

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

2020–2021

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Птицын А.Д.)

1. Для определения молярных концентраций достаточно поделить количество вещества на объём раствора:

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V, \text{ л}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V, \text{ л}}$$
$$\frac{53.451 / 286.138}{0.1} = 1.868 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Аналогично

$$c(\text{MgCl}_2) = \frac{39.873 / 203.301}{0.1} = 1.961 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

2. При разложении **X** выделяются CO_2 и H_2O . Определим их количества:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 (\text{Па}) \cdot 97.4 (\text{мл})}{8.314 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right) \cdot 293 (\text{К})} : 1000 \approx 4 \text{ ммоль}$$

Для расчета в системе СИ *мл* необходимо перевести в м^3 , т.е. разделить на 10^6 , тогда ответ будет в *моль*.

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.090}{18.015} \cdot 1000 \approx 5 \text{ ммоль}$$

Если предположить, что в осадок выпал карбонат магния, то твердый остаток прокаливания – это оксид магния, вычислим его массу:

$$m(\text{MgO}) = 0.468 - 0.090 - 4 \cdot 10^{-3} \cdot 44.009 = 0.202 \text{ г}$$

$$\nu(\text{MgO}) = \frac{0.202}{40.304} \cdot 1000 \approx 5 \text{ ммоль}$$

$$\nu(\text{MgO}) : \nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{H}_2\text{O}) = 5 : 4 : 5$$

X – это основной карбонат магния состава $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Повторим те же вычисления для **Y**:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 (\text{Па}) \cdot 64.3 (\text{мл})}{8.314 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right) \cdot 293 (\text{К})} : 1000 \approx 2.64 \text{ ммоль}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.143}{18.015} \cdot 1000 \approx 7.94 \text{ ммоль}$$

$$m(\text{MgO}) = 0.365 - 0.143 - 2.64 \cdot 10^{-3} \cdot 44.009 = 0.106 \text{ г}$$

$$\nu(\text{MgO}) = \frac{0.106}{40.304} \cdot 1000 \approx 2.63 \text{ ммоль}$$

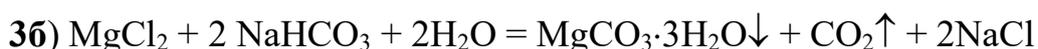
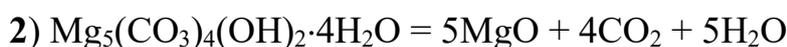
$$\nu(\text{MgO}) : \nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{H}_2\text{O}) = 2.63 : 2.64 : 7.94 \approx 1 : 1 : 3$$

Y - это карбонат магния состава $\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

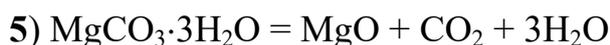
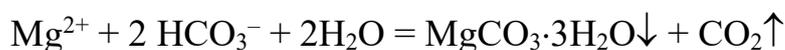
3. Уравнения реакций:



В сокращенной ионной форме уравнения реакции записываются одинаково:



В сокращенной ионной форме уравнения реакции записываются одинаково:



4. Для определения массовых долей вычислим массы исходных растворов:

$$m(p\text{-ра } \text{Na}_2\text{CO}_3) = V \cdot \rho = 118.7 \text{ г} \quad m(p\text{-ра } \text{MgCl}_2) = 114.1 \text{ г}$$

Согласно расчетам в п. 1 в недостатке находится карбонат натрия.

Из уравнения *p-ции* 1 видно, что $\nu(\text{X}) = \frac{1}{6} \cdot \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 31.13 \text{ ммоль}$

$$m(\text{X}) = 31.13 \cdot 10^{-3} \cdot 467.631 \approx 14.6 \text{ г}$$

Таким образом, масса раствора:

$$m(p\text{-ра}) = 118.7 + 114.1 - 14.6 \approx 218.2 \text{ г}$$

При нагревании раствора гидрокарбонат-ион разлагается, при этом раствор насыщается углекислым газом, благодаря чему подавляется гидролиз катиона магния и выделяется средний карбонат магния. Количество осадка Y

определяется гидрокарбонат-ионом в растворе:

$$\nu(\text{HCO}_3^-) = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{3} = \frac{0.1868}{3} = 0.0623 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{CO}_2) = \frac{\nu(\text{HCO}_3^-)}{2} = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{6} = 0.0311 \text{ моль}$$

$$m(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0.0311 \cdot 138.358 \approx 4.30 \text{ г}$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.0311 \cdot 44.009 = 1.37 \text{ г}$$

Масса раствора после кипячения:

$$m(\text{р-ра}) = 218.2 - 4.30 - 1.37 \approx 212.5 \text{ г}$$

При определении массовых долей веществ в растворе необходимо понимать, что соли в растворе полностью диссоциируют.

Рассмотрим два варианта.

В соответствии с уравнениями 1а и 3а:

В-во в растворе над X	Кол-во в-ва, моль		m, г	ω, %
	Было	Стало		
MgCl ₂	0.1961	0.0093	0.885	0.41
Na ₂ CO ₃	0.1868	0		
NaCl	0	0.3736	21.834	10.01
Mg(HCO ₃) ₂	0	0.0311	4.551	2.09

В-во в растворе над Y	Кол-во в-ва, моль		m, г	ω, %
	Было	Стало		
MgCl ₂	0.0093	0.0093	0.885	0.42
NaCl	0.3736	0.3736	21.834	10.27
Mg(HCO ₃) ₂	0.0311	0	0	

В растворе над осадком гидрокарбоната магния присутствуют MgCl₂, NaCl и Mg(HCO₃)₂, их массовые доли равны 0.41%, 10.1% и 2.09%, соответственно.

В растворе после нагревания и выделения осадка карбоната магния присутствуют только MgCl₂, NaCl, из-за уменьшения массы раствора их массовые доли увеличились 0.42% и 10.27%, соответственно.

В соответствии с уравнениями 1б и 3б:

В-во в растворе над X	Кол-во в-ва, МОЛЬ		m, г	ω, %
	Было	Стало		
MgCl ₂	0.1961	0.0404	3.846	1.76
Na ₂ CO ₃	0.1868	0		
NaCl	0	0.3113	18.193	8.34
NaHCO ₃	0	0.0623	5.234	2.40

В-во в растворе над Y	Кол-во в-ва, МОЛЬ		m, г	ω, %
	Было	Стало		
MgCl ₂	0.0404	0.0093	0.885	0.42
NaCl	0.3113	0.3736	21.834	10.27
NaHCO ₃	0.0623	0	0	

В растворе над осадком гидрокарбоната магния присутствуют MgCl₂, NaCl и NaHCO₃, их массовые доли равны 1.76%, 8.34% и 2.40%, соответственно.

