

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**

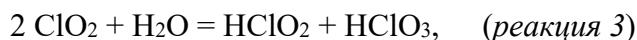
2025–2026

## Теоретический тур

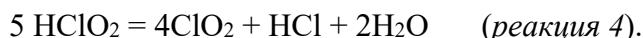
### Десятый класс

#### Решение задачи 10-1 (автор: Седов И.А.)

1. Наиболее известными токсичными желто-зелеными газами являются хлор и диоксид хлора. При растворении в воде хлор образует кислоты  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}$ , последняя неустойчива, однако не разлагается с выделением хлора. Диоксид хлора  $\text{ClO}_2$  медленно гидролизуется с образованием хлорноватой и хлористой кислот:



при этом хлористая кислота легко разлагается с выделением  $\text{ClO}_2$ :

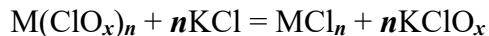


Также одновременно может протекать разложение по уравнению

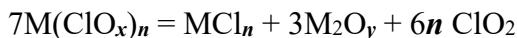


Таким образом,  $\mathbf{G} = \text{ClO}_2$ .

Очевидно, что  $\mathbf{X}$  является солью одной из кислородсодержащих кислот хлора, выделяющейся при разложении  $\text{ClO}_2$ . Соль  $\mathbf{Y}$  – хлорид металла  $\mathbf{M}$ , входящего в  $\mathbf{X}$ , малорастворим в воде. Твердое бинарное соединение  $\mathbf{Z}$  в таком случае, вероятнее всего, оксид того же металла (запишем его формулу как  $\text{M}_2\text{O}_y$ ). Попробуем записать в общем виде уравнения реакций 1 и 2. Реакция 1 имеет вид:



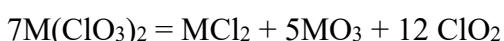
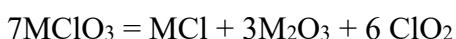
Т.к. в реакции 1 из 1 моль  $\mathbf{X}$  образуется 1 моль хлорида, то по условию задачи в реакции 2 1 моль хлорида должен образоваться из 7 моль  $\mathbf{X}$ :



Чтобы число атомов кислорода с обеих сторон было одинаково, коэффициент при  $\text{ClO}_2$  должен быть равен  $(7n \cdot x - 3y)/2$ . Значит,  $7n \cdot x - 3y = 12n$ ,  $y = (7n \cdot x - 12n)/3$ . Катионы металлов со степенью окисления выше 2 всегда сильно или полностью гидролизованы в воде, поэтому их хлориды состава  $\text{MCl}_n$  не могут выпасть в осадок, значит  $n < 3$ . При этом  $x$  гипотетически может принимать значения от 1 до 4, а  $y < 9$ . Найдем все целые положительные значения  $y$  для таких  $x$  и  $n$ :

$n \backslash x$	1	2	3	4
1	–	–	3	–
2	–	–	6	–

Две возможные реакции:



Малорастворимыми хлоридами одновалентных металлов являются  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Из соответствующих металлов только таллий легко образует относительно устойчивый к нагреванию оксид  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .

Малорастворим также хлорид двухвалентного свинца, но  $\text{PbO}_3$  не существует.

Значит,  $\mathbf{X} = \text{TlClO}_3$ ,  $\mathbf{Y} = \text{TlCl}$ ,  $\mathbf{Z} = \text{Tl}_2\text{O}_3$ .

Зеленый цвет фейерверкам придают с помощью солей бария. Значит, одна из исходных солей – хлорат бария. Нетоксичная, нерастворимая в воде и кислотах соль бария – сульфат.

Для подтверждения состава  $\mathbf{X}$  можно использовать данные о массах солей:

Масса  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  равна 3.04 г,  $v = 0.01$  моль, тогда молярная масса хлората металла  $M$  равна 575 или 287.5 г/моль, что подтверждает состав  $\text{TlClO}_3$ .

## 2. Уравнения реакций:

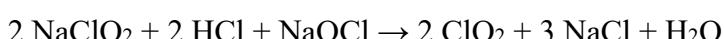
- 1)  $\text{TlClO}_3 + \text{KCl} = \text{TlCl} \downarrow + \text{KClO}_3$
- 2)  $7 \text{TlClO}_3 = \text{TlCl} + 3 \text{Tl}_2\text{O}_3 + 6 \text{ClO}_2$
- 3)  $2 \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$
- 4)  $5 \text{HClO}_2 = 4\text{ClO}_2 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{Tl}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{TlClO}_3$

## 3. Для получения $\text{ClO}_2$ можно использовать следующие методы:

Восстановление хлората калия:



Получение из хлоритов:



## Система оценивания:

<b>1</b>	Формула газа – 2 балла, вещества $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$ по 2 балла <i>без обоснования и подтверждения расчетом – 0 баллов</i>	<b>8 баллов</b>
<b>2</b>	Уравнения реакций – по 1 баллу. <i>при записи уравнений только в общем виде или с неверным металлом уравнения засчитываются только если <math>\mathbf{X}</math> – соль кислородсодержащей кислоты хора и все коэффициенты расставлены верно, иначе 0 баллов.</i>	<b>5 баллов</b>
<b>3</b>	Любое верное уравнение реакции синтеза $\text{ClO}_2$ – 2 балла	<b>2 балла</b>
		<b>ИТОГО: 15 баллов</b>

Stern, K.H. (2000). High Temperature Properties and Thermal Decomposition of Inorganic Salts with Oxyanions (1st ed.)

