

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

2022–2023

Теоретический тур

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Каргов С.И.)

1. Мольные доли этанола и пропанола в исходном растворе были равны 0.6 и 0.4, а после добавления пропанола стали равны 0.5 и 0.5.

Обозначим давление пара чистого этанола вещества P_1^* , а пропанола – P_2^* .

Применяя закон Рауля к двум растворам, получим систему уравнений:

$$0.6P_1^* + 0.4P_2^* = 168$$

$$0.5P_1^* + 0.5P_2^* = 155$$

откуда $P_1^* = 220$ Торр, $P_2^* = 90$ Торр.

2. Давление пара этанола над раствором равно

$$P_1 = x_1 P_1^* = 0.6 \cdot 220 = 132 \text{ Торр.}$$

Тогда мольные доли этанола и пропанола в паре равны

$$x_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{132}{168} = 0.786,$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0.786 = 0.214.$$

3. а). Раствор кипит, когда давление паров над ним равно атмосферному давлению, то есть

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1) = 760,$$

или

$$1180x_1 + 580(1 - x_1) = 760,$$

откуда $x_1 = 0.3$. Следовательно, мольная доля этанола в оставшемся после перегонки растворе равна 0.3, а мольная доля пропанола $x_2 = 1 - x_1 = 0.7$.

б) Давление пара над дистиллятом равно 1060 Торр, то есть

$$1180x_1 + 580(1 - x_1) = 1060,$$

откуда $x_1 = 0.8$. Следовательно, мольная доля этанола в дистилляте равна 0.8, а мольная доля пропанола $x_2 = 1 - x_1 = 0.2$.

в) Пусть количество этанола в дистилляте равно x моль, а пропанола – y моль.

Тогда мольная доля этанола в ставшемся растворе равна

$$\frac{1-x}{2-x-y} = 0.3,$$

а мольная доля этанола в дистилляте равна

$$\frac{x}{x+y} = 0.8.$$

Решая полученную систему, получаем $x = 0.64$, $y = 0.16$.

Таким образом, в дистилляте содержится 0.64 моль этанола и 0.16 моль пропанола.

Система оценивания

1.	За правильный расчёт давлений пара чистых этанола и пропанола	3 балла
2.	За правильный расчёт мольных долей этанола и пропанола в паре	3 балла
3.	а). За правильный расчёт мольных долей этанола и пропанола в оставшемся после перегонки растворе – 2 балла, б). За правильный расчёт мольных долей этанола и пропанола в дистилляте – 2 балла, в). За правильный расчёт количеств этанола и пропанола в дистилляте – 5 баллов	9 баллов
ИТОГО:		15 баллов

Решение задачи 10-2 (авторы: Крысанов Н.С., Шалыбкова А.А.)

1. Определим вещество **М** исходя из данных, представленных в условии задачи:

$$M(M) = \rho \cdot V_m = 4.416 \text{ Г/л} \cdot 22.4 \text{ Л/моль} = 98.92 \text{ Г/моль}$$

Поскольку молярная масса **М** близка к целой, то в состав данной молекулы входит чётное число атомов хлора, причём их не более 2, так как молярная масса невелика:

$$M(A) = M(M) - 2M(Cl) = 98.92 \text{ Г/моль} - 2 \cdot 35.453 \text{ Г/моль} = 28.014 \text{ Г/моль}$$

Данной молярной массе соответствуют монооксид углерода CO , азот N_2 и этилен C_2H_4 . Однако свойствам, описанным в условии задачи, больше всего удовлетворяет угарный газ **А** = CO , который раньше действительно обнаруживали с помощью канареек. Тогда **М** = COCl_2 (фосген).

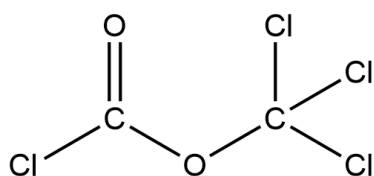
Поскольку конечные продукты синтеза, представленные пиктограммами, при нагревании разлагаются до фосгена, то они являются его олигомерами. На

верхней пиктограмме изображён квадратный метр, а на нижней – кубический метр, поэтому это дифосген $M^2 = C_2O_2Cl_4$ и трифосген $M^3 = C_3O_3Cl_6$.

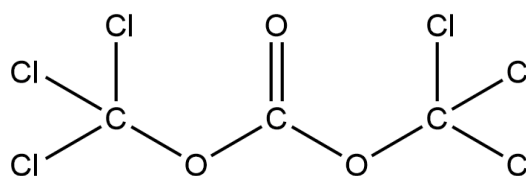
При нагревании CO с избытком водорода в присутствии катализатора образуется метиловый спирт $V = CH_3OH$.

