

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

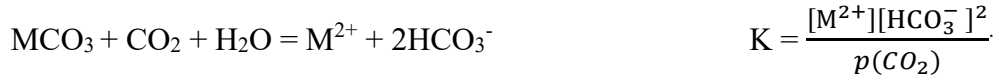
2024–2025

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) | $MCO_3 \Leftrightarrow M^{2+} + CO_3^{2-}$ | ПР |
| 2) | $CO_2 + H_2O \Leftrightarrow CO_2 \cdot aq$ | K_a |
| 3) | $CO_2 \cdot aq + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \cdot aq$ | K_6 |
| 4) | $H_2CO_3 \cdot aq \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ | K_B |
| 5) | $HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ | K_T |

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

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

Рассчитаем константы равновесия реакций растворения карбоната каждого металла:

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

$$K_{MnCO_3} = 5,05 \times 10^{-10} \cdot 5,4 \times 10^3 = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{FeCO_3} = 2,11 \times 10^{-11} \cdot 5,4 \times 10^3 = 1,1 \times 10^{-7}$$

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

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

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

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

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

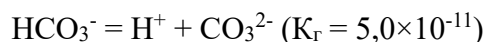
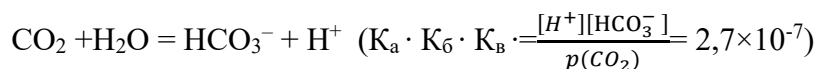
а) Для расчета объёма воды, необходимого для растворения 2,858 моль карбоната кальция нет необходимости учитывать все равновесия в растворе так можно принять, что концентрация гидрокарбонат-ионов в растворе в 2 раза больше, чем концентрация катионов кальция: $[HCO_3^-] = 2 \cdot [Ca^{2+}]$. Подставив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

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

Согласно условию $p(CO_2) = 1$, 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.

б) Для растворения гидрокарбоната кальция в присутствии карбонатов марганца и железа необходимо учесть, что концентрация гидрокарбонат-аниона будет определяться общей концентрацией катионов металлов в растворе, т.е.

$$[\text{HCO}_3^-] = 2([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])$$

При этом реализуются все три равновесия:

$$K_{\text{CaCO}_3} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])^2}{1} = 2,6 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{MnCO}_3} = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])^2}{1} = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{\text{FeCO}_3} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])^2}{1} = 1,1 \times 10^{-7}$$

$$\frac{K_{\text{CaCO}_3}}{K_{\text{MnCO}_3}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])^2}{[\text{Mn}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])^2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{2,6 \times 10^{-5}}{2,7 \times 10^{-6}}$$

откуда $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 9,63$, аналогично $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 4,07 \times 10^{-2}$, тогда

$$K_{\text{MnCO}_3} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + 9,63[\text{Mn}^{2+}] + 4,07 \times 10^{-2}[\text{Mn}^{2+}])^2 = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Mn}^{2+}]^3 \cdot 4 \cdot (1 + 9,63 + 4,07 \times 10^{-2})^2 = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \sqrt[3]{2,7 \times 10^{-6} / (4 \cdot (1 + 9,63 + 4,07 \times 10^{-2})^2)} = 1,81 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 9,63 = 1,74 \times 10^{-2}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 4,07 \times 10^{-2} = 7,37 \times 10^{-5}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2(1,81 \times 10^{-3} + 1,74 \times 10^{-2} + 7,37 \times 10^{-5}) \approx 0,0386$$

Для растворения всего карбоната кальция в присутствии карбонатов марганца и железа потребуется:

$$V = \frac{2,858}{1,74 \times 10^{-2}} = 164 \text{ л}$$

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

Снова примем концентрацию гидрокарбонат ионов равной удвоенной суммарной концентрации катионов.

