

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

2025–2026

Теоретический тур

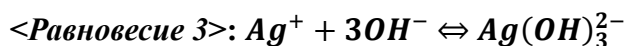
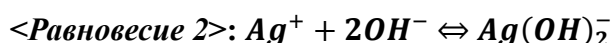
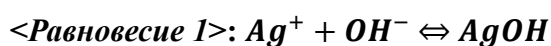
Десятый класс

Решение задачи 11-1 (автор: Апяри В.В.)

1 – 3. Анализируя начало математических выкладок ученого (выражение (1)), видим, что проводится расчет величины $C(Ag)$, о которой при построении графика говорят как о растворимости оксида серебра(I). Иными словами, это концентрация растворенного серебра над осадком Ag_2O . Она складывается из равновесных концентраций всех растворимых форм, что и подтверждается выражением (1), где суммируются равновесные концентрации Ag^+ , $AgOH$, $Ag(OH)_3^{2-}$ и еще одной формы, информация о которой отсутствует (такое выражение называется уравнением материального баланса, в данном случае оно составлено по элементу Ag). Видим, что в указанном ряду гидроксокомплексов отсутствует форма $Ag(OH)_2^-$. Значит, **<Пропуск 1> = $[Ag(OH)_2^-]$** . К этому же выводу можно прийти, сравнивая выражение (1) с выражением (2), где пропущенной концентрации соответствует выражение $\beta_2[Ag^+][OH^-]^2$, которое подразумевает, что ион серебра взаимодействует с двумя гидроксид-ионами.

В следующей строке вычислений (выражение (2)) равновесные концентрации форм $[AgOH]$, $[Ag(OH)_2^-]$ и $[Ag(OH)_3^{2-}]$ заменяют на произведения вида $\beta_1[Ag^+][OH^-]$, $\beta_2[Ag^+][OH^-]^2$ и **<Пропуск 2> $[OH^-]^3$** соответственно. Сравнивая эти выражения, можем сделать вывод, что **<Пропуск 2> = $\beta_3[Ag^+]$** .

$\beta_1 = \frac{[AgOH]}{[Ag^+][OH^-]}$, $\beta_2 = \frac{[Ag(OH)_2^-]}{[Ag^+][OH^-]^2}$ и $\beta_3 = \frac{[Ag(OH)_3^{2-}]}{[Ag^+][OH^-]^3}$ – это общие (суммарные) константы устойчивости гидроксокомплексов серебра, образующихся путем присоединения к иону серебра соответствующего числа гидроксид-ионов. Именно об этих равновесиях идет речь в вопросе 2:



Далее из выражения (2) $[Ag^+] + \beta_1[Ag^+][OH^-] + \beta_2[Ag^+][OH^-]^2 + \beta_3[Ag^+][OH^-]^3$ за скобки выносят общий множитель, так что вместо $\beta_2[Ag^+][OH^-]^2$ в скобках остается $\beta_2[OH^-]$, а вместо $\beta_3[Ag^+][OH^-]^3 - \beta_3[OH^-]^2$ (выражение (3)). Таким множителем является произведение $[Ag^+][OH^-]$. Так как раствор находится в равновесии с осадком, это произведение растворимости оксида серебра(I), которому соответствует константа $K_s = [Ag^+][OH^-]$. Поэтому **<Пропуск 3> = K_s или $[Ag^+][OH^-]$** .

Тогда **<Пропуск 4> = β_1** . Окончательно выражение (3) будет иметь вид:

$$C(Ag) = K_s \left(\frac{1}{[OH^-]} + \beta_1 + \beta_2[OH^-] + \beta_3[OH^-]^2 \right)$$

Данное выражение описывает зависимость растворимости оксида серебра(I) от концентрации гидроксид-ионов. При малых концентрациях OH^- (слабощелочная среда) вкладом слагаемых $\beta_2[OH^-] + \beta_3[OH^-]^2$ можно пренебречь, и зависимость хорошо аппроксимируется убывающей функцией вида $C(Ag) = K_s(\frac{1}{[OH^-]} + \beta_1)$, которая отвечает увеличению растворимости при подкислении и уменьшению при подщелачивании Ag_2O . При высоких концентрациях OH^- (сильнощелочная среда), напротив, можно пренебречь слагаемым $\frac{1}{[OH^-]}$, тогда зависимость примет вид $C(Ag) = K_s(\beta_1 + \beta_2[OH^-] + \beta_3[OH^-]^2)$, отвечающий возрастающей параболической функции, которая описывает увеличение растворимости оксида серебра(I) в сильнощелочной среде за счет образования гидроксокомплексов. Таким образом, поведение растворимости оксида серебра(I) при изменении $[OH^-]$ описывается функцией с минимумом. На рисунке такое поведение отвечает <Кривой 1>. Две другие кривые как раз соответствуют описанным выше приближениям для слабо- и сильнощелочной среды:

$$\text{<Кривая 2>: } C(Ag) = K_s(\frac{1}{[OH^-]} + \beta_1)$$

$$\text{<Кривая 3>: } C(Ag) = K_s(\beta_1 + \beta_2[OH^-] + \beta_3[OH^-]^2)$$

Стоит обратить внимание, что ученый использовал приближения, в которых присутствует константа β_1 , так как из рисунка хорошо видно, что величина $C(Ag)$ для обеих зависимостей оказывается не ниже некоторой постоянной величины (это точка пересечения с осью X, к которой стремится *Кривая 3* и горизонтальная асимптота для *Кривой 2*, которая определяется как $K_s\beta_1$).