Взаимодействие фосгена с одним эквивалентом V приводит к метилхлорформиату $C = COCl(OCH_3)$, а с двумя – к диметилкарбонату $D = CO(OCH_3)_2$

2. Структурные формулы *дифосгена* и *трифосгена*:



M^2



M^3

3. Уравнения реакций:

- 1) $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$
- 2) $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$
- 3) $COCl_2 + CH_3OH \rightarrow COCl(OCH_3) + HCl$
- 4) $COCl_2 + 2CH_3OH \rightarrow CO(OCH_3)_2 + 2HCl$
- 5) $COCl(OCH_3) + 3Cl_2 \rightarrow COCl(OCCl_3) + 3HCl$
- 6) $CO(OCH_3)_2 + 6Cl_2 \rightarrow CO(OCCl_3)_2 + 6HCl$
- 7) $COCl(OCCl_3) \rightarrow 2COCl_2$
- 8) $CO(OCCl_3)_2 \rightarrow 3COCl_2$

Система оценивания:

1.	Определение молекулярных формул веществ A-D, M и конечных продуктов синтеза по 1 баллу	7 баллов
2.	Изображение структурных формул конечных продуктов синтеза по 1.5 балла Указание тривиальных названий конечных продуктов синтеза по 0.5 балла	4 балла
3.	Уравнения реакций 1 – 8 по 0.5 балла	4 балла
Итого: 15 баллов		

Решение задачи 10-3 (автор: Болматенков Д.Н.)

Из условия известно, что Y – кристаллогидрат. При наличии n молекул воды на формульную единицу безводной Y получим следующее соотношение: $25.2/40 = 18 \cdot n/M(Y)$, откуда $M(Y) = 28.6 n$ г/моль, а масса безводной части Y равна $M(\text{безв. } Y) = M(Y) - 18 n = 10.6 n$ г/моль.

Найдём значения молярной массы безводной Y при разных значениях n и определим возможный состав соли, полагая, что она содержит натрий (на что указывает окрашивание пламени горелки в жёлтый цвет):

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$M(\text{безв. } Y)$	10.6	21.2	31.8	42.4	53	63.6	74.2	84.8	95.4	106
Соль	-	-	-	NaF	-	-	NaClO	NaNO ₃	-	Na ₂ CO ₃

NaNO₃ не даёт щелочную реакцию среды, а соль NaClO неустойчива при кипячении, поэтому среди найденных солей условию пока что соответствуют NaF·4H₂O и Na₂CO₃·10H₂O. Раз в последнем вопросе задачи просят привести тривиальные названия солей, значит, эта соль имеет широкое применение и известна достаточно давно. Тогда можно предположить, что речь идёт о соде, т.е. декагидрате карбоната натрия. Кроме того, фторид натрия несколько хуже подходит по молярной массе.

Итак, Y - Na₂CO₃·10H₂O

В результате охлаждения раствора со 100 °С до 20 °С образовалось $n = 40/286 = 0.14$ моль осадка, что соответствует уменьшению содержания соли в растворе на $0.14 \cdot 106 = 14.84$ г и уменьшению содержания воды на $0.14 \cdot 10 \cdot 18 = 25.2$ г.

В результате охлаждения раствора с 20 °С до 0 °С образовалось $21.3/286 = 0.074$ моль осадка, что соответствует уменьшению содержания соли в растворе на $0.074 \cdot 106 = 7.84$ г и уменьшению содержания воды на $0.074 \cdot 10 \cdot 18 = 13.32$ г.

Обозначим начальное содержание соли и воды в растворе после кипячения при 100 °С как m_c° и m_v° соответственно. Тогда растворимость может быть выражена следующим образом:

$$S(20^{\circ}\text{C})/100 = \frac{m_c^0 - 14.84}{m_g^0 - 25.2}$$

$$S(0^{\circ}\text{C})/100 = \frac{m_c^0 - 14.84 - 7.84}{m_g^0 - 25.2 - 13.32} = \frac{m_c^0 - 22.68}{m_g^0 - 38.52}$$

Предположим, что исходная соль **X** – карбонат. Тогда её масса составляет $m_c^{\circ} = 200 \cdot 0.2 = 40$ г. С учётом отличия растворимости в три раза можно записать:

$$\frac{S(20^{\circ}\text{C})}{S(0^{\circ}\text{C})} = \frac{(40 - 14.84)(m_g^0 - 38.52)}{(m_g^0 - 25.2)(40 - 22.68)} = \frac{25.16(m_g^0 - 38.52)}{17.32(m_g^0 - 25.2)} = 3$$

Данное уравнение имеет единственное решение $m_b^{\circ} = 12.7$ г, которое, очевидно, не имеет смысла.