## **Решение задачи 10-2 (авторы: Бречалов А.А., Бабитова Е.С.)**

1. Исходя из удельной активности посчитаем молярную массу соединения **Z**.

$$A_{уд} = \frac{A}{m} = \frac{\lambda N}{m} = \frac{0.69315}{T_{1/2}} \frac{N}{m} = \frac{0.69315}{T_{1/2}} \frac{N_A}{M}$$

$$T_{1/2} = 138 \text{ сут.} = 138 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 = 11923200 \text{ с}$$

$$M(Z) = \frac{0.69315}{T_{1/2}} \frac{N_A}{A_{уд}} = \frac{0.69315}{11923200} \frac{6.02 \cdot 10^{23}}{7.628 \cdot 10^{13}} \approx 458.80 \text{ г/моль}$$

При взаимодействии простого вещества с хлором образуются хлориды **X** и **Y**. Причем при разложении **Y** образуется **X**, а потеря массы составляет 20.15%. Очевидно, что потеря массы связана с отщеплением **n** атомов хлора. Тогда молярная масса **Y** составляет:

$$M(Y) = \frac{35.453n}{0.2015} = 175.945n, \text{ а } M(X) = 140.492n$$

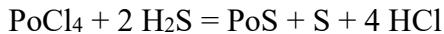
Масса изотопа **RaF** должна быть меньше либо равна 226, т.к. **RaF** образуется при распаде радия, разница в массе  $(226 - M(\text{RaF}))$  должна быть кратна 4, т.к. только альфа-распад меняет массу ядра, и молярная масса не может в разы отличаться от массы радия. Значит **n**  $\geq 2$ , тогда молярная масса **RaF** может быть определена для различного состава **X** (**RaF**)**Cl<sub>x</sub>**:

<b>x</b> =	1	2	3	4	5	6
<b>n</b> = 2	245.531	<b>210.078</b>	174.625	139.172	103.719	68.266
<b>n</b> = 3	386.023	350.57	315.117	279.664	244.211	208.758

Из приведенных данных видно, что **n** не может быть больше 2, т.к. даже для **n** = 3 разумное значение молярной массы получается только при **X** = (**RaF**)**Cl<sub>6</sub>**, тогда **Y** = (**RaF**)**Cl<sub>9</sub>**. Более детальный анализ полученных значений показывает, что всем условиям отвечает только **X** = (**RaF**)**Cl<sub>2</sub>**, **Y** = (**RaF**)**Cl<sub>4</sub>**, а  $M(\text{RaF}) \approx 210 \text{ г/моль}$ . В таблице Д.И.Менделеева этой массе соответствует астат  $^{210}\text{At}$ , однако астат – это галоген, для которых характерны нечетные степени окисления. В результате альфа-распада из At должен получаться Bi. Определим состав комплексной соли **Z**. Ранее рассчитана её молярная масса, что позволяет определить состав как  $(\text{NH}_4)_2[(\text{RaF})\text{Cl}_6]$ , т.е. в этой соли **RaF** проявляет с.о. +4, что нехарактерно как для Bi, так и для At. Если **RaF** – это Po, тогда **RaG** – это Pb, в этом случае четные степени окисления вполне характерны, а для свинца известен гексахлороплюмбат аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ . Если же **RaF** – это Pb, то **RaG** – Hg, а для ртути с.о. +4 в соединениях не встречается.

Таким образом, химически обоснованным можно считать только ответ **RaF** =  $^{210}\text{Po}$ , **RaG** =  $^{206}\text{Pb}$ . Тогда **X** = **PoCl<sub>2</sub>**, **Y** = **PoCl<sub>4</sub>**, **Z** =  $(\text{NH}_4)_2[\text{PoCl}_6]$ .

При взаимодействии  $\text{PoCl}_2$  и  $\text{PoCl}_4$  с сероводородом образуется один и тот же продукт **A**, содержащий  $\text{Po}$ . Это возможно только в том случае, если  $\text{PoCl}_4$  восстанавливается сероводородом:



Таким образом, **A** =  $\text{PoS}$ .

При взаимодействии  $\text{PoCl}_4$  с азотной кислотой образуется нерастворимое соединение **B**. Известны масса **B**, количество вещества нитрат-ионов. Количество **Y** охарактеризовано активностью  $A = 3.70 \cdot 10^{10}$ . Активность зависит от числа атомов радиоактивного элемента:

$$N = \frac{A}{\lambda} = A \frac{T_{1/2}}{0.69315} = 3.70 \cdot 10^{10} \cdot \frac{138 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60}{0.69315} = 6.365 \cdot 10^{17}$$

Зная число атомов, можно определить количество вещества:

$$v = \frac{N}{N_A} = \frac{6.365 \cdot 10^{17}}{6.02 \cdot 10^{23}} \approx 1.057 \cdot 10^{-6} = 1.057 \text{ мкмоль}$$

Значит мольное отношение нитрат-ионов к полонию в полученном соединении равно  $1.59 : 1.057 = 1.5 : 1$ .