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

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

Так как карбонат железа растворяется частично примем концентрацию катионов железа(II) в растворе за x моль/л, тогда

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

Составим систему уравнений:

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

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

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

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

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

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

Таким образом, в раствор перейдет:

$$v_{\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2} = 7,13 \cdot 10^{-4} \times 164 = 0,117 \text{ моль.}$$

Доля карбоната железа, перешедшего в раствор, составит:

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

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 катионов 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 $v(\text{Mn}^{2+})_{\text{остаточное}} = 1,80 \cdot 10^{-3} \times 164 \approx 0,295$ моль,

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

В осадок перейдет:

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

$$\nu(\text{FeCO}_3)_{\text{конечн.}} = \nu(\text{FeHCO}_3) - \nu(\text{Fe}^{2+})_{\text{остаточное}} = 0,117 - 0,012 = 0,105 \text{ моль.}$$

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

Состав осадка:

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

$$m(\text{FeCO}_3) = 0,105 \times 115,853 = 12,2 \text{ г.}$$

Система оценивания:

| | | |
|-------------------------|--|-----------------|
| 1 | Расчет констант равновесия растворения карбонатов кальция, марганца и железа по 1 баллу | 3 балла |
| 2 | Расчет количества воды, необходимого для растворения карбоната кальция без учёта других гидрокарбонатов – 2 балла С учётом всех гидрокарбонатов -4 балла | 6 балла |
| 3 | Расчет давления CO ₂ , необходимого для растворения всех карбонатов – 2 балла Расчет массы осадков карбоната железа и марганца по 1 баллу Доля карбоната железа, перешедшего в раствор – 1балл Доля карбоната марганца, выпавшего в осадок – 1балл | 6 баллов |
| ИТОГО: 15 баллов | | |

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

По условию задачи А – 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 А – это PCl₅, что соответствует описанию приведенному в условии:

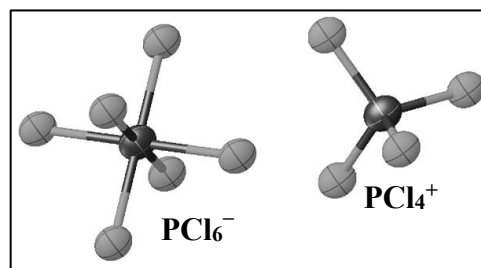
«А содержит в кристаллической структуре октаэдрические анионы и тетраэдрические катионы»).

Найдем В, учитывая, что данное соединение образовано (в том числе) за счет сольватационных

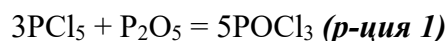
взаимодействий (то есть взаимодействий растворенного вещества с растворителем, в нашем случае – CCl₄). Исходя из предположения, что углерод – самый легкий элемент в В, находим

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

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:



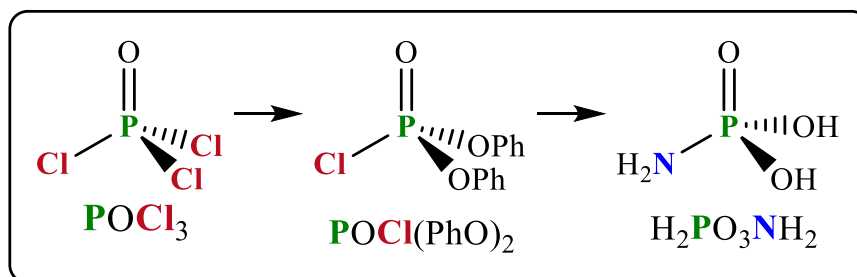
После чего оставшийся хлор снова вводят в реакцию замещения, но уже с аммиаком, при этом происходит отщепление HCl , которая поглощается реагентом:



Далее проводят процедуру омыления, а именно протекает следующая реакция:



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



Проверим ответ, используя данные задачи:

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

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

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

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

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

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

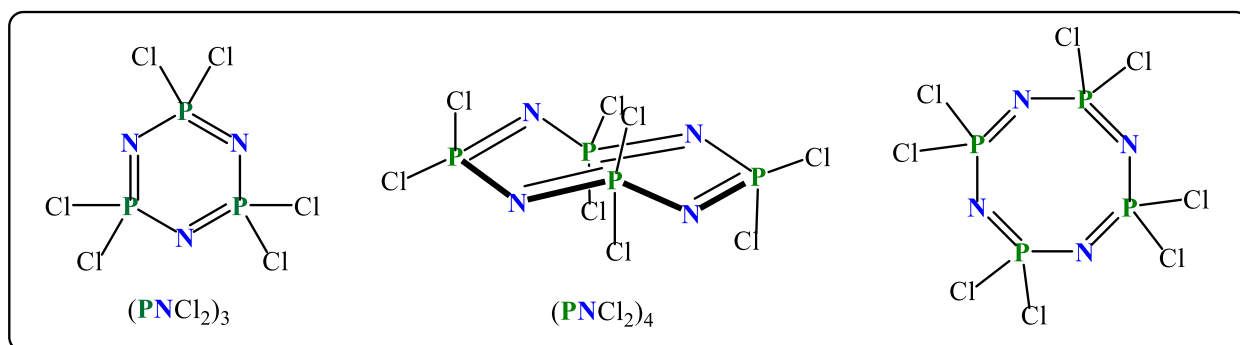
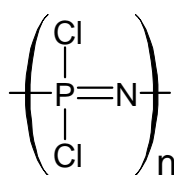
Найдем молярную массу **G** в расчете на 1 атом хлора:

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

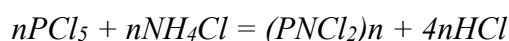
т.е. на другие элементы приходится только 22,49 г/моль, что мало, особенно для ожидаемой связи N-P.

При 2-х атомах хлора на формульную единицу $M(\mathbf{G}) = 115,86$ г/моль, а на оставшиеся элементы приходится 44,96 г/моль, что отвечает составу (PNCl_2) . 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 **F** – тример, т.е. его состав выражается формулой $(\text{PNCl}_2)_3$ или $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$.

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



В ходе взаимодействия пентахлорида фосфора и хлорида аммония в тетрахлорэтане при высоких температурах образуется **смесь продуктов** разной степени полимеризации $(\text{PNCl}_2)_n$, $n = 3, 4, 5, 6, 7$ – фосфорнитрилхлоридов:



Для выделения конкретного соединения требуются дополнительные процедуры очистки (например, перегонка и/или перекристаллизация) Разделение различных олигомеров может быть выполнено также путем использования следующих свойств [3]:

- 1) в холодном бензоле высшие олигомеры растворимы **гораздо лучше**, чем тример и тетрамер;
- 2) в безводной ледяной уксусной кислоте низшие гомологи растворяются **лучше**, чем высшие;
- 3) при перегонке с водяным паром отгоняется 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. $\text{K}_2\text{PO}_3\text{NH}_2 + 2\text{HClO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2 + 2\text{KClO}_4\downarrow$
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 $(\text{PNCl}_2)_n + 4n \text{H}_2\text{O} = n \text{H}_3\text{PO}_4 + n \text{HCl} + n \text{NH}_4\text{Cl}$ (для любого $n > 3$)

Система оценивания:

| | | |
|----|---|------------------|
| 1. | Соединения A-F по 1 баллу <i>Ответ без обоснования оценивается в 0 баллов</i> | 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 $(\text{PNCl}_2)_n$, если верно изображена структурная формула. <i>Ответ без обоснования оценивается в 0 баллов</i> | 3 балла |
| | ИТОГО: | 15 баллов |

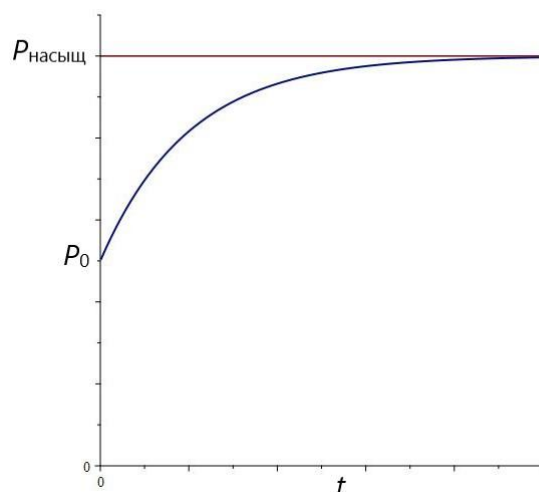
Литература

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: $\text{HPO}_2(\text{NH}_2)_2$ 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.

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

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

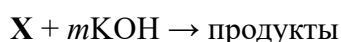
X – пентан C_5H_{12} .