Тогда логично предположить, что карбонат натрия образовался в результате разложения другой соли. Этой солью может быть гидрокарбонат натрия:



В этом случае из 40 г NaHCO_3 (0.476 моль) может быть получено 0.238 моль, или 25.2 г, среднего карбоната. Решим аналогичное уравнение с $m_c^{\circ} = 25.2$ г:

$$\frac{S(20^{\circ}\text{C})}{S(0^{\circ}\text{C})} = \frac{(25.2 - 14.84)(m_g^0 - 38.52)}{(m_g^0 - 25.2)(25.2 - 22.68)} = \frac{10.36(m_g^0 - 38.52)}{2.52(m_g^0 - 25.2)} = 3$$

Уравнение имеет решение при $m_b^{\circ} = 74.5$ г.

Таким образом, исходной солью **X** может быть гидрокарбонат натрия.

2. Сразу после кипячения раствор содержал 25.2 г Na_2CO_3 и 74.5 г воды.

Массовая доля соли равна:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 25.2 / (25.2 + 74.5) = 0.253 \text{ или } 25.3 \%$$

После охлаждения до 0°C в растворе осталось $25.2 - 22.68 = 2.52$ г соли и $74.5 - 38.52 = 35.98$ г воды. Массовая доля соли равна:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2.52 / (2.52 + 35.98) = 0.065 \text{ или } 6.5 \%$$

3. Рассчитаем растворимость при 20°C :

$$S(20^{\circ}\text{C})/100 = \frac{m_c^0 - 14.84}{m_g^0 - 25.2} = \frac{25.2 - 14.84}{74.5 - 25.2} = 0.21 \text{ или } 21 \text{ г соли на } 100 \text{ г воды}$$

При 0°C растворимость будет в 3 раза ниже, тогда при 10°C она составит $(7+21)/2 = 14$ г соли на 100 г воды.

Пусть при охлаждении из раствора выпадет x моль соли. Тогда масса соли в растворе уменьшится на $106 \cdot x$, а масса воды – на $180 \cdot x$:

$$S(10^\circ\text{C})/100 = \frac{m_c^0 - 106x}{m_g^0 - 180x} = \frac{25.2 - 106x}{74.5 - 180x} = 0.14$$

Откуда $x = 0.183$ моль, что соответствует $0.183 \cdot 286 = 52.3$ г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

4. Гидрокарбонат натрия имеет тривиальное название питьевая (пищевая) сода, декагидрат карбоната натрия – натрит, или кристаллическая сода.

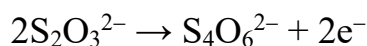
Система оценивания:

1	Формулы солей X и Y по 3 балла	6 баллов
2	Расчёт массовых долей при 100 и 0 °C по 2 балла	4 балла
3	Растворимость при 10 °C Масса осадка	1 балл 3 балла
4	Тривиальные названия X и Y по 0.5 балла	1 балл
		Итого 15 баллов

Решение задачи 10-4 (автор: Долженко В.Д.)

1. При анализе веществ **A – D** на стадии щелочного сплавления происходит окисление, при добавлении иодида натрия образуется коричневый раствор вследствие окисления иодид-иона: $3\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_3^-$.

В реакции с иодом тиосульфат является одноэлектронным восстановителем:



Вычислим количество вещества тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, по формуле: $v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C \cdot V$.

Вещества анализируют на содержание **Y**, скорее всего именно этот элемент меняет степень окисления. Так как мы не знаем изменение степени окисления **Y** при добавлении иодида натрия, возможно вычислить только $n \cdot v(\text{Y}) = v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ (здесь n – изменение степени окисления).