В растворе после нагревания и выделения осадка карбоната магния присутствуют только MgCl₂, NaCl, их массовые доли 0.42% и 10.27%, соответственно.

5. Как видно в сокращенной ионной форме реакции 1 взаимодействие между карбонатом натрия и катионами магния протекает в соотношении 6 : 5, в опыте Пятачка в растворе после выделения осадка остались катионы магния, при кипячении гидрокарбонат-ионы разлагаются:



и из-за повышения концентрации карбонат-ионов образуется осадок карбоната магния.

В опыте Винни-Пуха, судя по наблюдениям, магний полностью перешел в осадок, об этом говорит большая масса осадка, чем у Пятачка и отсутствие осадка после нагревания фильтрата. Т.е. в опыте Винни-Пуха в избытке был не хлорид магния, а карбонат.

Следует отметить, что магний образует также гидрокарбонат Mg(CO₃)(OH)₂·3H₂O, который представляет собой продукт более глубокого гидролиза катионов магния и при большом избытке карбоната натрия следует ожидать его образование наряду с Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O.

Система оценивания:

1.	Расчет молярных концентраций по 1 баллу	2 балла
2.	Расчет состава X и Y по 2 балла	4 баллов
3.	Уравнения реакций 1 - 5 по 1 баллу <i>оба варианта (а и б) оцениваются полным баллом</i> Сокращенные ионные уравнения по 1.5 балла	8 баллов
4.	Расчет концентраций в растворе по 2 балла	4 балла
5.	Указание на избыток карбоната натрия	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-2 (автор: Седов И.А.)

1. Рассчитаем отношения масс веществ C, H, A, F, S и \bar{S} . Воспользовавшись тем, что в реакциях 5 и 6 присутствуют вещества $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ и $C\bar{S}H_2$, а стехиометрические коэффициенты перед ними одинаковые, массу $C\bar{S}H_2$ в реакции 5 можно рассчитать из пропорции:

$$m(C\bar{S}H_2) = \frac{4.645}{2.583} 1.063 = 1.912 \text{ г,}$$

масса H, участвующего в реакции 5:

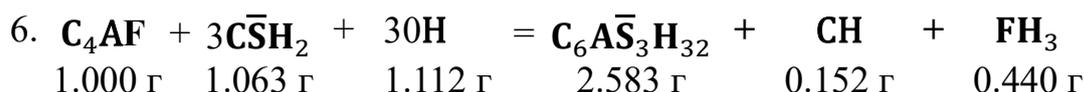
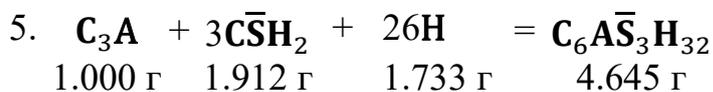
$$m(26H) = 4.645 - 1.000 - 1.912 = 1.733 \text{ г.}$$

Масса H, участвующего в реакции 6:

$$m(30H) = \frac{30}{26} \frac{2.583}{4.645} 1.733 = 1.112 \text{ г,}$$

масса CH, участвующего в реакции 6:

$$m(CH) = (1 + 1.063 + 1.112) - (2.583 + 0.440) = 0.152 \text{ г.}$$



Используя рассчитанные массы можно найти отношения молярных масс веществ, например:

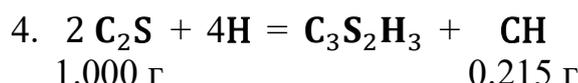
$$\frac{M(C) + M(H)}{30 M(H)} = \frac{m(CH)}{m(30H)} = \frac{0.152}{1.112} \Rightarrow M(C) = 3.10 M(H)$$

$$\frac{M(\text{F}) + 3 M(\text{H})}{30 M(\text{H})} = \frac{m(\text{FH}_3)}{m(30\text{H})} = \frac{0.440}{1.112} \Rightarrow M(\text{F}) = 8.87 M(\text{H})$$

$$\frac{3 M(\text{C}) + M(\text{A})}{26 M(\text{H})} = \frac{m(\text{C}_3\text{A})}{m(26\text{H})} = \frac{1.000}{1.733} \Rightarrow M(\text{A}) = 5.70 M(\text{H})$$

$$\frac{M(\text{C}) + 3 M(\bar{\text{S}}) + 6M(\text{H})}{30 M(\text{H})} = \frac{m(3\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2)}{m(30\text{H})} = \frac{1.063}{1.112} \Rightarrow M(\bar{\text{S}}) = 4.46 M(\text{H})$$

Аналогично для реакции



$$\frac{2(2 M(\text{C}) + M(\text{S}))}{M(\text{C}) + M(\text{H})} = \frac{4 \cdot 3.10 M(\text{H}) + 2 M(\text{S})}{3.10 M(\text{H}) + M(\text{H})} = \frac{m(\text{C}_2\text{S})}{m(\text{CH})} = \frac{1.000}{0.215} \Rightarrow$$

$$M(\text{S}) = 3.335 M(\text{H})$$

Возможность других веществ соединяться аж с 32 молекулами **H** и низкая молярная масса (остальные вещества в несколько раз превосходят) заставляет в первую очередь проверить гипотезу о том, что **H** – вода, а общий элемент всех веществ – кислород. Тогда молярные массы **C**, **F**, **A**, **S** и **S̄** с округлением до целых равны 56, 160, 103, 60, 80 г/моль, соответственно. Вычитая из полученных значений массу 1-го, 2-х и 3-х атомов кислорода на формульную единицу получим:

	M, г/моль	– O	– 2 O	– 3 O	Оксид
C	56	40(Ca)	24	8	CaO
F	160	144	128	112 (2Fe)	Fe ₂ O ₃
A	103	87	71	55 (2Al)	Al ₂ O ₃
S	60	44	28(Si)	12	SiO ₂
S̄	80	64	48	32(S)	SO ₃

Тогда для формулы приведенные в условии можно записать в более привычном виде:

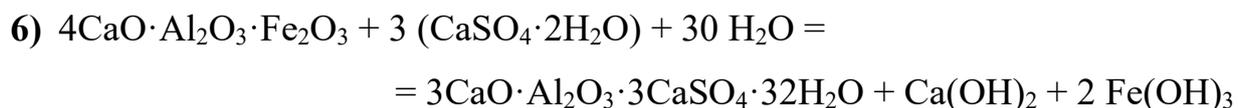
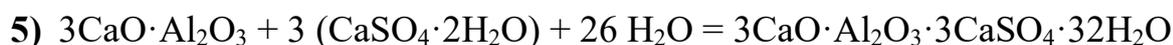
CS	C₂S	C₃S₂H₃	C₃A	FH₃	CH
CaO·SiO ₂	2CaO·SiO ₂	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	3CaO·Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ·3H ₂ O	CaO·H ₂ O
CaSiO ₃	Ca ₂ SiO ₄	Ca ₃ Si ₂ O ₇ ·3H ₂ O	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca(OH) ₂