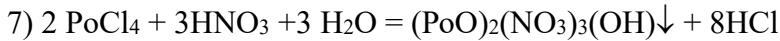
Вычислим молярную массу **B** в расчете на один атом полония:

$$M = \frac{m}{v} = \frac{346 \text{ мкг}}{1.057 \text{ мкмоль}} \approx 327.34 \text{ г/моль}$$

Так как на 1 моль  $\text{Po}$  приходится 1.5 моль нитрат-ионов умножим молярную массу на 2 и запишем формулу в виде:  $\{\text{Po}_2(\text{NO}_3)_3\}^{5+}$ ... на многоточие в этой формуле приходится:  $327.34 \cdot 2 - 210 \cdot 2 - (14.007 + 15.999 \cdot 3) \cdot 3 \approx 48.7 \text{ г/моль}$  и заряд (5-). Хлорид ионы не могут компенсировать заряд известной части формульной единицы, рассмотрим возможные варианты: 5 гидроксид-ионов имеют слишком большую массу, два иона  $\text{O}^{2-}$  имеют массу лишь 32 г/моль, т.е. остается  $48.7 - 32 = 16.7$ , что близко к массе гидроксид-иона  $\text{OH}^-$ . Формулу **B** можно записать в виде  $(\text{PoO})_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH})$  либо в виде  $\text{Po}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH})$ , порядок записи анионов для решения задачи также не принципиален, т.е. запись  $\text{Po}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_3\text{O}_2$  и аналогичные перестановочные оценивается полным баллом, однако общепринятой является запись **B** =  $(\text{PoO})_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH})$ .

## 2. Уравнения реакций:

- 1)  $\text{Po} + \text{Cl}_2 = \text{PoCl}_2$
- 2)  $\text{Po} + 2 \text{Cl}_2 = \text{PoCl}_4$
- 3)  $\text{PoCl}_4 = \text{PoCl}_2 + \text{Cl}_2$
- 4)  $\text{PoCl}_4 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} = (\text{NH}_4)_2[\text{PoCl}_6]$
- 5)  $\text{PoCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{S} = \text{PoS} + \text{S} + 4 \text{HCl}$



3. Т.к. ответ на данный вопрос не зависит от ответа на первый будем использовать обозначение задачи **RaF**, при вековом равновесии активности всех радиоактивных изотопов равны:

$$A_{^{238}U} = A_{\text{RaF}}$$

$$N_{^{238}U} \lambda_{^{238}U} = N_{\text{RaF}} \lambda_{\text{RaF}}$$

$$N_U \frac{0.69315}{T_{1/2}{}^{^{238}U}} = N_{\text{RaF}} \frac{0.69315}{T_{1/2}{}^{\text{RaF}}}$$

отношение числа атомов радиоактивных изотопов относятся так же, как их периоды полураспада:

$$\frac{N_{^{238}U}}{N_{\text{RaF}}} = \frac{T_{1/2}{}^{^{238}U}}{T_{1/2}{}^{\text{RaF}}}$$

Тогда

$$\nu(\text{RaF}) = \frac{N_{\text{RaF}}}{N_A} = N_U \frac{\frac{T_1}{2}{}^{\text{RaF}}}{\frac{T_1}{2}{}^{^{238}U} \cdot N_A} = \frac{m(^{238}U) \cdot N_A}{M(^{238}U)} \frac{\frac{T_1}{2}{}^{\text{RaF}}}{\frac{T_1}{2}{}^{^{238}U} \cdot N_A} = m(^{238}U) \frac{\frac{T_1}{2}{}^{\text{RaF}}}{\frac{T_1}{2}{}^{^{238}U} M(^{238}U)}$$

$$m(^{238}U) = 10^6 \cdot 0.00205 \cdot 0.993 = 2035.65 \text{ г}$$

$$\nu(\text{RaF}) = 2035.65 \frac{138}{4.468 \cdot 10^9 \cdot 365.2425 \cdot 238} \approx 7.23 \cdot 10^{-10} \text{ моль} = 0.723 \text{ нмоль}$$

**Система оценивания:**

1.	Установление изотопов <b>RaF</b> и <b>RaG</b> по 1 баллу	<b>2 балла</b>
2.	Соединения <b>X</b> , <b>Y</b> , <b>Z</b> , <b>A</b> , <b>B</b> – по 1 баллу <i>если RaF определен неверно, то верный количественный состав X, Y, Z, A и B оценивается полным баллом</i>	<b>5 баллов</b>
3.	Уравнения реакций – по 1 баллу <i>Оцениваются только для Po</i>	<b>7 баллов</b>
4.	Расчёт массы полония в тонне руды <i>Оценивается полным баллом независимо от ответа на первый вопрос</i>	<b>1 балл</b>
		<b>ИТОГО: 15 баллов</b>

### Решение задачи 10-3 (автор: Феоктистова А.В.)

1. По тексту задачи можно предположить, что загаданное простое вещество имеет молекулярное строение, т.к. растворяется в органических неполярных растворителях. При комнатной температуре – это твердое вещество. Простое вещество растворяется в щелочи, что скорее всего связано с диспропорционированием. Возможные кандидаты на **X** – это сера ( $S_8$ ), белый фосфор ( $P_4$ ), желтый мышьяк ( $As_4$ ), красный селен ( $Se_8$ ), иод ( $I_2$ ).