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 штрафует, 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_4 , 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



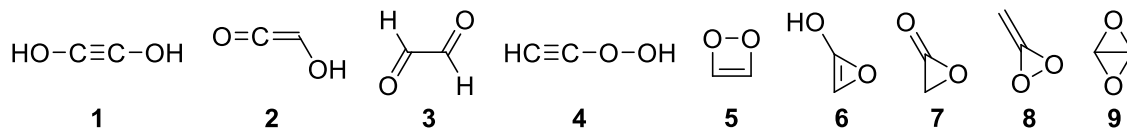
и установим молярную массу X в зависимости от m :

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

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 – CH₃OCOONH или HOCH₂COOH. Первый вариант – метилкарбонат – 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.

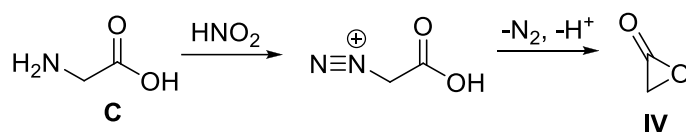
При нагревании α-гидроксикислоты образуют циклические димеры. Тогда

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 $C_2H_2O_2$. 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 $C_2H_2O_2$. 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**)

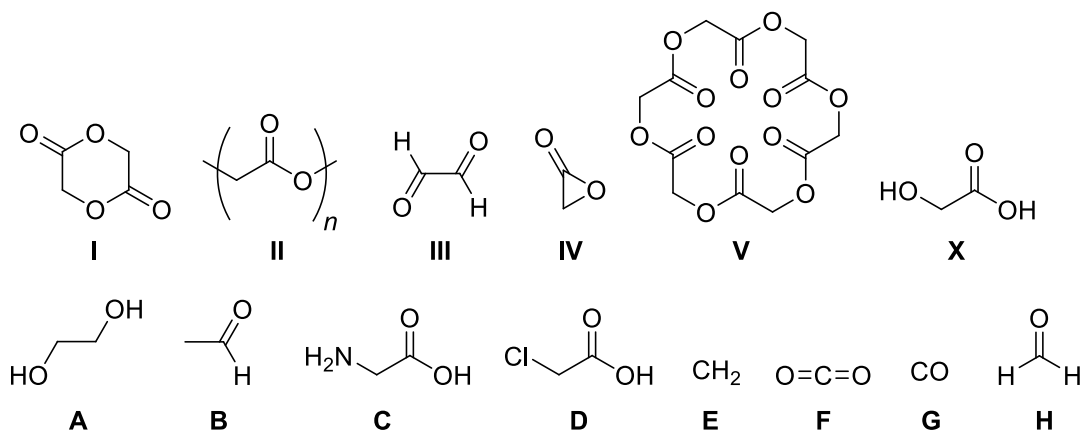


или внутримолекулярным нуклеофильным замещением в α -хлоруксусной кислоте (**D**).

Проведя «ретросинтез» **IV** по реакции присоединения, можно установить, что **IV** образуется при соединении фрагментов $[O]$ и $[H_2C=C=O]$, $[CO]$ и $[H_2C=O]$ или $[CH_2]$ и $[O=C=O]$. Паре «реакционноспособная частица»/«доступный газ» соответствует пара карбен – CO_2 . Тогда **E** – CH_2 , **F** – CO_2 . Газ **G** – это CO , продукт крупнотоннажного синтеза **H** – это H_2CO . Пара атомарный кислород/кетен не подходит ни под первое, ни под второе условие.

Из описания следует, что **V** – циклический олигомер гликолевой кислоты, имеющий формулу $(C_2H_2O_2)_n$. 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 $Na^+ \cdot (C_2H_2O_2)_n$, то **V** представляет собой гексамер.