Так как количество вещества определяли в 10 мл, а навеску после сплавления переносили в колбу на 100 мл, количество вещества следует умножить на 10, и молярная масса веществ в расчёте на один атом **Y** может быть определена по формуле:

$$M(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{навески})}{v(\text{Y}) \cdot 10} = \frac{m \cdot n}{10 \cdot v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{m \cdot n}{10 \cdot C \cdot V} :$$

	A	B	C	D
M/n , г/моль	22.67	25.33	27.11	33.33

Для получения целых чисел умножим полученные значения на 3:

	A	B	C	D
$3 \cdot M/n$, г/моль	68.00	76.00	81.33	100.00

Так как все молярные массы приведены на 1 атом **Y**, состав соединений можно представить в виде X_mY . Вычтем из всех полученных молярных масс молярную массу **A**:

	A	B	C	D
ΔM , г/моль	0	8.00	13.33	32.00

Полученные значения 8 и 32 позволяют предположить, что элемент **X** – это кислород ($M = 16 \text{ г/моль}$) или сера ($M = 32 \text{ г/моль}$).

Если **X** – кислород, а состав **A** = YO , тогда **B** = Y_2O_3 , **D** = YO_3 .

Если **X** – сера, тогда **A** = Y_2S , **B** = Y_4S_3 , **D** = Y_2S_3 .

Рассчитаем молярную массу **Y**. Если **X** – кислород, то $M(\text{Y}) = 52 \text{ г/моль}$ (Cr), если **X** – сера, тогда $M(\text{Y}) = 52 \text{ г/моль}$ (Cr). Для нестехиометричного Cr_4S_3 трудно ожидать температуру плавления $\sim 2700 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того в условии указано, что щелочной расплав после окисления не содержит сульфат-ионов. Таким образом, **X** – кислород, а **Y** – хром.

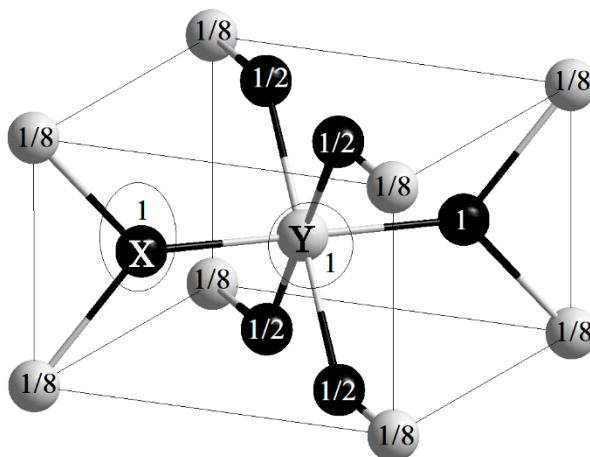
Установим состав **C**. $M(\text{C}) = M(\text{Cr}_p\text{O}_q) = 52p + 16q = 81.33p \Rightarrow 29.33p = 16q$. Умножим левую и правую часть на 3: $88p = 48q \Rightarrow p : q = 48 : 88 = 6 : 11$. Таким образом, состав **C** = Cr_6O_{11} .

ИТОГО:

A	B	C	D
CrO	Cr ₂ O ₃	Cr ₆ O ₁₁	CrO ₃

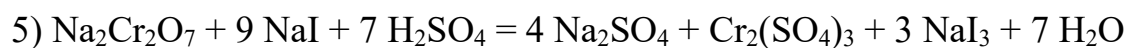
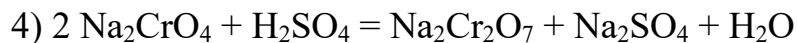
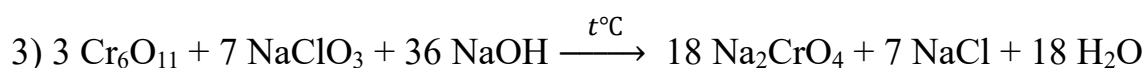
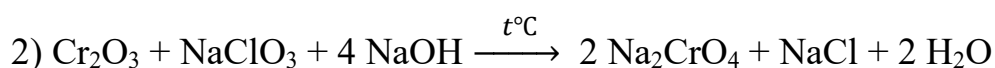
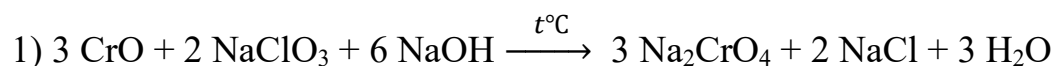
В приведённой элементарной ячейке содержится 4 чёрных атома и 2 белых.

Атомы в вершинах принадлежат данной ячейке на 1/8, атомы на гранях – на 1/2, а атомы в объёме ячейки принадлежат ей полностью:

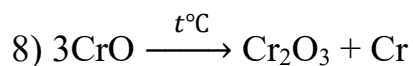
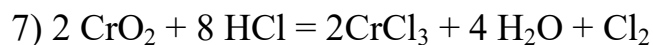
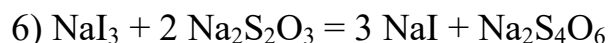


Таким образом, состав Cr : O = 2 : 4, т.е. состав оксида **Е** = CrO₂.