Далее (выражения ((4) – (6)) ученый находит концентрацию гидроксид-ионов, при которой растворимость оксида серебра(I) будет минимальна. Для этого нужно приравнять нулю первую производную зависимости $C(Ag)$ от $[OH^-]$, которая задается выражением (4). Такая концентрация обозначена $[OH^-]_m$. Равенство нулю производной равносильно условию $-\frac{1}{[OH^-]_m^2} + \beta_2 + 2\beta_3[OH^-]_m = 0$, но поскольку в выражении (5) стоит знак «приблизительно равно», делаем вывод, что каким-то слагаемым в расчетах пренебрегли. Из выражения (6) следует, что <Пропуск 6> и <Пропуск 5> соответствуют одной и той же величине, причем она не зависит от $[OH^-]_m$. Это означает, что в вышеуказанной сумме пренебрегли слагаемым $2\beta_3[OH^-]_m$.

Тогда <Пропуск 5> = <Пропуск 6> = β_2 , а выражение (6) будет иметь вид

$$[OH^-]_m \approx \frac{1}{\sqrt{\beta_2}}$$

Выражение (7) отвечает минимальной концентрации растворенного серебра над осадком Ag_2O . Проверим это, подставив в выражение (3) вместо $[OH^-]$ величину $\frac{1}{\sqrt{\beta_2}}$:

$$C_m(Ag) = K_s \left(\sqrt{\beta_2} + \beta_1 + \beta_2 \frac{1}{\sqrt{\beta_2}} + \beta_3 \left(\frac{1}{\sqrt{\beta_2}} \right)^2 \right) = K_s \left(\beta_1 + 2\sqrt{\beta_2} + \frac{\beta_3}{\beta_2} \right),$$

что соответствует выражению (7), если $\langle \text{Пропуск 7} \rangle = \beta_1$.

В выражении (8) проводится суммирование концентраций всех катионов и вычитание концентраций анионов, незаряженные молекулы не учитываются, а результат равен нулю. Это уравнение электронейтральности, которое выражает тот факт, что сумма всех зарядов в растворе равна нулю, поскольку в целом раствор не заряжен. В уравнении отсутствует еще одна комплексная форма серебра, имеющая зарядовое число «-2». Поэтому $\langle \text{Пропуск 8} \rangle = [Ag(OH)_3^{2-}]$. Поскольку других заряженных частиц в уравнении нет, то в систему не добавляли ни кислоту, ни щелочь. Значит, данное математическое описание отвечает суспензии оксида серебра(I) в чистой воде.

Анализируя выражение (9), видим, что вместо $[H^+]$ в нем фигурирует $\frac{K_w}{\langle \text{Пропуск 9} \rangle}$.

K_w – это ионное произведение воды, а $\langle \text{Пропуск 9} \rangle = [OH^-]$.

Выражение (10) является результатом умножения левой и правой части выражения (9) на $[OH^-]$ и последующего вынесения из нескольких слагаемых за скобки « $-[OH^-]^2$ ». При переходе к выражению (11) появляется знак «приблизительно равно», значит, при этом допустили приближение. Поскольку выражение (11) включает корень из некоторой величины, не зависящей от $[OH^-]$, то логично предположить, что при переходе к нему пренебрегли слагаемым $2\beta_3 K_s [OH^-]$. Тогда выражение (11) можно представить как

$$[OH^-] \approx \sqrt{\frac{K_w + K_s}{1 + \beta_2 K_s}}$$

Из условий видно, что $K_w \ll K_s$, $\beta_2 K_s \ll 1$, поэтому полученное выражение может быть упрощено до $[OH^-] \approx \sqrt{K_s}$.

Поэтому $\langle \text{Пропуск 10} \rangle = K_s$ (или $\frac{K_s}{1 + \beta_2 K_s}$, или $\frac{K_w + K_s}{1 + \beta_2 K_s}$, или $K_w + K_s$).

4. Для ответа на данный вопрос воспользуемся выражением (11): $[OH^-] = \sqrt{K_s} = 1.4 \cdot 10^{-4}$ М, откуда $pH \approx 10$.

5. Минимальной растворимости оксида серебра(I) отвечает значение концентрации гидроксид-ионов, определяющееся выражением (6): $[OH^-]_m \approx \frac{1}{\sqrt{\beta_2}} = 0.01$ М, которому соответствует $pH = 14 + \lg[OH^-]$, $pH = 12$.

6. Этому рН отвечает минимальная концентрация растворенного серебра, равная, в соответствии с выражением (7), $C_m(Ag) = K_s \left(\beta_1 + 2\sqrt{\beta_2} + \frac{\beta_3}{\beta_2} \right)$, $C_m(Ag) = 8 \cdot 10^{-6}$ М.

7. Масса растворившегося осадка оксида серебра(I) может быть рассчитана из его растворимости, если подставить найденную при решении задания 4 концентрацию гидроксид-ионов в выражение (3). При этом, поскольку речь идет о концентрациях гидроксид-ионов гораздо меньше 0.01 М (точка минимальной растворимости оксида серебра(I)), то можно воспользоваться приближением для слабощелочной среды, описываемым *Кривой 2*.

$$C(Ag) = K_s \left(\frac{1}{[OH^-]} + \beta_1 + \beta_2[OH^-] + \beta_3[OH^-]^2 \right) \approx K_s \left(\frac{1}{\sqrt{K_s}} + \beta_1 \right) =$$

$$= 2 \cdot 10^{-8} \left(\frac{1}{\sqrt{2 \cdot 10^{-8}}} + 2 \cdot 10^2 \right) = 1.45 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$m = \frac{1}{2} M(Ag_2O) \cdot C(Ag) \cdot V = 116 \cdot 1.45 \cdot 10^{-4} = 0.0168 \text{ г,}$$

В 1 л воды растворится $m = 0.017$ г оксида серебра.

Расчет только из произведения растворимости без учета других форм кроме $[Ag^+]$ не оценивается.