$\bar{S}H$	$\bar{C}SH_2$	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	C_4AF
$SO_3 \cdot H_2O$	$CaO \cdot 3SO_3 \cdot 2H_2O$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
H_2SO_4	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$	$Ca_6Al_2Fe_2O_{12}$

2. В привычной записи уравнения реакций **1 – 3** выглядят следующим образом:



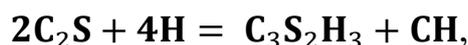
Реакции **4 – 6**, протекающие при затвердевании строительных смесей, в привычной форме записи выглядят очень громоздко, потому специалисты и используют сокращения:



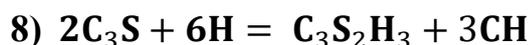
3. Очевидно, что C_3AH_6 – это единственный продукт реакции **7**:



Реакция **8** представляет собой взаимодействие с водой обогащенного кальцием силиката. В условии задачи есть аналогичная реакция:



отсюда уравнение:

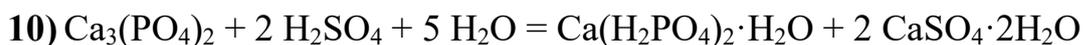


При взаимодействии с водой смешанного оксида алюминия, кальция и железа образуется смесь гидроксидов, при этом щелочной гидроксид кальция вступит в реакцию с амфотерным гидроксидом алюминия. Продукт этого взаимодействия C_3AH_6 известен нам из первой реакции.



4. Обратим внимание, что символы представляют собой первую букву элемента, образующего оксид $S = SiO_2$, а в случае SO_3 используется символ \bar{S} .

P – это ангидрид трехосновной кислоты, оксид фосфора, тогда уравнение **10** можно записать в следующем виде:



Продукт приведенной реакции – это смесь 2-х веществ гипса и дигидрофосфата кальция, эта смесь используется в качестве удобрения и называется «*двойной суперфосфат*».

5. Правильный ответ – химия **цемента** (засчитываются также ответы химия бетона, химия стройматериалов, химия вяжущих веществ и др. по смыслу).

Система оценивания:

1.	Подтвержденные расчетами формулы оксидов С, Н, А, F, S и \bar{S} по 2 балла	12 баллов
2.	Уравнения реакций 1 – 3 по 1 баллу	3 балла
3.	Уравнения реакций 7 – 9 по 1 баллу	3 балла
4.	Уравнение реакции 10 – 1 балл Название – 0.5 балла	1.5 балла
5.	Верный ответ	0.5 балла
ИТОГО:		20 баллов

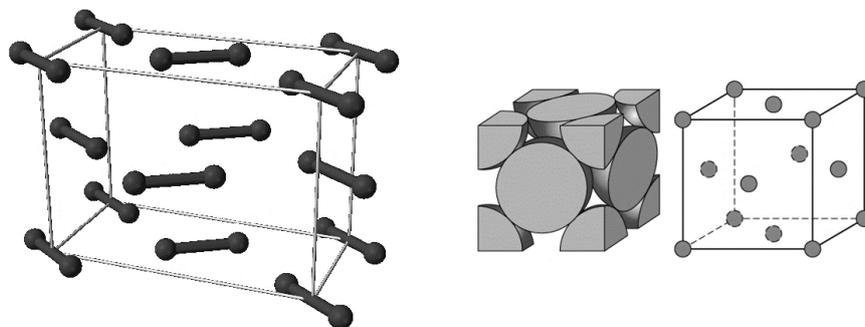
Решение задачи 10-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. По описанию первого случая получения простого вещества **X** можно сделать вывод, что это галоген – бром или иод. Бром был получен Баларом (1826) при пропускании хлора через растворы бромидов, а иод был ранее получен Куртуа (1811) именно путём реакции рассола золы водорослей с горячей серной кислотой. Однако попробуем определить **X** именно по его свойствам.

Пары обоих веществ интенсивно окрашены, так что по этому признаку вещества различить нельзя. Однозначно сделать вывод о иоде можно по тому, что соль KXO_3 (получающаяся при растворении X_2 в щёлочи) не будет окисляться хлором до XO_4^- в предположении, что **X** – это бром (перброматы синтезируются значительно труднее, чем периодаты, и пропускания хлора недостаточно для окисления). Дополнительную уверенность придаёт тот факт, что кислота Сн , судя по описанию, содержащая **X** в высшей степени окисления, не является сильной одноосновной – это характерно лишь для иодной кислоты H_5IO_6 , в то время как хлорная и бромная таковыми являются.

Для полной уверенности произведём расчёт молярной массы **X**

с использованием данных о кристаллической решётке простого вещества. На первый взгляд решётка выглядит достаточно сложно, однако расчёт можно упростить, если рассматривать решётку не «поатомно», а по димерам, выделенным на приведённом в условии рисунке, что позволит рассматривать её как аналог гранецентрированной решётки.



Тогда мы имеем 8 димеров, принадлежащих к ячейке на $1/8$ (расположены в вершинах) и 6 димеров, принадлежащих к ячейке на $1/2$ (расположены на гранях). Значит, имеем 4 формульных единицы (димера), принадлежащих к одной элементарной ячейке. Если строго произвести расчёт «поатомно», получим, что на одну элементарную ячейку приходится 8 атомов. Вне зависимости от способа расчета число формульных единиц на одну элементарную ячейку $Z = 4$.

Произведём расчёт молярной массы:

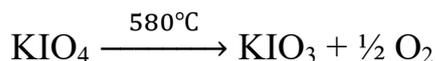
$$M = \rho V_M = \rho N_A \frac{abc}{Z} =$$

$$= 4.95 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot \frac{7.27 \cdot 4.79 \cdot 9.79 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3}{4} \approx 254 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Так как такая масса приходится на 2 атома, то для нахождения массы элемента разделим молярную массу простого вещества пополам. Получившаяся масса в 127 г/моль отвечает **йоду**, что окончательно подтверждает первоначальную гипотезу.

2. Тогда при растворении йода в щёлочи образуются иодид калия **A** и иодат калия **B**. Пропускание хлора через раствор иодата калия приводит к выпадению малорастворимого метапериодата калия **C**.