2. Уравнения реакций:



Если в качестве продукта указан I₂, то за уравнение выставляется только половина баллов.



Система оценивания:

1	Элементы X и Y по 1 баллу	7 баллов
	Вещества А – Е по 1 баллу	
2	Уравнения реакций 1 – 8 по 1 баллу	8 баллов
Итого: 15 баллов		

Решение задачи 10-5 (автор: Плодухин А.Ю.)

Судя по тому, что при обработке магнием соединение **A**, содержащее 2 атома галогена, даёт углеводороды, оно содержит только С, Н и галоген Hal. Так как соединение **B** присоединяет только 1 экв. Br₂, то оно содержит только одну кратную связь. Значит, **B** – это циклоалкен, а **A** – дигалогенциклоалкан; их формулы: **A** = C_nH_{2n-2}Hal₂ и **B** = C_nH_{2n-2}. Поскольку плотности паров пропорциональны молярным массам соединений, можно принять, что

$$\frac{M(C_nH_{2n-2}Hal_2)}{M(C_nH_{2n-2})} = 2.95,$$

тогда

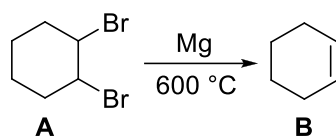
$$12n + 2.02n - 2.02 + 2M(Hal) = 2.95 (12n + 2.02n - 2.02)$$

$$3.94 + 2M(Hal) = 27.3n$$

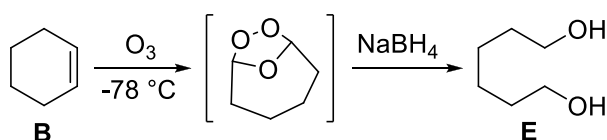
Далее определим n перебором атомной массы галогена. Составим таблицу:

Hal	F	Cl	Br	I
M(Hal), г/моль	19	35.5	79.9	127
n	1.54	2.75	6.00	9.45

Таким образом, при переборе масс целое значение n оказалось только в случае брома. Значит, **B** – циклогексен, а **A** – 1,2-дибромциклогексан (другие изомерные дибромциклогексаны не смогут дать циклогексен при дегалогенировании). Таким образом,

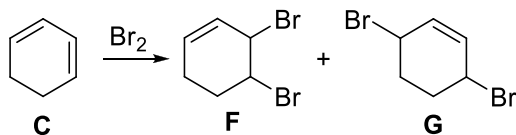


Озонолиз **B** и обработка озонида сильным восстановителем приводят к образованию ациклического двухатомного спирта **E**:

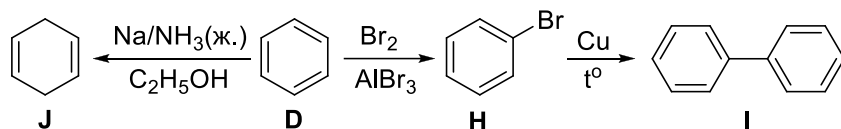


Перейдём к расшифровке структуры углеводорода **C**. Возможность взаимодействия **C** с бромом без катализатора и при комнатной или пониженной температуре указывает на то, что это точно не ароматический углеводород, а поскольку все исходные углеводороды имеют разное число кратных связей,

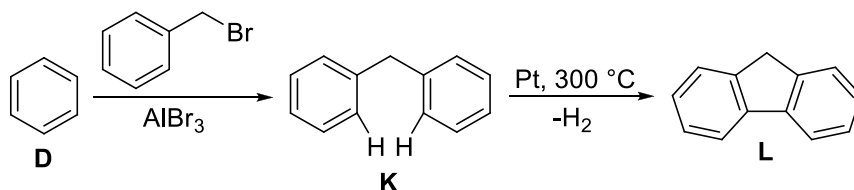
можно предположить, что это диен. Такая разнообразная реакционная способность с бромом при разных температурах наталкивает на мысль, что это сопряжённый диен. В самом деле, при электрофильном присоединении 1 экв. брома к сопряжённым диенам возможно образование как продуктов 1,2-присоединения, так и продуктов 1,4-присоединения. При низких температурах преобладает продукт 1,2-присоединения, который образуется быстрее (продукт кинетического контроля). При более высоких температурах преобладает более термодинамически устойчивый продукт 1,4-присоединения (продукт термодинамического контроля). Таким образом,



Совершенно очевидно, что **D** – бензол. Бромирование бензола даёт бромбензол **H**, нагревание которого с металлической медью (реакция Ульмана) даёт дифенил **I**. Восстановление бензола натрием в жидком аммиаке и этиловом спирте (по Бёрчу) приводит к образованию 1,4-циклогексадиена **J**. О структурах этих продуктов можно догадаться и не зная этих реакций, поскольку в условии сказано, что **I** и **J** – углеводороды, при этом **J** – изомер **C**.

