественные данные для катализатора **Y**. Пусть это бинарное вещество имеет формулу \mathcal{E}_mC_n , тогда $0.159 = \frac{12.011 \cdot n}{12.011 \cdot n + m \cdot M(\mathcal{E})}$, откуда $M(\mathcal{E}) = \frac{63.53 \cdot n}{m}$. Далее можно перебрать различные варианты значений m и n . При этом следует учитывать два соображения. Во-первых, элемент \mathcal{E} наверняка является неким металлом (вариант бинарного соединения углерода с неметаллом выглядит совсем нереалистично – вряд ли такое вещество (тем более полученное в одну стадию из ацетилена или пропина) может выступать эффективным катализатором какого-либо процесса). Во-вторых, скорее всего, число атомов углерода в **Y** совпадает с таковым для газа **A**. Таким образом, мы приходим к тому, что достаточно ограничиться перебором значений $m \leq 4$ и $n \leq 3$. Составим таблицу с соответствующими возможными атомными массами \mathcal{E} :

$n \backslash m$	1	2	3	4
1	63.53 (Cu)	31.77	21.18	15.88
2	127.06 (~I)	63.53 (Cu)	42.35	31.77
3	190.59 (~Os)	95.30 (~Mo)	63.53 (Cu)	47.65 (~Ti)

Из полученных значений разумным с точки зрения характерных степеней окисления является только вариант ацетиленида меди Cu_2C_2 (тем более, что медь подходит по массе с наилучшей точностью). Таким образом, мы подтверждаем предположение, что **A** – ацетилен.

Поскольку целевые продукты **I–V** содержат 4 атома углерода, алкилбромид **B** – это этилбромид. Тогда соединение **C** – 1-бутин. Превращения **C** в **I** и **IV** формально (по изменению брутто-формулы) соответствуют присоединению молекулы воды. Широко известна реакция гидратации алкинов по Кучерову (водным раствором кислоты в присутствии солей ртути(II)), которая приводит к образованию енолов, таутомеризующихся в карбонильные соединения. Логично предположить, что реакцией Кучерова является превращение **C** → **I**, тогда продукт **I** – это бутанон-2 (реакция идёт по правилу Марковникова). Условия реакции **C** → **IV** соответствуют гидратации алкинов против правила Марковникова путём присоединения диалкилборана R_2BH (гидроборирования) с последующим окислением образующегося аддукта пероксидом водорода в конечный продукт **IV** – бутаналь. Об этом можно догадаться, и не зная этой реакции, основываясь только на брутто-формуле **IV** и том факте, что при восстановлении реагентом **X** вещества **I** и **IV** дают изомерные продукты **P** и **Q**. Классический способ восстановления карбонильных соединений – действие алюмогидридом лития LiAlH_4 или борогидридом натрия NaBH_4 , то есть реагентом **X** является одно из этих веществ. Продуктами восстановления будут бутанол-2 (**P**) и бутанол-1 (**Q**).

Вещество **D** – это 1-бутен, продукт селективного восстановления 1-бутина. Превращения **D** в **II** и **III** формально (по изменению брутто-формулы) соответствуют добавлению одного атома кислорода. Хорошо известна реакция эпоксицирования алкенов органическими пероксокарбонными кислотами (по Прилежаеву), которая приводит именно к такому формальному результату. Отсюда логично предположить, что **II** – это 1,2-эпоксибутан. Действительно, при восстановлении алюмогидридом лития 1,2-эпоксибутан даст бутанол-2 (нуклеофильное присоединение гидрид-иона происходит по менее стерически затрудённому атому углерода в соответствии с закономерностями протекания реакций $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения). Отсюда также можно сделать вывод о том, что **X** – это LiAlH_4 , поскольку NaBH_4 – более слабый восстановитель, который, как правило, не будет восстанавливать эпоксиды. Соединение **III** – это бутен-3-ол-2. На это указывают следующие факты: брутто-формула $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, более высокая (из-за водородных связей) температура кипения по сравнению с другими изомерами, отсутствие реакции с LiAlH_4 и превращение в бутанол-2 в результате гидрирования на платине. Так что знание способа введения гидроксильной группы в аллильное положение действием диоксида селена (реакция Райли) здесь не требуется.



Теперь перейдём к расшифровке вещества **V**. Для начала можно заметить, что соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ имеет одну степень ненасыщенности, то есть либо связь $\text{C}=\text{C}$, либо связь $\text{C}=\text{O}$, либо один цикл. С учётом того, что **V** не реагирует ни с LiAlH_4 , ни с водородом на платине, оно не содержит кратных связей. Значит, остаётся только вариант цикла, который при этом точно не должен быть трёхчленным (производные циклопропана и эпоксины подвергаются гидрированию; эпоксины также восстанавливаются и LiAlH_4). Вариант четырёхчленного цикла также выглядит довольно сомнительно, так как такие циклы тоже способны гидрироваться (хоть и в более жёстких условиях, чем трёхчленные). В результате мы приходим к единственному варианту: соединение **V** – это тетрагидрофуран.

Однако можно придти к этому результату и иным путём, на основе схемы синтеза **V**. Если вещества **A** и **E** реагируют в соотношении 1 : 1, то **E** должно содержать два атома углерода, если в соотношении 1 : 2 – то только один. С учётом того, что **E** содержит кислород, логично предположить, что **E** – это карбонильное соединение, альдегид или формальдегид, соответственно (реакция нуклеофильного присоединения ацетиленид-ионов к карбонильным группам известна и носит имя русского химика А.Е. Фаворского). Использование именно избытка **E** указывает на формальдегид. Более того, реакция с альдегидом даст бутин-3-ол-2, который далее при гидрировании превратится в бутанол-2, который, в свою очередь, не сможет дать соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ при действии серной кислоты. Реакция ацетилена с избытком формальдегида **E** в присутствии катализатора – ацетиленида меди **Y** – даёт бутин-2-диол-1,4 **F**.