При нагревании периодата калия он разлагается до иодата:

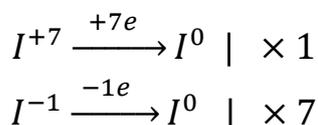


Потеря массы связана с кислородом, таким образом,

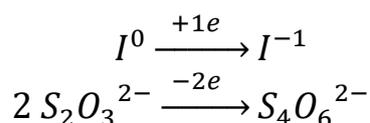
$$M(\text{C}) = \frac{15.999}{0.0696} \approx 229.9 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что в точности соответствует KIO_4 .

При взаимодействии иодата калия с хлором иод может только окисляться, таким образом в соединении **D** степень окисления иода +7. При взаимодействии с избытком иодид ионов в кислой среде протекает реакция сопропорционирования:



При окислении тиосульфата иодом протекает процесс:



Таким образом, для обесцвечивания раствора потребуется в 8 раз больше тиосульфат-ионов, чем исходно было взято периодата.

$$\nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 34.0 \cdot 0.1 = 3.4 \text{ ммоль}$$

$$\nu(\text{D}) = 3.4/8 = 0.425 \text{ ммоль}$$

Молярная масса **D** в расчете на один атом иода:

$$M(\text{D}) = \frac{0.125}{0.425} \cdot 1000 \approx 294 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

В состав соединения кроме иода могут входить кислород водород и натрий $\text{Na}_x\text{H}_y\text{IO}_z$

Электронейтральность соединения накладывает ограничение:

$$x + y + 7 = 2 \cdot z,$$

$$M(\text{D}) \approx 23x + y + 127 + 16z = 294$$

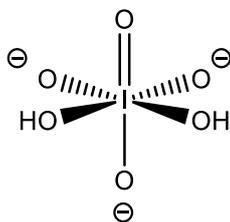
$$23x + 2z - x - 7 + 127 + 16z = 22x + 18z + 120 = 294$$

$$x = (174 - 18z)/22$$

z	4	5	6	7	8
---	---	---	---	---	---

x	4.636	3.818	3	2.182	1.364
-----	-------	-------	---	-------	-------

Целое значение x достигается только для $z = 6$, следовательно, **D** – это дигидроортопериодат натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_6$. Ион имеет следующую структуру:



По описанию поведения соли **E** можно предположить, что это – сульфат, поскольку он даёт нерастворимый в кислотах и щелочах осадок с нитратом бария. Так как **E** принадлежит к сульфатам, и его раствор имеет зелёный цвет, имеет смысл предположить, что это сульфат никеля. Молярная масса **E**, в предположении, что металл двухвалентный:

$$M(\mathbf{E}) = M(\text{BaSO}_4) \frac{m(\mathbf{E})}{m(\text{BaSO}_4)} = 233.4 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot \frac{1.200 \text{ г}}{0.997 \text{ г}} = 280.9 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Отличие от молярной массы сульфата никеля составляет 126.17 г/моль, что соответствует массе семи молекул воды. Значит, **E** – гептагидрат сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Определим состав **F**. Вещество растворяют в кислоте и восстанавливают сернистым газом, затем к части раствора добавляют избыток нитрата серебра. Логично предположить, что выпадает осадок AgI . Масса этого осадка позволяет определить содержание иода в веществе **F**:

$$\nu(\text{AgI}) = \frac{0.103}{234.773} \cdot 1000 \approx 0.439 \text{ ммоль}$$

В 0.415 г **F** содержится в 2 раза больше иода, т.к. иодид серебра осаждали из половины раствора.

Диметилглиоксим ($\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_8$) реагирует с никелем 2:1, в силу того что катион никеля двухзарядный, для соблюдения электронейтральности необходимо отщепление протона от каждой молекулы диметилглиоксима, таким образом, осадку можно приписать следующий состав: $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_7)_2$.

$$\nu(\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_7)_2) = \frac{0.127}{288.933} \cdot 1000 \approx 0.440 \text{ ммоль}$$

Т.е. в веществе **F** иод и никель содержатся в мольном отношении 1 : 1.
Вычислим молярную массу **F** в расчете на 1 атом иода:

$$M(\mathbf{F}) = \frac{0.284}{0.439 \cdot 2} \cdot 1000 \approx 323.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Предположим, что соотношение иода и кислорода в анионе не изменяется, тогда состав может быть представлен в виде $\text{Na}_x\text{NiO}_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

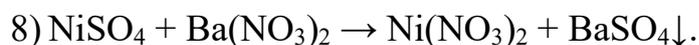
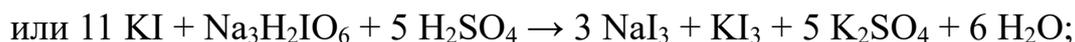
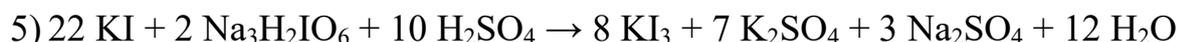
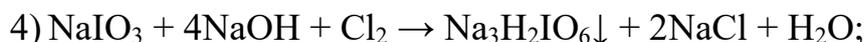
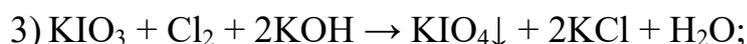
$$M(\mathbf{F}) - M(\text{NiIO}_6) = 323.5 - 281.6 = 41.9$$

Если из полученного числа вычесть массу катиона Na, то останется ≈ 9 , что соответствует половине молекулы воды.

F – семигидрат периодатоникелата(IV) натрия $\text{NaNiIO}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ¹.

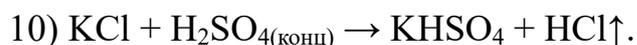
Шифр	A	B	C	D	E	F	X
Вещество	KI	KIO ₃	KIO ₄	Na ₃ H ₂ IO ₆	NiSO ₄ ·7H ₂ O	NaNiIO ₆ ·0.5H ₂ O	I

3. Уравнения реакций **I – 8**:



¹ Currie, D. B., Levason, W., Oldroyd, R. D., & Weller, M. T. (1994). *Synthesis, spectroscopic and structural studies of alkali metal–nickel periodates MNiO_6 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ or NH_4)*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., (9), 1483–1487.

4. В отличие от иодид-иона, хлорид и бромид более слабые восстановители. Как следствие, бромиды восстанавливают концентрированную серную кислоту лишь до сернистого газа, а хлориды вообще не вступают в окислительно-восстановительные реакции:



Система оценивания:

1.	Расчёт по данным кристаллической решётки – 0.5 балла Элемент X – 0.5 балла	1 балл
2.	Формулы веществ A, B – по 1 баллу Подтвержденные расчетом составы C – F по 1.5 балла Структурная формула аниона – 1 балл	9 баллов
3.	Уравнения реакций 1 – 8 – по 1 баллу	8 баллов
4.	Уравнения реакций 9 и 10 – по 1 баллу	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. Определим молекулярную формулу A по данным о сжигании его навески.