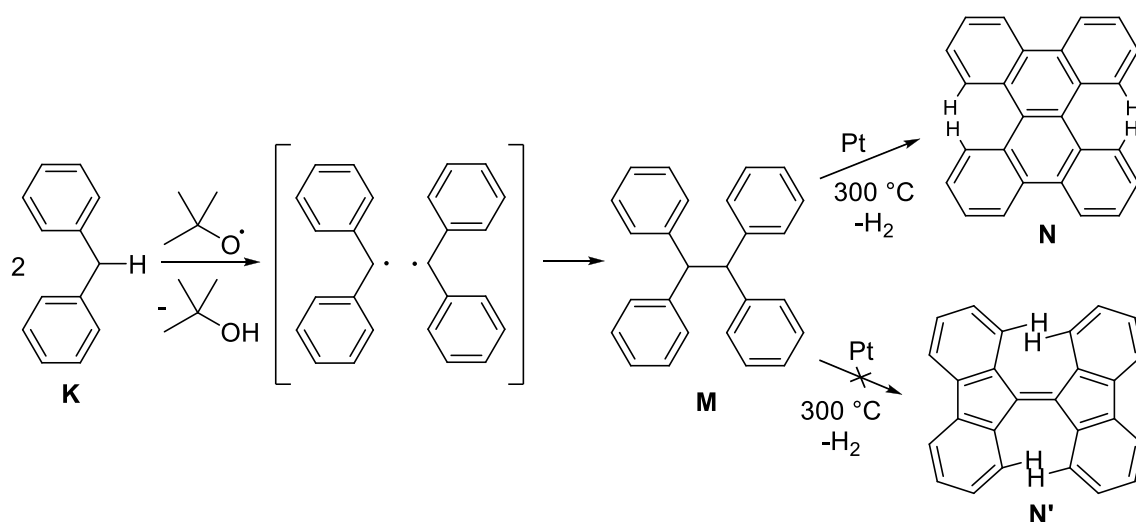


Бензол в присутствии кислоты Льюиса AlBr_3 реагирует с бензилбромидом с образованием дифенилметана **K** (реакция Фриделя-Крафтса), что подтверждается данными элементного анализа. Действительно, расчётная массовая доля углерода в **K** составляет $\omega(\text{C}) = (12 \cdot 13 \cdot 100) / (12 \cdot 13 + 12 \cdot 1.01) = 92.8\%$. Поскольку дифенилметан содержит два шестичленных цикла, а продукт его нагревания над платиновым катализатором – 3 цикла, то единственным путём превращения дифенилметана является его дегидрирование с образованием C–C связи между ароматическими циклами. Таким образом, **L** – флуорен.



С другой стороны, в присутствии радикалов дифенилметан превращается в дифенилметильный радикал. Димеризация двух дифенилметильных радикалов приводит к образованию 1,1,2,2-тетрафенилэтана **M**. При нагревании в присутствии платинового катализатора он также подвергается дегидрированию с образованием полностью сопряжённой почти плоской гексациклической системы **N**, содержащей только шестичленные циклы. Структуру **N** также можно дополнительно проверить по заданному в условии массовому содержанию углерода.

Альтернативный вариант образования **N'** подразумевает образование связей C–C между другими парами бензольных колец. В этом случае продукт будет содержать два пятичленных и 4 шестичленных цикла. Однако для такого соединения возникают значительные стерические препятствия из-за более близкого расположения атомов водорода бензольных колец. Это приводит к тому, что искажается геометрия связи C=C, соединяющей две π-системы: эти π-системы оказываются не в одной плоскости. Этот эффект менее выражен для соединения **N**, поскольку атомы H здесь расположены дальше друг от друга.



Система оценивания:

1.	Структуры соединений A – N – по 1 баллу	14 баллов
2.	Структура соединения N' – 1 балл	1 балл
	ИТОГО:	15 баллов