8. Для того, чтобы масса осадка, а значит и растворимость оксида серебра(I), осталась неизменной необходимо, чтобы в полученном растворе выполнялось равенство

$$K_s \left(\frac{1}{[OH^-]} + \beta_1 + \beta_2[OH^-] + \beta_3[OH^-]^2 \right) = K_s \left(\frac{1}{\sqrt{K_s}} + \beta_1 \right)$$

для случая сильнощелочной среды выражение можно упростить до:

$$\beta_3[OH^-]^2 + \beta_2[OH^-] = \frac{1}{\sqrt{K_s}}$$

Решив это квадратное уравнение, получим:

$$[OH^-] = \frac{-\beta_2 + \sqrt{\beta_2^2 + 4\beta_3/\sqrt{K_s}}}{2\beta_3} = \frac{-1 \cdot 10^4 + \sqrt{(1 \cdot 10^4)^2 + 4 \cdot 2 \cdot 10^5 / \sqrt{2 \cdot 10^{-8}}}}{2 \cdot 2 \cdot 10^5} = 0.165 \text{ М}$$

Так как концентрация гидроксид-ионов в суспензии оксида серебра(I) в чистой воде составляет $1,4 \cdot 10^{-4}$ М (см. п. 6), что на 3 порядка меньше, чем 0.165 М, то можно считать, что в 1 л суспензии нужно добавить 0.165 моль NaOH.

$$m(NaOH) = M(NaOH) \cdot 0.16 \text{ моль} = 40 \cdot 0.165 = 6.6 \text{ г}$$

Система оценивания

1	Заполнение <i>Пропусков 1–10</i> по 0.5 балла	5 баллов
2	Запись <i>Равновесий 1–3</i> по 0.5 балла	1.5 балла
3	Выбор кривой растворимости Ag_2O и запись выражений для двух других кривых по 0.5 балла	1.5 балла
4	Расчет pH суспензии	1 балл
5	Расчет pH минимальной растворимости	1 балл
6	Расчет минимальной растворимости	1 балл
7	Выбор верной формулы для расчета – 1 балл Расчет изменения массы осадка Ag_2O – 1 балл	2 балла
8	Вывод формулы – 1 балл Расчет – 1 балл	2 балла
		ИТОГО: 15 баллов

Решение задачи 11-2 (автор: Богородская М.А.)

1. Зная плотность вещества, и его структуру не трудно определить молярную массу.

Рассмотрим элементарную ячейку (на рисунке она выделена жирными линиями, атомы принадлежащие ячейке обведены). Восемь атомов в вершинах принадлежат данной ячейки только частично (в среднем на 1/8), один атом в объёме ячейки принадлежит полностью. Таким образом, в ячейке два атома. Площадь основания ячейки равна удвоенной площади равностороннего треугольника со стороной a $S = \cos(60^\circ) \cdot a^2$, тогда её объём $V_{\text{яч}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$. Так как все расстояния между соседними атомами равны, то параметр c равен удвоенной высоте тетраэдра с ребром a : $c = 2 \frac{\sqrt{6}}{3} a$. Тогда объём ячейки составит $V_{\text{яч}} = \sqrt{2} a^3$. Параметр a – это удвоенный радиус атома, т.е. $a = 2 \cdot R = 2.75 \text{ \AA}$. Тогда объём ячейки:

$$V_{\text{яч}} = 8\sqrt{2}R^3 = 29.41 \text{ \AA}^3.$$

2. Атом в плотнейшей шаровой упаковке представляет собой шар:

$$2 \cdot V_{\text{атома}} = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = 10.88 \text{ \AA}^3 = 10.88 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$$

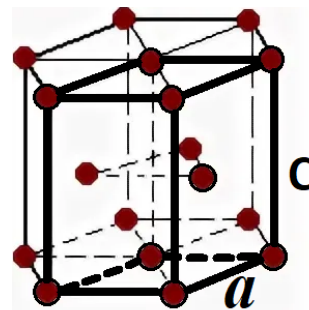
Тогда один моль атомов будет занимать:

$$V_{\text{М}} = V \cdot N_{\text{Аатома}} = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 10.88 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 = 6.55 \text{ см}^3$$

Доля шаров в объёме ячейки составляет $\frac{2 \cdot 10.88}{29.41} = 0.74$, значит 1 моль вещества будет иметь

объём $\frac{6.55}{0.74} = 8.85 \text{ см}^3$, а масса 1 моль вещества составит $M = \rho \cdot V \approx 186.1 \text{ г/моль}$. Откуда

X – рений.



В изображенной гексагональной призме находится 6 атомов металла (12 в вершинах, внутри гексагональной призмы находится только $\frac{1}{6}$ каждого из них; 2 на гранях, внутри находятся $\frac{1}{2}$ каждого и 3 атома, принадлежащие целиком) расчет можно проводить и для неё. Объем гексагональной призмы: $V = 24\sqrt{2}R^3$, объем шарообразных атомов: $6 \cdot V_{\text{атома}} = 8\pi R^3$, доля атомов в объеме гексагональной призмы:

$$\frac{8\pi R^3}{24\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

Радионуклид ${}^A_Z\text{X}$ счетным числом нейтронов должен иметь атомную массу меньше средней, т.е. число нейтронов 110, а радиоактивный нуклид ${}^{A+2}_Z\text{X}$, содержит 112 нейтронов. Т.е. ${}^{185}_{75}\text{Re}$ и ${}^{187}_{75}\text{Re}$, соответственно.

Определим состав молибденита: $\omega_{\text{Mo}} = 59.94\%$. Молярная масса, в расчете на один атом молибдена в формульной единице: $M(\text{молибденит}) = 95.96/0.5994 \approx 160 \text{ г/моль}$. Что соответствует MoS_2 , а изоморфный ему $\text{X1} = \text{ReS}_2$.

При обжиге сульфида образуется летучий оксид рения $\text{X2} = \text{Re}_2\text{O}_7$. А сильная кислота $\text{X3} = \text{HReO}_4$.