В вопросе 1 указано, что **D** и **E** – это 33 и 49 электронные анион-радикалы. Поэтому мышьяк, селен и иод можно не рассматривать. Остаются  $S_8$  и  $P_4$ .

Металл **M** образует растворимый гидроксид, т.е. это щелочной или щелочноземельный металл.

Определим состав **A** и **B**, пользуясь информацией об их кристаллической структуре. Найдем молярные массы бинарных соединений **A** и **B**:

$$\begin{aligned}
 M(\mathbf{A}) &= \rho \cdot V \cdot N_a \cdot \frac{1}{z} = \rho \cdot a^3 \cdot N_a \cdot \frac{1}{z} = \\
 &= 1,856 \frac{\Gamma}{\text{см}^3} \cdot 6.545 \text{\AA}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1} \cdot \frac{1}{4} = \\
 &= 1.856 \cdot 10^6 \frac{\Gamma}{\text{м}^3} \cdot 6.545^3 \cdot 10^{-30} \text{м}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1} \cdot \frac{1}{4} = \\
 &= 78.31 \frac{\Gamma}{\text{моль}} \approx 78 \frac{\Gamma}{\text{моль}}
 \end{aligned}$$

Соотношение черных шаров (**Ч**) к белым шарам (**Б**) – 2 : 1, т.е. формула **A** записывается как  $\text{Ч}_2\text{Б}$ .

$$\begin{aligned}
 M(\mathbf{B}) &= \rho \cdot V \cdot N_a = \rho \cdot a \cdot b \cdot c \cdot \sin(\gamma) \cdot N_a \cdot \frac{1}{z} = \\
 &= 2,04 \frac{\Gamma}{\text{см}^3} \cdot 4.494 \text{\AA} \cdot 4.494 \text{\AA} \cdot 10,228 \text{\AA} \cdot \sin(120^\circ) \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1} \cdot \frac{1}{2} = \\
 &= 2,04 \cdot 10^6 \frac{\Gamma}{\text{м}^3} \cdot 4.494 \cdot 10^{-10} \text{м} \cdot 4.494 \cdot 10^{-10} \text{м} \cdot 10.228 \cdot 10^{-10} \text{м} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1} \cdot \frac{1}{2} = \\
 &= 109,85 \frac{\Gamma}{\text{моль}} \approx 110 \frac{\Gamma}{\text{моль}}
 \end{aligned}$$

Соотношение черных шаров (**Ч**) к белым шарам (**Б**) – 2 : 2, т.е. формула **B** записывается как  $\text{Ч}_2\text{Б}_2$ . Формульные единицы **A** и **B** отличаются на один белый атом, а их молярные массы отличаются на 32 г/моль, следовательно белые шарики – это сера.

Тогда **A** –  $\text{Na}_2\text{S}$ , **B** –  $\text{Na}_2\text{S}_2$ .

Используя информацию о мольном соотношении серы и  $\text{Na}_2\text{S}_2$  в реакции получения вещества **C**, можно определить его формулу –  $\text{Na}_2\text{S}_4$ :



Для определения состава **C** можно использовать данные о массовом соотношении реагентов в **p-ции 4** если представить **C** как  $\text{Na}_2\text{S}_n$ :



В приведенной схеме реакции атомы натрия уравнены, а для того, чтобы уравнить атомы серы необходимо, чтобы  $q + n \cdot p = 2q + 2p$ , т.е.  $q = p (n-2)$ .

Рассчитаем количество вещества  $\text{Na}_2\text{S}$  в предположении, что его 8 г:

$$\nu = \frac{8}{78.04} = 0.1025 \text{ моль}$$

Тогда молярная масса **C**:

$$M(C) = 78.04 \frac{9q}{8p} \approx 87.8 \frac{q}{p} = 87.8 \frac{p(n-2)}{p} = 46 + 32n \Rightarrow n \approx 4$$

Состав анион-радикалов определяется из количества электронов, причем **D** и **E** содержат в своем составе только серу, поскольку сказано «бесцветные кристаллы иодида калия способны менять окраску в присутствии паров **X** на желтую при внедрении **D** или синюю при внедрении **E**». Тогда  $33e^-$ -частица  $\mathbf{D} - S_2^{2-}$  ( $16e^- \cdot 2 + 1e^- = 33e^-$ ), а  $49e^-$ -частица  $\mathbf{E} - S_3^{2-}$  ( $16e^- \cdot 3 + 1e^- = 49e^-$ ).

Итоговый ответ по первому пункту задачи можно представить так:

<b>X</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
$S_8$	$Na_2S$	$Na_2S_2$	$Na_2S_4$	$S_2^{2-}$	$S_3^{2-}$

## 2. Уравнения реакций:

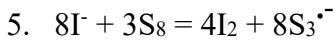
При верном написании уравнений химических реакций с  $S$  (а не с  $S_8$ ) засчитывается полный балл.