Вначале запишем уравнение реакции в общем виде:



$$v(\text{CO}_2) = \frac{8.96 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.4 \text{ моль} \rightarrow v(\text{C}) = v(\text{CO}_2) = 0.4 \text{ моль};$$

$$v(\text{HCl}) = \frac{4.48 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.2 \text{ моль} \rightarrow v(\text{Cl}) = v(\text{HCl}) = 0.2 \text{ моль}.$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{5.4 \text{ мл} \cdot 1 \frac{\text{г}}{\text{мл}}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.3 \text{ моль} \rightarrow v(\text{H}) = 2v(\text{H}_2\text{O}) + v(\text{HCl}) = 0.8 \text{ моль};$$

Проверим наличие кислорода в соединении:

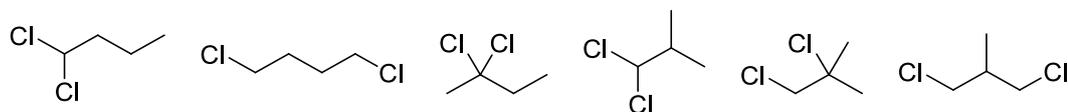
$$m = v(\text{C}) \cdot M(\text{C}) + v(\text{H}) \cdot M(\text{H}) + v(\text{Cl}) \cdot M(\text{Cl}) = \\ = 4.8 + 0.8 + 7.1 = 12.7 \text{ г} = m_{\text{навески}}$$

Находим, что в состав вещества A не входят атомы кислорода.

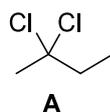
Итак, в состав вещества A входят C : H : Cl = 4 : 8 : 2 = 2 : 4 : 1.

Простейшей формуле (C₂H₄Cl)_n соответствует единственное соединение с брутто-формулой C₄H₈Cl₂. Отсутствие оптических изомеров говорит о том,

что вещество **A** может представлять собой 1,1-дихлорбутан, 1,4-дихлорбутан, 2,2-дихлорбутан, 2-метил-1,1-дихлорпропан, 2-метил-1,2-дихлорпропан или 2-метил-1,3-дихлорпропан.



2. Из приведённых выше соединений три типа атомов водорода в соотношении 3 : 3 : 2 содержит лишь 2,2-дихлорбутан. Значит, это и есть соединение **A**.



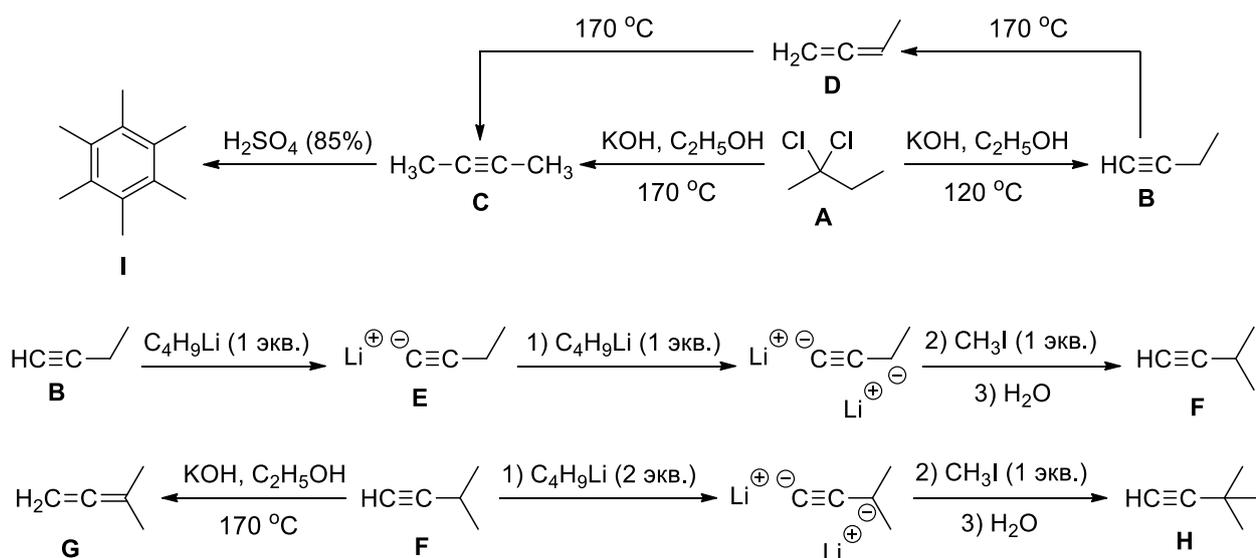
3. В среде спиртового раствора щёлочи галогеналканы отщепляют молекулы галогеноводородов с образованием ненасыщенных углеводородов. Судя по способности **B** давать осадок серого цвета с аммиачным раствором гидроксида серебра, это терминальный алкин; единственный терминальный алкин, который может образоваться в этих условиях – бутин-1. Значит, **B** – это бутин-1.

Вещество **C** неизвестного строения изомерно бутину-1 и не реагирует с аммиачным раствором гидроксида серебра, при этом оно относится к тому же классу соединений, что и **B**, то есть является алкином. Тогда **C** – это бутин-2, единственный алкин, изомерный бутину-1. При его встряхивании с концентрированной серной кислотой образуется не поддающееся гидрированию при стандартных условиях вещество **I**, которое при этом содержит столько же углерода по массе, что и бутин-2. С учётом того, что для алкинов характерны реакции тримеризации с образованием производных бензола, логично предположить, что **I** – это гексаметилбензол.