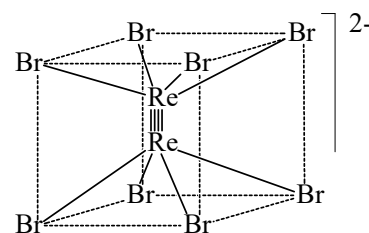
Из 1.100 г KReO_4 образуется 2.21 г X4 с выходом 91%, т.е. теоретически могло образоваться $2.210/0.91=2.4286$ г. $\nu(\text{KReO}_4) = \frac{1.100}{289.3} = 3.802 \cdot 10^{-3}$ моль,

$$\nu(\text{X4}) = \frac{1}{2}\nu(\text{KReO}_4) = 1.901 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\text{Тогда } M(\text{X4}) = \frac{2.4286 \text{ г}}{1.901 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 1277.5 \text{ г/моль}$$

Вещество X4 содержит 2 атома рения по условию задачи, а также атомы брома и атомы цезия CsRe_2Br_m .

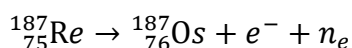
$M(\text{X4}) = 132.91 l + 186.21 \cdot 2 + 79.904 \cdot m = 1277.5 \text{ г/моль}$. Перебирая m и l получаем при $l = 2$ и $m = 8$ формулу $\text{Cs}_2[\text{Re}_2\text{Br}_8]$ (X5). Связь $\text{Re} - \text{Re}$ 2.24 Å почти на 20 % короче аналогичной связи в простом веществе 2.75 Å и даже короче двойной связи Re-Re (2.49 Å), поэтому, обладает высокой кратностью. В соединении $\text{Cs}_2[\text{Re}_2\text{Br}_8]$ реализуется четверная связь: сочетание σ - π - , π - и δ - связи.



3. Уравнения химических реакций:

- 1) $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$
- 2) $4\text{ReS}_2 + 15\text{O}_2 = 2\text{Re}_2\text{O}_7 + 8\text{SO}_2$
- 3) $\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HReO}_4$
- 4) $2\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 4\text{H}_2 = 2\text{Re} + \text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 5) $2\text{KReO}_4 + 4\text{H}_3\text{PO}_2 + 8\text{HBr} + 2\text{CsBr} = \text{Cs}_2[\text{Re}_2\text{Br}_8] \downarrow + 4\text{H}_3\text{PO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{KBr}$

При радиоактивном распаде $^{187}_{75}\text{Re}$ должен получиться благородный металл, единственный вариант – осмий, если происходит β^- -распад:



4. Из приведенной формулы радиоактивного распада: $N_t = N_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}$ можно вывести формулу для расчета возраста радиоактивного материала:

$$t = \log_2 \frac{N_0}{N_t} T_{1/2} = \log_2 \left(\frac{N_t + D}{N_t} \right) \cdot T_{1/2} = \log_2 \left(1 + \frac{D}{N_t} \right) \cdot T_{1/2},$$

где D – количество дочерних ядер (в данном случае $^{187}_{76}\text{Os}$). Количество радиоактивных ядер ^{187}Re составляет 62.6 % от общего количества ядер природного рения: $N_t = 0.626 \cdot \text{nat}N(\text{Re})$.

Возраст карельских молибденитов: $t_{\text{Карел.}} = 43.5 \cdot \log_2 \left(1 + \frac{1}{35 \cdot 0.626} \right) = 2.8$ (млрд лет).

Система оценивания:

1	Расчет <i>ответ без вывода формул – 0 баллов</i>	1 балл
2	Элемент X – 1 балл, Радионуклиды X по 0.5 балла Состав молибденита – 1 балл Вещества X1 – X4 по 1 баллу	7 баллов
3	Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу Уравнение радиоактивного распада – 1 балл	6 баллов
4	Расчет возраста молибденита 1 балл	1 балла
		ИТОГО: 15 баллов

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

1. Подходят O_2 , N_2 , CH_4 – все они растворимы в воде намного хуже CO_2 .

Принимается также H_2S – он растворим лучше в силу того, что молекула полярна.

2. При 15°C в 1 л воды растворяется $4.54 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3 = 0.0454$ моль CO_2 объемом

$$V = 0.0454 \cdot 8.314 \cdot 288 / 101.3 = 1.07 \text{ л.}$$

При 20°C в 1 л воды растворяется 0.0391 моль CO_2 объемом

$$V = 0.0391 \cdot 8.314 \cdot 293 / 101.3 = 0.94 \text{ л.}$$

Любое из этих двух значений принимается за верный ответ.

$$3. K_{298} = \frac{[\text{CO}_2]}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{0.034}{1} = 0.034.$$

Принимается также выражение и значение через концентрации:

$$K_{c,298} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{p-p}}}{[\text{CO}_2]_{\text{г}}} = \frac{0.034}{\frac{101.3}{8.314 \cdot 298}} = 0.83.$$

4. Из соотношения $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT}$ следует: $\Delta H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)}$. По этой формуле при любых парах температур получается ΔH° в диапазоне от -22 до -20 кДж/моль.

Значение, полученное методом МНК: $\Delta H^\circ = -20.7$ кДж/моль.

5. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$.

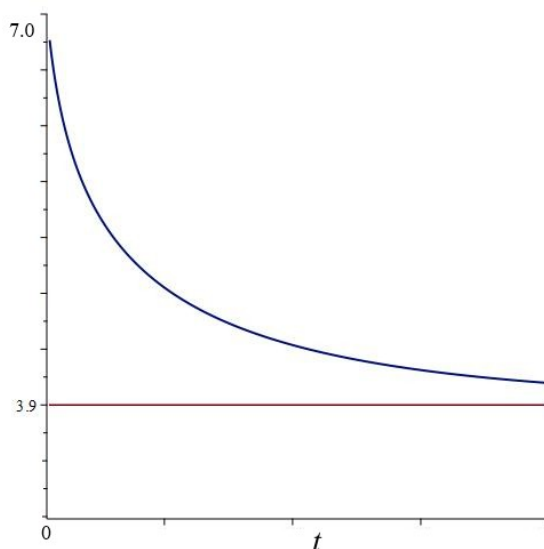
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C(\text{CO}_2)}.$$

Равновесная концентрация CO_2 в водном растворе практически равна исходной, потому что угольная кислота – очень слабый электролит.