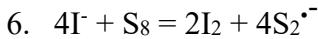
или  $3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$



или  $Na_2S + S = Na_2S_2$



или  $2I^- + 6S = I_2 + 2S_3^{2-}$



или  $2I^- + 4S = I_2 + 2S_2^{2-}$

3. По условию задачи даны массовые содержания всех элементов, входящих в состав содалита:  $\omega(Na) = 18.98\%$ ,  $\omega(Al) = 16.70\%$ ,  $\omega(Si) = 17.39\%$ ,  $\omega(Cl) = 7.31\%$ , тогда  $\omega(O) = 39.62\%$ . Найдем соотношение атомов в образце алюмосиликата  $Na_xAl_ySi_zO_mCl_k$ :

$$x : y : z : m : k =$$

$$= \frac{\omega(Na)}{Ar(Na)} : \frac{\omega(Al)}{Ar(Al)} : \frac{\omega(Si)}{Ar(Si)} : \frac{\omega(O)}{Ar(O)} : \frac{\omega(Cl)}{Ar(Cl)} =$$

$$= \frac{18.98}{22.99} : \frac{16.70}{26.98} : \frac{17.39}{28.09} : \frac{39.62}{16.00} : \frac{7.31}{35.45} =$$

$$= 0.826 : 0.619 : 0.619 : 2.476 : 0.206 =$$

$$= 4 : 3 : 3 : 12 : 1$$

То есть простейшая формула **Z** –  $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$ .

4. Название минерала буквально прописано в названии самой задачи **Y – ультрамарин**. Если  $S_3^{\cdot-}$  придает синюю окраску, а  $S_2^{\cdot-}$  – жёлтую, то при равном количестве этих анион-радикалов будет получаться **зелёный цвет**.

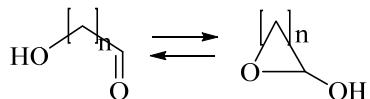
**Система оценивания:**

1.	Вещества <b>A-C</b> , $S_n$ и анион-радикалы <b>D, E</b> по 1 баллу <i>Ответ без какого-либо обоснования оценивается в 0 баллов</i>	<b>6 баллов</b>
2.	Уравнения <b>реакций 1-6</b> по 1 баллу <i>Без коэффициентов – 0.5 балла</i>	<b>6 баллов</b>
3.	Формула алюмосиликата <b>Z</b> – 1 балл	<b>1 балл</b>
4.	Название пигмента <b>Y</b> – 1 балл Определение цвета <b>Z</b> при внедрении <b>D</b> и <b>E</b> – 1 балл	<b>1 балл</b> <b>1 балл</b>
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

**Решение задачи 10-4 (автор: Д. Н. Болматенков)**

1. По данным таблицы видно, что в случае **A** и **B** равновесие сильно смещено в сторону циклической формы, а в случае **C** более стабильной является линейная. Проанализируем факторы, влияющие на положение равновесия циклизации.

В ходе реакции образуется цикл, содержащий  $n + 2$  атомов:



Этот процесс сопровождается повышением жёсткости молекулы и, следовательно, убылью энтропии, которая тем больше, чем длиннее углеродная цепь. За счёт уменьшения энтропии процесс становится термодинамически невыгодным, что приводит к уменьшению константы равновесия реакции. В этом случае соединению **C** с наибольшей вероятностью соответствует значение  $n = 5$ . Различить вещества **A** и **B** сложнее, разница в положении равновесия их циклизации невелика. Однако стоит ожидать, что, как и в случае циклоалканов, шестичленный цикл будет обладать несколько большей стабильностью. Тогда соединению **A** соответствует значение  $n = 4$ , а соединению **B** – значение  $n = 3$ .

2. Для реакций изомеризации константа равновесия может быть выражена через отношение мольных долей:

$$K_A = \frac{100 - 6.1}{6.1} = 15.4$$

Аналогично для  $K_B$  и  $K_C$  получаем 7.77 и 0.176 соответственно.

3. Как уже подчёркивалось выше, циклизация сопровождается уменьшением подвижности молекул и энтропии, поэтому  $\Delta_r S^\circ < 0$ . Величина  $\Delta_r H^\circ$  также меньше 0, что можно объяснить двумя способами. Во-первых, величины  $K$  для **A** и **B** больше 1, что

невозможно при сочетании  $\Delta_rS^\circ < 0$  и  $\Delta_rH^\circ > 0$ . Во-вторых, доля линейной формы для каждого из веществ растёт с температурой, что соответствует уменьшению константы равновесия. Последнее характерно для экзотермических реакций.

Самопроизвольной реакции циклизации делает отрицательная величина  $\Delta_rH^\circ$ , поэтому процесс **энталпийно контролируемый**.