Бутиллитий – сильное основание, значит, реакции с ним должны приводить к отщеплению протонов. Депротонирование бутина-1 **B** сначала происходит по терминальному атому водорода с образованием бутинида лития **E**. Второй эквивалент бутиллития депротонирует бутинид-анион по пропаргильному положению, в результате чего образуется дианион, который

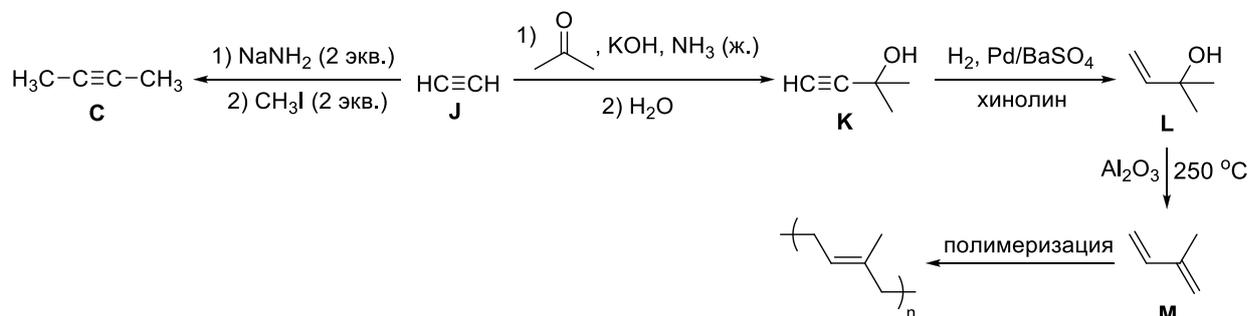
далее метилируется одним эквивалентом метилиодида по более реакционноспособному пропаргильному положению. После нейтрализации образуется 3-метилбутин-1 **F**. Аналогичным методом из **F** можно получить *трет*-бутилацетилен **H**.

Образование промежуточного соединения в реакции «сдвига» тройной связи можно объяснить тем, что миграция кратных связей происходит поочерёдно – сначала интернальной становится одна π -связь, и лишь затем – вторая. Значит, **D** – бутadiен-1,2 и **G** – 3-метилбутadiен-1,2. Действительно, в жёстких условиях терминальные алкины также депротонируются по пропаргильному положению, при этом из-за большей термодинамической устойчивости происходит «сдвиг» тройной связи через промежуточно образующийся кумулированный диен.

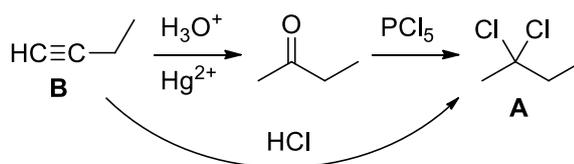


Вторая часть цепочки стартует с вещества **J**. Согласно схеме, из **J** можно получить бутин-2 путём депротонирования, а затем добавления двух эквивалентов метилиодида. Отсюда можно заключить, что исходное соединение **J** – ацетилен. Ацетилен далее вступает в реакцию Фаворского с ацетоном. Гидроксид калия в жидком аммиаке является сильным основанием, приводящим к депротонированию ацетилена по одному из положений и образованию ацетиленид-иона, который затем нуклеофильно присоединяется к атому углерода в карбонильной группе ацетона с образованием 2-метилбутин-3-ола-2 **K**. В полученном соединении **K** при его восстановлении водородом на

отравленном катализаторе (Pd/BaSO₄, хинолин) тройная связь восстанавливается до двойной с образованием вещества **L**. На последней стадии происходит дегидратация при нагревании на оксиде алюминия, что приводит к образованию изопрена **M**, из которого получают каучук.



Наиболее простой (хотя и не очень селективный) метод превращения вещества **B** в **A** – реакция бутина-1 с избытком HCl. Вещество **A** также можно получить из бутина-1 в две стадии: сначала получив бутанон-2 по реакции Кучерова, а потом его взаимодействием с пентахлоридом фосфора.



Система оценивания:

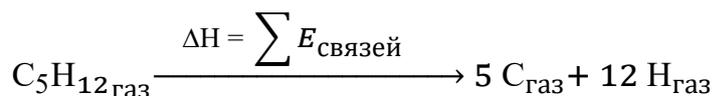
1.	Расчёт молекулярной формулы A по данным сжигания	2 балла
	Изображение шести возможных структурных формул – по 0.5 балла каждая	3 балла
2.	Выбор верной структурной формулы	1 балл
3.	Структурные формулы веществ B – M – по 1 баллу	12 баллов
	Структурная формула полимера	1 балл
	Метод получения A	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-5 (авторы: Болматенков Д.Н., Седов И.А.)

1) Для двухатомной молекулы энергия связи – это энергия необходимая для разрыва связей в 1 моль вещества. Для многоатомных молекул, например, для молекулы метана, в которой все связи C–H одинаковы, энергия связи – это энергия разрыва 1 моль связей с образованием газообразных атомов:

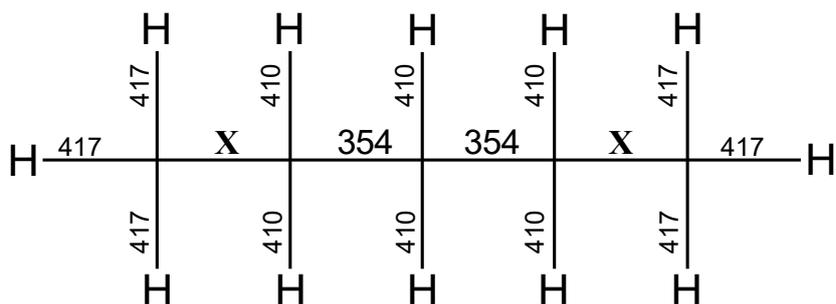


В молекулах, содержащих различные связи, сумма энергий связи – это энтальпия реакции разрыва всех связей в 1 моль газообразного вещества:



Для всех изомеров правая часть этого уравнения одинакова, а значит разница в энтальпиях образования различных изомеров – это разница в сумме энергий всех связей в молекулах.

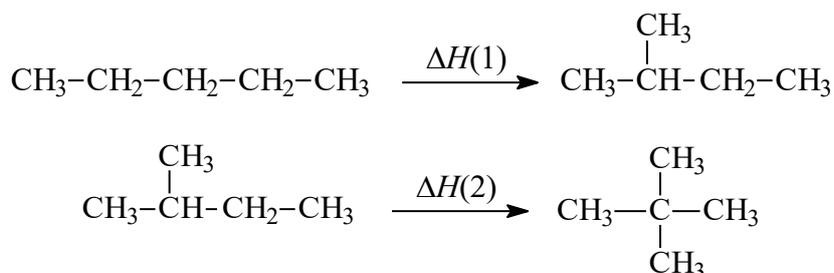
Для н-пентана изобразим энергии всех связей на схеме:



Для н-пентана, изопентана и неопентана запишем число различных связей в виде таблицы:

Число связей / Тип связей	н-пентан	изопентан	неопентан	Энергия связи, кДж/моль
RCH ₂ -H	6	9	12	417
RR'CH-H	6	2		410
RR'R''C-H		1		400
RCH ₂ -CH ₃	2	1		X
RCH ₂ -CH ₂ R	2			354
RR'CH-CH ₃		2		Y
RR'CH-CH ₂ R		1		357
RR'R''C-CH ₃			4	341.5

Запишем реакции изомеризации:



Энтальпии этих реакций, согласно следствию из закона Гесса, равны разности энтальпий образования продукта и реагента, а, как ранее было

определено, эта разность равна разнице в сумме энергий связей в молекулах.