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_1 C(\text{CO}_2)} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 0.034} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

$$\text{pH} = -\lg(1.2 \cdot 10^{-4}) = 3.9.$$

6. Концентрация CO_2 монотонно возрастает со временем от 0 до равновесного значения по закону: $[\text{CO}_2](t) = 0.034(1 - e^{-kt})$, $[\text{H}^+]$ растёт пропорционально $[\text{CO}_2]^{1/2}$, а pH монотонно убывает от 7 до равновесного значения 3.9 (асимптота):



7. Из таблиц 1 и 2 следует, что растворимость убывает с ростом температуры и солёности воды. Самый тёплый и самый солёный водоём – Красное море, а самый холодный и самый пресный – Байкал. Правильный ряд: Красное море < Чёрное море < Байкал.

Система оценивания

1	0.5 балла за выбор газа, 0.5 баллов за сравнение растворимости с обоснованием (без обоснования – 0 баллов).	1 балл
2	2 балла – за любую из двух температур (15 °С или 20 °С) с расчётом (без расчёта – 0 баллов).	2 балла
3	Выражение для константы – 1 балл, значение – 1 балл.	2 балла
4	Правильный ответ (от –22 до –20 кДж/моль) с расчётом – 2 балла Ответ без расчёта – 0 баллов.	2 балла
5	Правильная формула для расчёта – 1 балл Значение рН – 2 балла Ответ без расчёта – 0 баллов	3 балла
6	1 балл – монотонно убывающая функция 1 балл – убывающая функция, стремящаяся к пределу 1 балл – указано рН _{нач} 1 балл – указано рН _{равнов.} Штраф: не подписаны оси – минус 1 балл.	4 балла
7	1 балл за правильную последовательность с объяснением. Без объяснения – 0 баллов.	1 балл
		ИТОГО: 15 баллов

Решение задачи 11-4 (автор: Крысанов Н.С.)

1. Первый ассоциативный ряд, содержащий плакат с надписью «Молодёжь на новые земли!», фотографию Никиты Сергеевича Хрущёва и стебель кукурузы, посвящён событиям середины прошлого века. В то время в СССР началось активное освоение целинных земель современного Казахстана, Сибири и Дальнего Востока, на которых планировалось выращивать сельскохозяйственные культуры. Данная информация позволяет предположить, что *сырьё 1*, упомянутое в условии задачи, — это **сельскохозяйственные отходы** или **биомасса**. Близкие по смыслу ответы также считаются верными и могут быть оценены полным баллом.

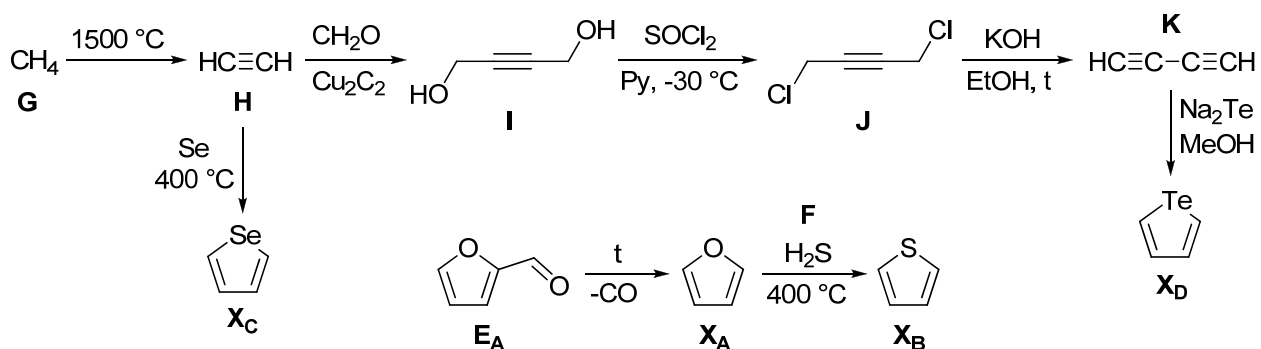
Ассоциативный ряд к *сырью 2* содержит карту его основных месторождений на территории России и ёмкости для его хранения с указанной на них температурой «-163 °С». Основные запасы *сырья 2* на территории нашей страны находятся в Ямало-Ненецком автономном округе и прилежащем к нему Карском море. Широко известно, что этот регион России в первую очередь известен добычей **природного газа**. Именно резервуар для хранения сжиженного природного газа (СПГ) представлен на втором рисунке.

2–3. Элементы **A–D**, входящие в состав соединений $X_A–X_D$, находятся в одной группе Периодической системы. Простое вещество жёлтого цвета, образующееся при окислении **F**, содержит элемент **B**, поскольку газ **F** используется для превращения X_A в X_B . В то же время простое вещество, образованное элементом **C**, обладает красной окраской. Под это описание отлично подходят сера и селен, расположенные по соседству в шестнадцатой группе Периодической системы. Тогда элементы **A–D** – это халькогены: **A** – O, **B** – S, **C** – Se,

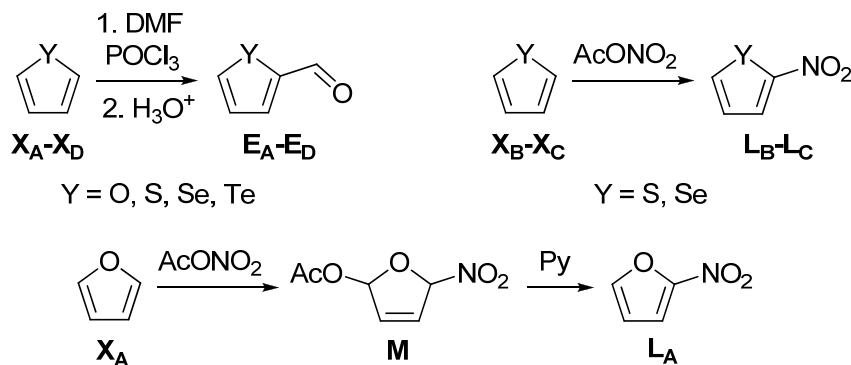
D – Te. Также возможен выход на эти элементы через численные данные (отношения молекулярных масс) путём перебора.