Вычислим для вещества **C** константу равновесия при 35 °C:

$$K_c(35 \text{ } ^\circ\text{C}) = \frac{100 - 89}{89} = 0.124$$

Используя приведённые в условии формулы, составим систему уравнений вида:

$$\Delta_rG^\circ(T_1) = -RT_1\ln K_1 = \Delta_rH^\circ - T_1\Delta_rS^\circ$$

$$\Delta_rG^\circ(T_2) = -RT_2\ln K_2 = \Delta_rH^\circ - T_2\Delta_rS^\circ$$

Или с численными значениями:

$$\Delta_rG^\circ(T_1) = -8.314 \cdot 298.15 \cdot \ln(0.176) = \Delta_rH^\circ - 298.15 \cdot \Delta_rS^\circ$$

$$\Delta_rG^\circ(T_2) = -8.314 \cdot 308.15 \cdot \ln(0.124) = \Delta_rH^\circ - 308.15 \cdot \Delta_rS^\circ$$

Решение системы даёт  $\Delta_rH^\circ = -26.8 \text{ кДж моль}^{-1}$  и  $\Delta_rS^\circ = -104.2 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .

4. Проведём простую оценку погрешностей, используя нижнюю и верхнюю границы заявленного диапазона:

$$K_c(25 \text{ } ^\circ\text{C, мин}) = \frac{100 - 86}{86} = 0.163 \quad K_c(25 \text{ } ^\circ\text{C, макс}) = \frac{100 - 84}{84} = 0.190$$

$$K_c(35 \text{ } ^\circ\text{C, мин}) = \frac{100 - 90}{90} = 0.111 \quad K_c(35 \text{ } ^\circ\text{C, макс}) = \frac{100 - 88}{88} = 0.136$$

Сравнивая эти величины со средними, рассчитанными в пунктах 2 и 3 (0.176 при 25 °C и 0.124 при 35 °C), получаем, что в первом случае абсолютная погрешность составляет 0.013–0.014 единиц, относительная – около 8 %; во втором случае абсолютная погрешность 0.012–0.013 единиц, относительная – около 10 %. Отметим, что строгий расчёт с использованием статистических подходов даёт близкие результаты.

Оценим, как будут изменяться  $\Delta_rH^\circ$  и  $\Delta_rS^\circ$ . Нетрудно заметить, что предельные значения будут достигаться, если использовать пары:

$$K(25 \text{ } ^\circ\text{C, мин}) - K(35 \text{ } ^\circ\text{C, макс})$$

$$\text{и } K(25 \text{ } ^\circ\text{C, макс}) - K(35 \text{ } ^\circ\text{C, мин}).$$

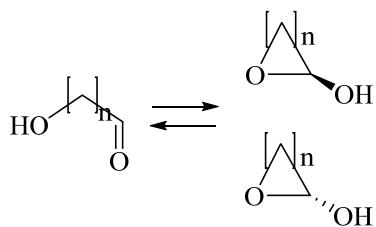
В первом случае  $\Delta_rH^\circ = -13.5 \text{ кДж моль}^{-1}$  и  $\Delta_rS^\circ = -60.5 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , во втором –  $\Delta_rH^\circ = -41.2 \text{ кДж моль}^{-1}$  и  $\Delta_rS^\circ = -151.9 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .

При средних  $\Delta_rH^\circ = -26.8 \text{ кДж моль}^{-1}$  и  $\Delta_rS^\circ = -104.2 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  получаем, что абсолютные погрешности составляют 13–14 кДж моль<sup>-1</sup> для  $\Delta_rH^\circ$  и 44–48 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для  $\Delta_rS^\circ$ , относительные погрешности – 49–54 % для  $\Delta_rH^\circ$  и 42–46 % для  $\Delta_rS^\circ$ .

Отметим, что применение строгих статистических подходов, которые не будут рассмотрены в решении, даёт несколько меньшие погрешности:  $\pm 9.8 \text{ кДж моль}^{-1}$  для  $\Delta_rH^\circ$  (относительная погрешность 36 %) и  $33 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  для  $\Delta_rS^\circ$  (относительная погрешность 31 %).

Повысить точность определения этих параметров можно посредством увеличения разности температур между измерениями, что приведёт к уменьшению вариации наклонов функций  $\Delta_rG^\circ(T)$  и  $\ln K(1/T)$ .

5. В ходе циклизации происходит образование асимметрично замещённого атома углерода, то есть возникает хиральный центр:



Вероятность атаки на карбонильную группу с каждой из сторон одинакова, поэтому эти энантиомеры образуются в равных количествах. В результате в растворе существует смесь линейной формы (*L*) и равных количеств *R*- и *S*-изомеров циклической формы (*C<sub>R</sub>*, *C<sub>S</sub>*). Для равновесия  $C_R = C_S$   $K = 1$ .

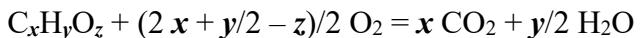
Формы *L* в растворе 11.4 %, поэтому доли *C<sub>R</sub>* и *C<sub>S</sub>* составят по 44.3 %. Тогда для реакций превращения *L* в *C<sub>R</sub>* или *C<sub>S</sub>*  $K = 3.89$ .