Структурные формулы всех зашифрованных соединений:



Литература:

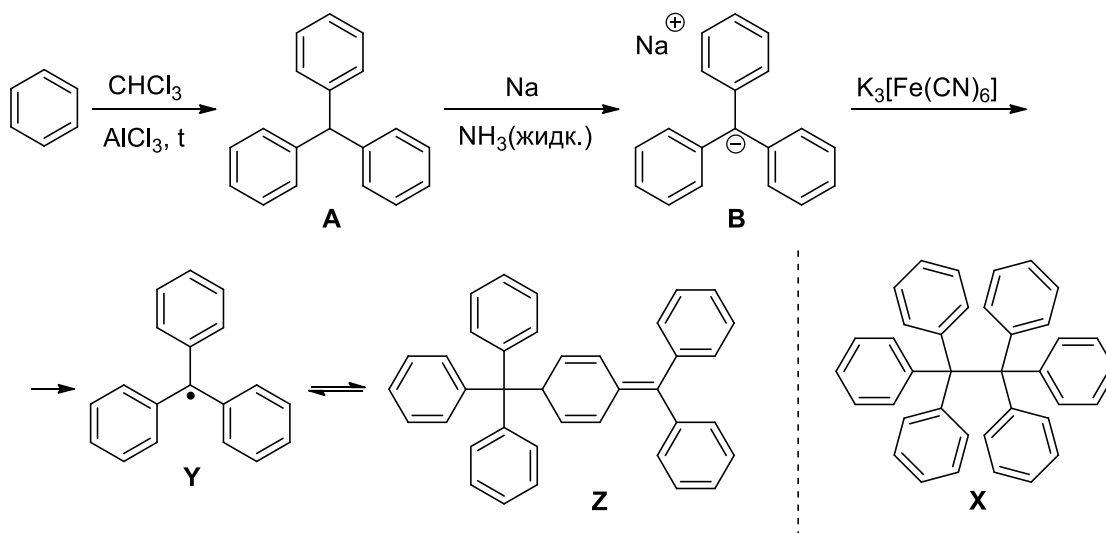
- 1) D. Schröder, N. Goldberg, W. Zummack, H. Schwarz, J. C. Poutsma, R. R. Squires, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, 165/166, 71–82.
 2) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, H. Yin, *Dalton Trans.*, **2007**, 4811–4821.

Система оценивания:

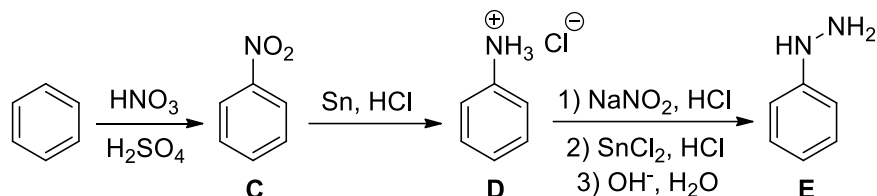
| | | |
|----|--|------------------|
| 1. | Молярная масса X – 1 балл Структуры X, I–V, A–D, H – по 1 баллу Молекулярные формулы E–G – по 1 баллу | 15 баллов |
| | ИТОГО: | 15 баллов |

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

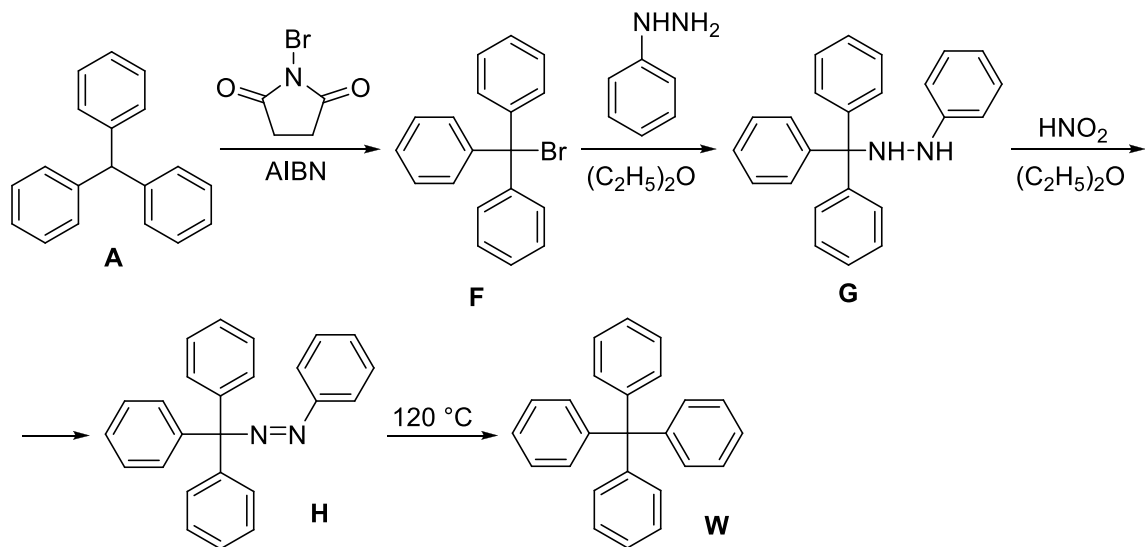
1. При взаимодействии хлороформа с бензолом по Фриделю-Крафтсу образуется трифенилметан **A**. На стадии превращения **A** в **B** происходит депротонирование третичного атома углерода под действием натрия в жидком аммиаке, поскольку три фенильных заместителя стабилизируют образующийся анион. При окислении **B** образуется трифенилметильный (трительный) 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**.