Основным компонентом природного газа является метан **G** – CH_4 , высокотемпературный пиролиз которого позволяет получить ацетилен **H** – $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Обработка ацетилена избытком формальдегида в присутствии ацетиленида меди, также известная как реакция Фаворского-Реппе, позволяет получить бутин-2-диол-1,4 **I** – $\text{HOCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH}$. При его взаимодействии с хлористым тионилем SOCl_2 в присутствии пиридина образуется 1,4-дихлорбутин-2 **J** – $\text{ClCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Cl}$. Обработка **J** избытком горячего этанольного раствора гидроксида калия позволяет получить углеводород состава C_4H_2 , также известный как диацетилен **K** – $\text{HC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CH}$. При взаимодействии диацетилена с метанольным раствором теллурида натрия образуется вещество **X_D**. Поскольку соединение **X_C** является единственным продуктом взаимодействия селена и ацетилена, то его состав можно описать формулой $(\text{C}_2\text{H}_2)_x\text{Se}$, тогда общий для всех веществ фрагмент – $\text{C}_{2x}\text{H}_{2x}$. Исходя из схемы получения **X_D** логично предположить, что оно имеет состав $\text{C}_4\text{H}_4\text{Te}$, тогда **X_C** – $\text{C}_4\text{H}_4\text{Se}$, **X_B** – $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, **X_A** – $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$. Установить молекулярные формулы **X_A**–**X_D** можно и из численных данных. Обозначим массу общего для **X_A**–**X_D** фрагмента как x и воспользуемся соотношением молекулярных масс для какой-либо пары соединений. Например, для **X_A** и **X_D** имеем уравнение $(x + 15.999) \cdot 2.64 = x + 127.60$, корнем которого является $x = 52.05$, что соответствует фрагменту C_4H_4 . Таким образом, в условии задачи речь идёт о халькогенсодержащих гетероциклах: фуране (**X_A**), тиофене (**X_B**), селенофене (**X_C**) и теллурофене (**X_D**).

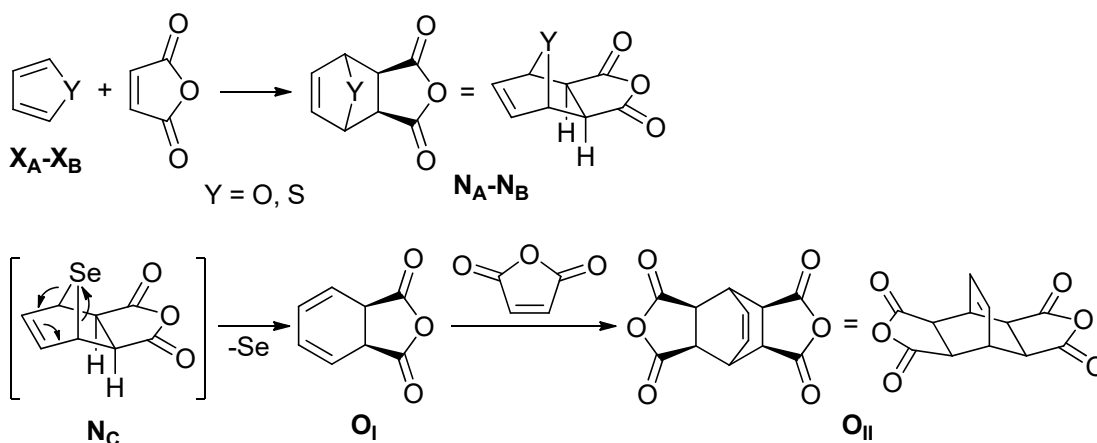
Соединение **F**, используемое для превращения фурана в тиофен и сгорающее в недостатке кислорода с образованием серы, — это сероводород H_2S . Вещество **E_A**, которое при нагревании разлагается на фуран и монооксид углерода в соотношении 1:1 – это 2-формилфуран, также известный как фурфурол. Фурфурол образуется при дегидратации и циклизации пентоз $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ под действием концентрированной серной кислоты. Они же, в свою очередь, входят в состав полисахарида гемицеллюлозы — одного из компонентов клеточных стенок растений. Природные остатки пентоз в составе полисахаридов содержат неразветвлённую углеродную цепь, поэтому соединение **E_A** содержит формильный заместитель во втором положении фуранового кольца.



Теперь рассмотрим химические свойства веществ X_A – X_D . Являясь ароматическими соединениями, они активно вступают в реакции электрофильного замещения. В случае пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом такие реакции преимущественно идут в α -положение относительно гетероатома. Взаимодействие с *N,N*-диметилформамидом в присутствии оксида-трихлорида фосфора с последующим гидролизом представляет собой формилирование по Вильсмайеру-Хааку. Таким образом, X_A – X_D дают соответствующие 2-формилзамещённые производные E_A – E_D . Реакция с ацетилнитратом – это нитрование, а L_B и L_C – это 2-нитротиофен и 2-нитроселенофен, соответственно. Теперь установим соединение M . Для массовой доли углерода 41.6% не получается подобрать структуру с 4 атомами углерода, которая бы содержала нитрогруппу. Зато, если предположить 6 атомов углерода (т.е. введение ацетильной группы), то $M(M) = 12.011 \cdot 6 / 0.416 = 173.2$ г/моль, что соответствует брутто-формуле $C_6H_7NO_5$ – продукту присоединения ацетилнитрата к фурану. С учётом того, что M не содержит сопряжённых с чем-либо связей $C=C$, получаем 5-нитро-2,5-дигидрофуран-2-илацетат. При действии на него пиридина отщепляется молекула уксусной кислоты и образуется 2-нитрофуран L_A .