К аналогичному выводу можно прийти, если представить изомеризацию как последовательный разрыв всех связей в исходной молекуле и образование новых:

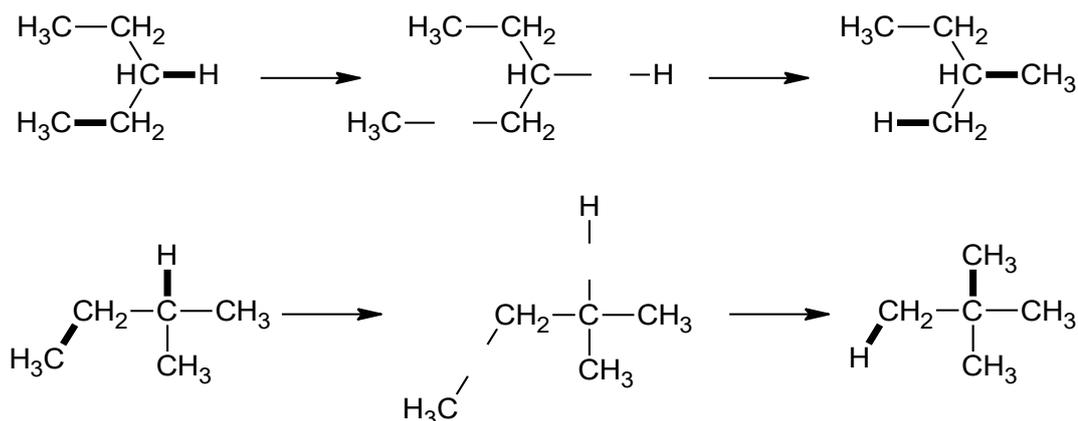
$$\begin{aligned}\Delta H(1) &= (6 \cdot 417 + 6 \cdot 410 + 2X + 2 \cdot 354) - (9 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + X + 2Y + 357) = \\ &= -3 \cdot 417 + 4 \cdot 410 + 2 \cdot 354 - 400 - 357 + X - 2Y = \\ &= \underline{340 + X - 2Y} = -7 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H(2) &= (9 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + X + 2Y + 357) - (12 \cdot 417 + 4 \cdot 341.5) = \\ &= -3 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + 357 - 4 \cdot 341.5 + X + 2Y = \\ &= \underline{-1040 + X + 2Y} = -15 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Система имеет следующее решение: $X = 339$ кДж/моль, $Y = 343$ кДж/моль.

Решать эту задачу можно также, используя следующие соображения.

При изомеризации разрываются не все связи, а лишь часть из них:



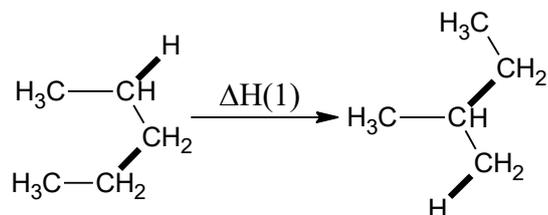
Затронутые связи изображены более толстыми линиями. Тогда энтальпию реакции изомеризации можно представить, как разрыв одной связи C – C и одной связи C – H и образование 2-х новых связей:

$$\Delta H(1) = 410 - 417 + X - Y = -7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H(2) = 400 - 417 + X - 341.5 = -15 \text{ кДж/моль}$$

Система имеет следующее решение: $X = Y = 343.5$ кДж/моль.

Возможен и другой вариант первой реакции:

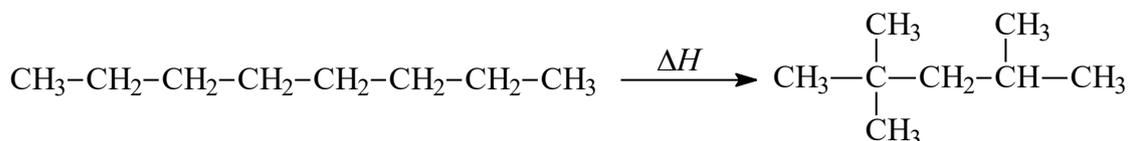


Тогда $\Delta H(1) = 410 - 417 + 354 - 357 = -10 \neq -7$ кДж/моль, это не позволит нам определить значение Y , а также свидетельствует об ограниченности использованного подхода.

Таким образом, используя два различных подхода к решению задачи, мы можем получить несколько отличающиеся значения энергий связи.

При проверке следует считать верными оба варианта решения.

2) Аналогично для реакции изомеризации н-октана:



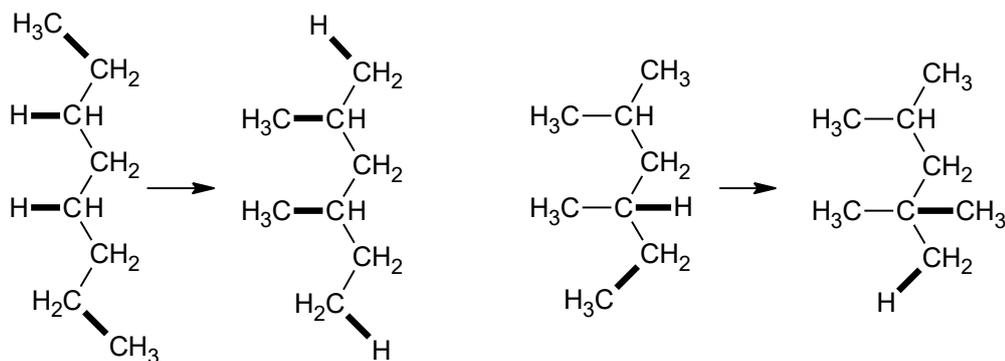
Выразим энтальпию реакции через энергии связей:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= (6 \cdot 417 + 12 \cdot 410 + 2 \cdot 339 + 5 \cdot 354) - \\
 &\quad - (15 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + 3 \cdot 341.5 + 352.5 + 357 + 2 \cdot 343) = \\
 &= 9870 - 9895 = \underline{-25 \text{ кДж/моль}}
 \end{aligned}$$

Замечание: при $X = 340.5$ кДж/моль и $Y = 344$ кДж/моль:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= (6 \cdot 417 + 12 \cdot 410 + 2 \cdot 340.5 + 5 \cdot 354) - \\
 &\quad - (15 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + 3 \cdot 341.5 + 352.5 + 357 + 2 \cdot 344) = \underline{-24 \text{ кДж/моль}}
 \end{aligned}$$

При использовании иного подхода можно заметить, что в ходе этой реакции образуются и разрываются те же связи, что и при одновременном протекании реакции изомеризации н-пентана в неопентан и изомеризации н-пентана в изопентан:

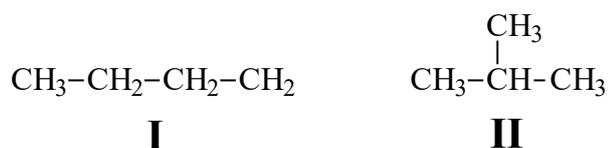


Изменение энтальпии равно $2 \cdot \Delta H(1) + \Delta H(2) = -29$ кДж/моль.