#### Система оценивания:

1	Верные соответствия буква – величина <i>n</i> с объяснением – по 0.5 балла, (без объяснения – 0 баллов)	1.5 балла
2	Величины констант равновесия для трёх реакций – по 0.5 балла	1.5 балла
3	Знаки $\Delta_rH^\circ$ и $\Delta_rS^\circ$ с объяснением – по 0.5 балла (без объяснения – 0 баллов) Расчёт $\Delta_rH^\circ$ и $\Delta_rS^\circ$ – по 1 баллу (неверный знак – 0 б, отсутствие размерности – штраф 50 %) Указание на энталпийный контроль с объяснением – 1 балл (без объяснения – 0 баллов)	4 балла
4	Расчёт относительной или абсолютной погрешности <i>K</i> любым способом при одной температуре – 1 балл Расчёт погрешностей величин $\Delta_rH^\circ$ и $\Delta_rS^\circ$ любым способом – по 2 балла	5 баллов
5	Указание на существование <i>R</i> - и <i>S</i> -изомеров циклической формы – 1 балл Константы равновесия $C_R = C_S$ и любого из равновесий между <i>L</i> и <i>C<sub>R/S</sub></i> – по 1 баллу (явное указание на равенство долей <i>C<sub>R</sub></i> и <i>C<sub>S</sub></i> без указания <i>K</i> = 1 – 0.5 балла)	3 балла
		<b>ИТОГО: 15 баллов</b>

### Решение задачи 10-5 (автор: Гаркуль И. А.)

1. При сгорании большинства органических веществ образуются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



Оксид фосфора(V) поглощает только воду. Твердый гидроксид натрия, в принципе, способен поглощать оба продукта сгорания, но в данном случае поглотит только углекислый газ, оставшийся после пропускания продуктов сгорания через пентаоксид фосфора. Тогда на 1 г **А** приходится 0.692 г воды и 3.38 г углекислого газа;

$$\nu(\text{C}) = \nu(\text{CO}_2) = \frac{3.38}{44.01} = 0.0768 \text{ моль}; \nu(\text{H}) = 2 \nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.692 \cdot 2}{18.015} = 0.0768 \text{ моль.}$$

Следовательно,  $x = y$ , и на 1 г **А** приходится по 0.0768 моль С и Н, что соответствует суммарной массе  $0.0768 \cdot (12.011 + 1.008) = 1.000$  г. Значит, **А** не содержит кислород. Поскольку формулу **А** можно описать как  $(\text{CH})_n$ , а по условию его молярная масса не превышает 50 г/моль, то подходит только ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

2. Реакция **А**  $\rightarrow$  **Б** – тримеризация, поэтому **Б** – бензол. Традиционно эту реакцию записывают с активированным углем, однако этот способ уступает катализу на никелевых комплексах, пример которого продемонстрирован в условии. Гидрирование бензола на никеле при нагревании приводит к восстановлению кратных связей с образованием циклогексана (**Г**). Таким образом, соединения **I–VI** – циклоалканы.

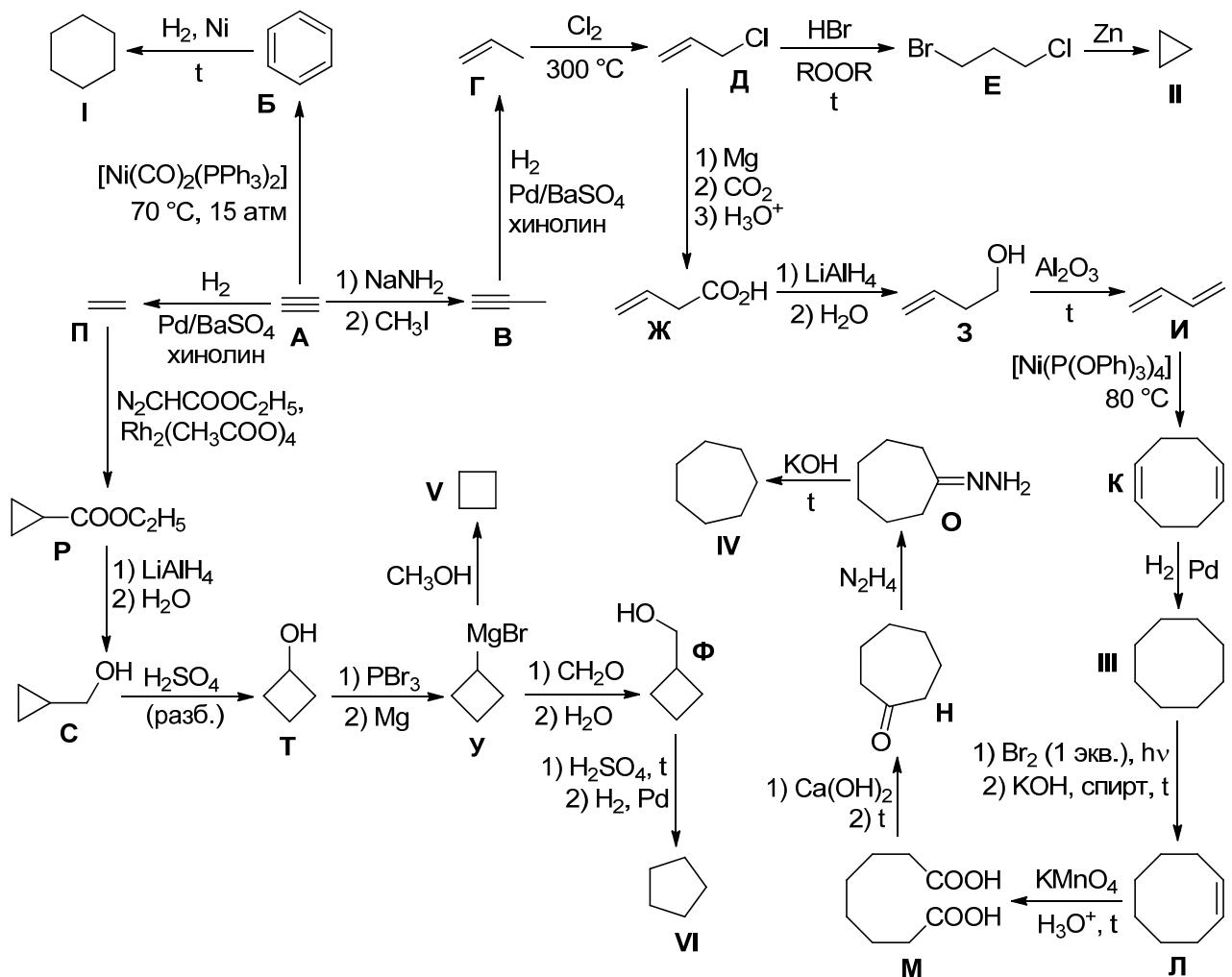
При действии амида натрия происходит депротонирование ацетилена, т.е. образуется ацетиленид натрия, который затем алкилируется иодметаном до пропина (**В**). Восстановление пропина водородом на отравленном палладиевом катализаторе идет только до пропена (**Г**). Далее радикальное хлорирование протекает в аллильное положение, образуется 3-хлорпропен (**Д**). Гидробромирование **Д** в присутствии органических пероксидов идет против правила Марковникова и приводит к образованию 1-бром-3-хлорпропана (**Е**), который далее дегалогенируется цинком с замыканием трехчленного цикла, т.е. **И** – циклопропан.