Малеиновый ангидрид – типичный диенофил в реакции Дильса-Альдера. Фуран и тиофен при взаимодействии с ним дают соответствующие аддукты N_A – N_B . Интересно, что, хотя в реакции Дильса-Альдера обычно преобладают *эндо*-аддукты, в данном случае основными продуктами реакции являются *экзо*-изомеры (продукты термодинамического контроля). В случае селенофена образующийся аддукт N_C неустойчив и распадается с выделением селена (такая хелетропная реакция аналогична ретро-реакции Дильса-Альдера). Полученный в результате диен O_I может далее вступить в реакцию Дильса-Альдера с ещё одной молекулой малеинового ангидрида с образованием аддукта O_{II} . В качестве верной структуры O засчитывается любой из этих двух вариантов.



4. В ряду фуран → тиофен → селенофен → теллурофен возрастает ароматичность гетероциклической системы. Реакция Дильса-Альдера нарушает ароматичность, поэтому реакционная способность гетероциклов в этом ряду падает.

Система оценивания:

1.	Определение двух видов сырья – по 1 баллу <i>Если ответ не подтверждён логически – 0 баллов</i>	2 балла
2.	Определение веществ X_A-X_D – по 0.75 балла Определение веществ $F-K$, M и O – по 0.75 балла Определение веществ E_A-E_D , L_A-L_C и N_A-N_B (оценивается по одной структуре для каждого из трёх наборов соединений) – по 0.75 балла <i>Стереохимия веществ N_A-N_B и O не оценивается</i>	11.25 балла
3.	Тривиальные названия веществ X_A-X_D – по 0.25 балла	1 балл
4.	Объяснение различной реакционной способности X_A-X_D – 0.75 балла <i>Засчитывается разумное обоснование, основанное на росте ароматичности в ряду от X_A до X_D</i>	0.75 балла
	ИТОГО:	15 баллов

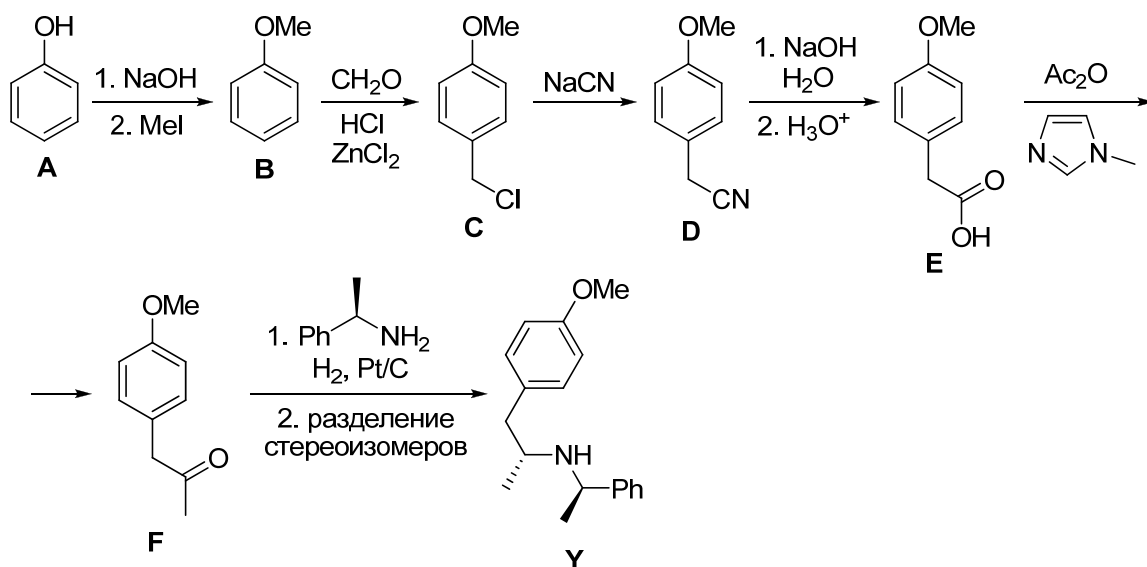
Решение задачи 11-5 (автор: Зима А.М.)

1. Поскольку в первой цепочке открыто только конечное соединение Y , можно ее расшифровывать, двигаясь с конца. На последней стадии по условиям реакции узнается восстановительное аминирование карбонильных соединений, поэтому можно сделать вывод, что F представляет собой кетон, что также подтверждается брутто-формулой с двумя атомами кислорода и степенью ненасыщенности 5. Стадия превращения E в F – это неочевидная реакция Дэйкина-Уэста. Сопоставление брутто-формул этих соединений показывает, что в ходе реакции атом кислорода был формально заменен на фрагмент CH_2 . С учетом использования на этой стадии уксусного ангидрида в качестве реагента можно

предположить замещение группы COOH на COCH_3 . Последовательность превращений из **C** в **E**, содержащее три атома кислорода, по-видимому, представляет собой удлинение углерод-углеродной цепи путем введения цианогруппы в **C** с последующим ее гидролизом до карбоксильной группы в **E**. Условия превращения **B** в **C** представляют собой реакцию хлорметилирования **B**, которое в таком случае имеет брутто-формулу:

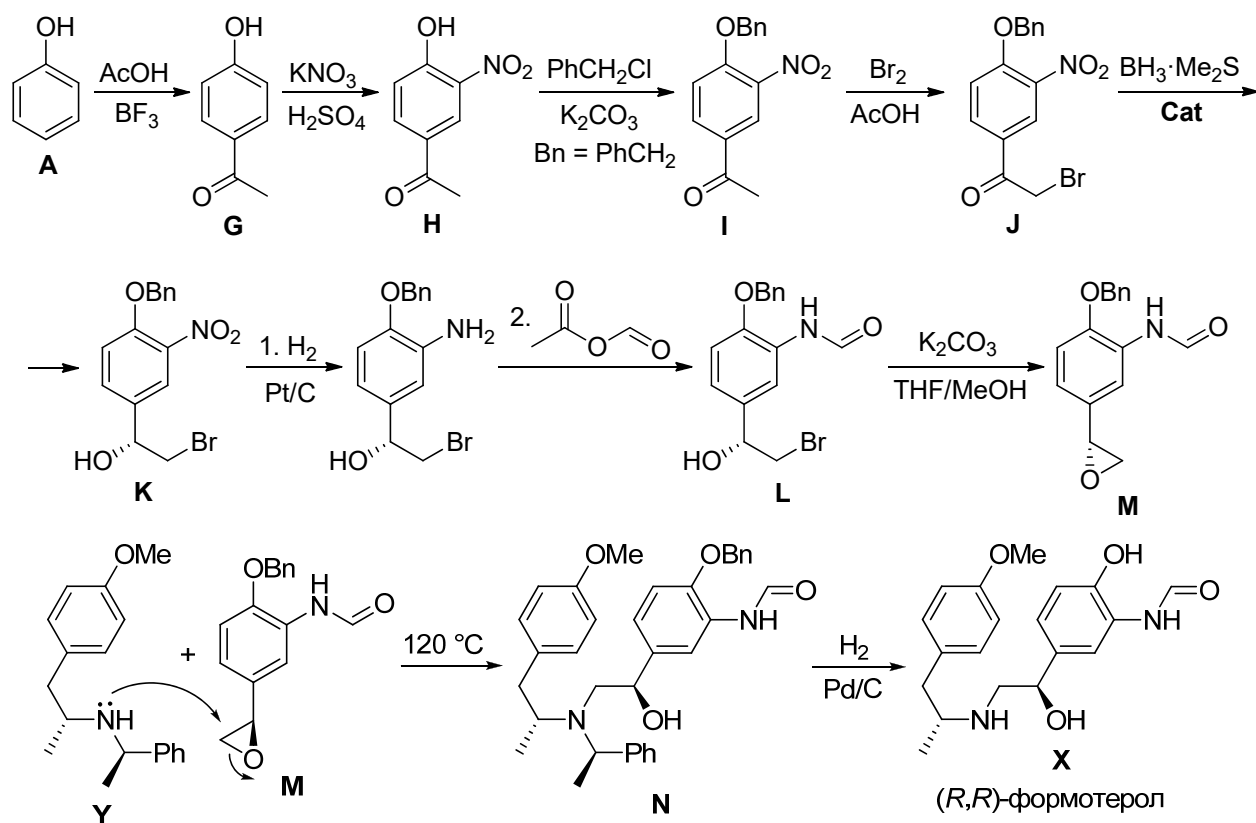


Брутто-формула **B** отличается от **A** на одну метильную группу, которая вводится на стадии получения **B**. Судя по условиям первой реакции и брутто-формуле **A**, речь идет о феноле (**A**). Можно разгадать эту последовательность превращений и в «прямом» порядке, начав с фенола.



2. На первой стадии происходит ацилирование фенола **A** уксусной кислотой в присутствии кислоты Льюиса BF_3 . Вариант ацилирования по атому кислорода можно исключить, так как стадия **H** \rightarrow **I** требует наличия свободной фенольной группы. Значит, реакция идет в *para*-положение с образованием вещества **G** (направление ацилирования устанавливается по приведенному в условии скелету **X**). Далее после нитрования образуется вещество **H**, у которого затем защищают свободную гидроксигруппу с помощью бензильной защиты с образованием **I**. Далее происходит бромирование кетона **I** в α -положение к карбонильной группе, после чего полученное вещество **J** вступает в каталитическую реакцию восстановления карбонильной группы с образованием **K**. Использование хирального катализатора для восстановления дополнительно указывает на то, что именно на этой стадии синтеза вводится хиральный центр (что также позволяет исключить вариант восстановления нитрогруппы, так как в этом случае использовать хиральный катализатор незачем). Конфигурацию хирального центра можно установить, проследив дальнейшие превращения в вещество **X** (а для него конфигурация напрямую следует из названия – *(R,R)*-формотерол). При действии на **K** водорода на платиновом

катализаторе может происходить восстановление нитрогруппы в аминогруппу, либо удаление бензильной защиты. Приведенная в условии брутто-формула продукта **L** однозначно указывает на то, что бензильная группа на этой стадии не отщепляется. Значит, идет восстановление нитрогруппы, после чего происходит формилирование полученного амина с образованием вещества **L**. Здесь стоит обратить внимание на два момента. Во-первых, аминогруппа более нуклеофильна, чем гидроксигруппа, поэтому она реагирует в первую очередь. Во-вторых, в смешанном ангидриде аминогруппа атакует именно формильную, а не ацетильную группу, поскольку на атоме углерода последней положительный заряд ниже из-за электронодонорных свойств метильного заместителя. Далее под действием карбоната калия **L** превращается в эпоксид **M**, который затем раскрывается после атаки амином **Y** с образованием **N**. Последняя стадия синтеза **X** направлена на снятие защитных групп бензильного типа с фенольной группы и с атома азота, на что однозначно указывают приведенные в условии фрагмент структуры **X** и массовое содержание углерода.



Литература: L. Huang, J. Liu, W. Shan, B. Liu, A. Shi, X. Li, *Chirality*, **2010**, 22, 206–211.

Система оценивания:

1	Структурные формулы A – F по 1 баллу	6 баллов
2	Структурные формулы G – N и X – по 1 баллу <i>Если конфигурация хиральных центров указана неверно или вообще не указана – по 0.75 балла</i>	9 баллов
ИТОГО:		15 баллов