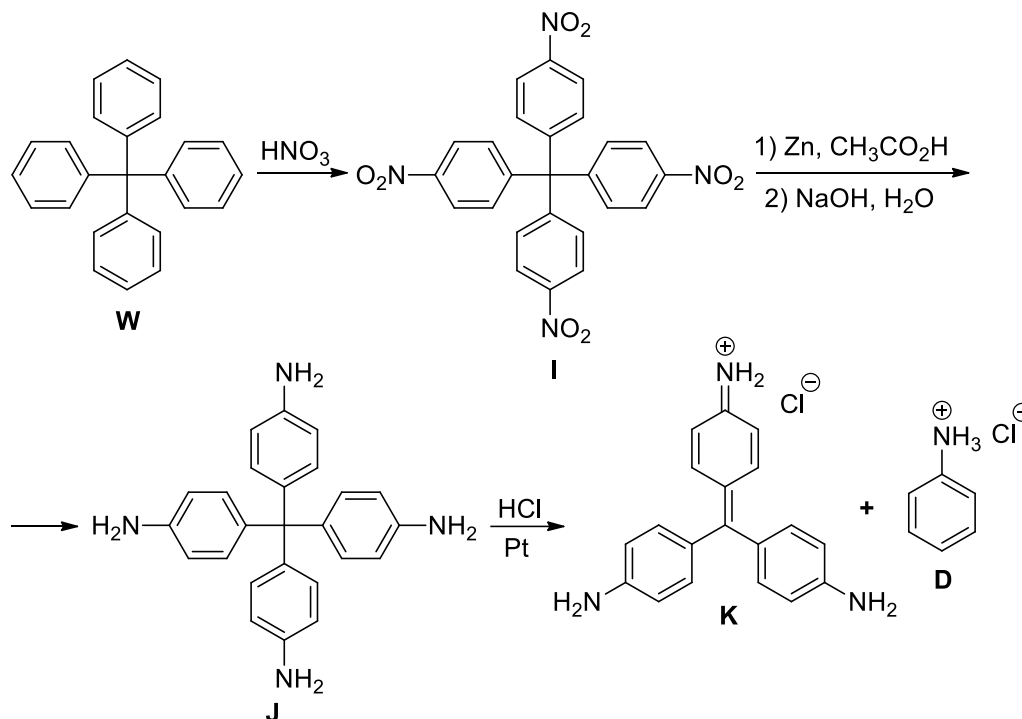


В результате радикального бромирования трифенилметана *N*-бромсукцинимидом в присутствии инициатора радикальных реакций азобисизобутиронитрила (AIBN) образуется бромтрифенилметан **F**. На следующей стадии фенилгидразин замещает бром с образованием соединения **G**. Так как **W** является углеводородом, 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 N–N до двойной связи N=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 $M(K) = 35.45/0.1095 = 323.74$ 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 $C_{19}H_{18}$ (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 Если в качестве D приведена структура анилина – 0.5 балла | 7 баллов |
| 3. | Структурные формулы I–K – по 1 баллу | 3 балла |
| ИТОГО: | | 15 баллов |