Реакция 3-хлорпропена с магнием дает реактив Гриньяра, который взаимодействует с углекислым газом с образованием магниевой соли бут-3-еновой кислоты, которая после подкисления дает свободную кислоту (**Ж**). Алюмогидрид лития восстанавливает карбоксильную группу кислоты до спиртовой с образованием бут-3-ен-1-ола (**З**). Нагревание над оксидом алюминия приводит к дегидратации спирта и образованию бута-

1,3-диена (**И**). Стадия **И** → **К** – димеризация, причем, если **Б** содержит  $n = 6$  атомов углерода в цикле, то в **К** их должно быть  $n + 2 = 8$ . Таким образом, в этой реакции образуется циклоокта-1,5-диен (**К**), который при гидрировании переходит в циклооктан (**III**). Радикальное бромирование циклооктана приводит к бромциклооктану, подвергающемуся дегидрогалогенированию под действием спиртовой щелочи при нагревании с образованием циклооктена (**Л**). При жёстком окислении **Л** двойная связь разрывается и образуется октандиовая (тривиальные названия – гександикарбоновая, субериновая, пробковая) кислота (**М**). Взаимодействие **М** с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  дает кальциевую соль, которая при пиролизе образует циклогептанон (тривиальное название – суберон) (**Н**). Далее реализуется процесс восстановления карбонильной группы до метиленовой по Кижнеру-Вольфу через образование гидразона (**О**); вещество **IV** – циклогептан.

Как было указано выше, на отравленном катализаторе алкины восстанавливаются до алkenов; поэтому **II** – этилен. Процесс образования **Р** из **II** сопровождается образованием трехчленного цикла и выделением азота. Если от молекулы  $\text{N}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  забрать  $\text{N}_2$ , то образуется карбен  $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ , который присоединяется к двойной связи с образованием циклопропанового цикла; **Р** – этиловый эфир циклопропанкарбоновой кислоты, восстановление которого алюмогидридом лития дает циклопропилметанол (**С**). При его кислотной обработке вначале происходит протонирование атома кислорода; дальнейшее отщепление молекулы воды происходит одновременно с алкильным сдвигом, приводящим к расширению цикла до четырехчленного с образованием более устойчивого вторичного циклобутильного катиона, который после нуклеофильной атаки водой дает циклобутанол (**Т**). Трибромид фосфора приводит к замещению гидроксильной группы на атом брома, а взаимодействие бромциклобутана с магнием в эфире дает циклобутилмагнийбромид (**У**), который при обработке метанолом превращается в циклобутан (**В**). Взаимодействие циклобутилмагнийбромида с формальдегидом с последующей нейтрализацией водой приводит к циклобутилметанолу (**Ф**), кислотная перегруппировка которого позволяет получить циклопентен, гидрирующийся далее до циклопентана (**VI**).

Ниже приведена схема описанных превращений.



### Система оценивания:

<b>1.</b>	Молекулярная формула <b>A</b> – 2 балла <i>Если расчет отсутствует – 0.5 балла</i>	<b>2 балла</b>
<b>2.</b>	Структурные формулы <b>A–Ф</b> и <b>I–VI</b> – по 0.5 балла	<b>13 баллов</b>
		<b>ИТОГО:</b> <b>15 баллов</b>