Эта величина не зависит от значений X и Y.

При проверке следует считать верными оба варианта решения.

3) Направление смещения равновесия будет определяться знаком изменения энтальпии реакции. Можно оценить (или рассчитать, см. ниже), что превращение бутана в изобутан является экзотермической реакцией. В этом случае доля изобутана будет уменьшаться с ростом температуры. Итак, I – бутан, II – изобутан (2-метилпропан).



4) Запишем реакцию и рассчитаем изменение энтальпии, используя энергии всех связей в молекулах:

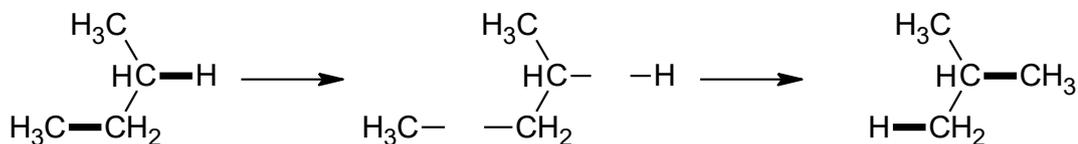


$$\begin{aligned}
 \Delta H &= (6 \cdot 417 + 4 \cdot 410 + 2 \cdot 339 + 354) - (9 \cdot 417 + 400 + 3 \cdot 343) = 5174 - 5182 = \\
 &= -8 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

Замечание: При X = 340.5 кДж/моль и Y = 344 кДж/моль, ответ такой же:

$$\Delta H = (6 \cdot 417 + 4 \cdot 410 + 2 \cdot 340.5 + 354) - (9 \cdot 417 + 400 + 3 \cdot 344) = -8 \text{ кДж/моль}$$

При ином подходе, в этой реакции разрываются и образуются связи тех же типов, что и при изомеризации n-пентана в изопентан:



поэтому энтальпия реакции – такая же: $\Delta H = -7$ кДж/моль.

Поскольку при $T = 245\text{ }^\circ\text{C} = 518\text{ K}$ равновесное содержание изомеров в смеси одинаково, то есть $n(\text{I}) : n(\text{II}) = 1 : 1$, константа равновесия реакции изомеризации равна 1:

$$K = \frac{n(\text{II})}{n(\text{I})} = 1.$$

Для реакций изомеризации в константу равновесия можно подставлять вместо парциальных давлений реагентов и продуктов их количества вещества.

Следовательно, при данной температуре $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = 0$.

Отсюда находим ΔS° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 518 \Delta S^\circ = 0;$$

Так как ранее, в зависимости от способа решения, могли получаться различные значения энтальпии реакции, приведем все допустимые варианты:

ΔH° , Дж/моль	-7000	-8000
ΔS° , Дж/(моль·К)	-13.5	-15.4

5) По условию количества изомеров **I** и **II** в состоянии равновесия при температуре T относятся как $n(\text{I}) : n(\text{II}) = 2 : 1$. Тогда константа равновесия равна

$$K = \frac{n(\text{II})}{n(\text{I})} = \frac{1}{2} = 0.5.$$

Температуру T находим из уравнения:

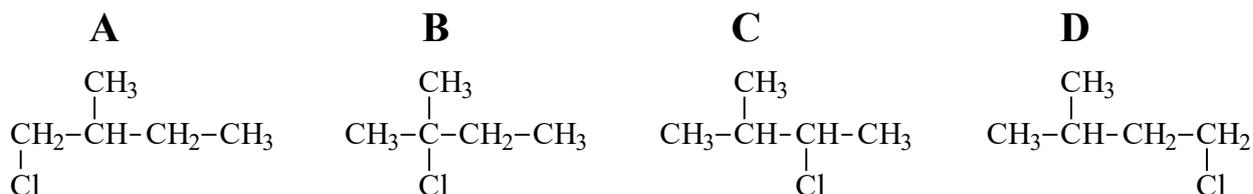
$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K}$$

Как и в пункте **4**, приведем правильные ответы для различных вариантов предыдущих вычислений:

ΔH° , Дж/моль	-7000	-8000
T, К	905	830
T, $^\circ\text{C}$	632	557

б) В случае хлорирования 2-метилбутана возможно образование четырёх моноклорпроизводных:



Тогда молярное соотношение изомеров равно:

$$\begin{aligned} n_A : n_B : n_C : n_D &= \\ &= 6 \cdot e^{-\frac{417000}{8.314 \cdot 573}} : 1 \cdot e^{-\frac{400000}{8.314 \cdot 573}} : 2 \cdot e^{-\frac{410000}{8.314 \cdot 573}} : 3 \cdot e^{-\frac{417000}{8.314 \cdot 573}} = \\ &= 2 : 11.8 : 2.9 : 1. \end{aligned}$$

Система оценивания:

1	Верные значения X и Y по 2 балла	4 балла
2	Уравнение реакции – 1 балл	3 балла
	Верное значение энтальпии – 2 балла	
	Присутствует схема расчёта, но значение найдено неверно – 1 балл	
3	Структуры изомеров I и II по 0.5 балла	1 балл
4	Верное значение ΔH	2 балла
	Верное значение ΔS	3 балла
5	Верное значение T	2 балла
6	За каждую верную структуру по 0.25 балла	1 балл
	Верный расчёт соотношения изомеров – 4 балла	4 балла
	Верный расчёт без выделения A и D как различных изомеров – 2 балла	
ИТОГО: 20 баллов		

Выбранная в начале задачи стратегия не должна меняться по ходу решения (учет всех связей или учет только разрываемых и образуемых связей). При этом обе стратегии при верной реализации оцениваются максимальным числом баллов. При последовательных вычислениях оценивается ход решения, ошибка на одном из этапов не должна автоматически «обнулять» все последующие верные действия участника олимпиады.