

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

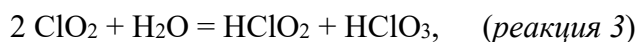
2025–2026

Теоретический тур

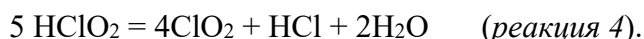
Десятый класс

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 HCl и HClO , последняя неустойчива, однако не разлагается с выделением хлора. Диоксид хлора ClO_2 медленно гидролизуется с образованием хлорноватой и хлористой кислот:



при этом хлористая кислота легко разлагается с выделением ClO_2 :

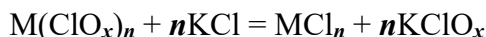


Также одновременно может протекать разложение по уравнению

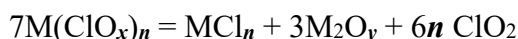


Таким образом, $\mathbf{G} - \text{ClO}_2$.

Очевидно, что \mathbf{X} является солью одной из кислородсодержащих кислот хлора, выделяющей при разложении 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 M_2O_y). Попробуем записать в общем виде уравнения реакций 1 и 2. Реакция 1 имеет вид:



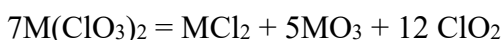
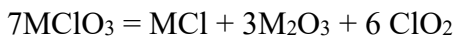
Т.к. в реакции 1 из 1 моль \mathbf{X} образуется 1 моль хлорида, то по условию задачи в реакции 2 1 моль хлорида должен образоваться из 7 моль \mathbf{X} :



Чтобы число атомов кислорода с обеих сторон было одинаково, коэффициент при 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 гидролизуются в воде, поэтому их хлориды состава 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 CuCl , AgCl , TlCl , Hg_2Cl_2 . Из соответствующих металлов только таллий легко образует относительно устойчивый к нагреванию оксид Tl_2O_3 .

Малорастворим также хлорид двухвалентного свинца, но PbO_3 не существует.

Значит, **X** – TlClO_3 , **Y** – TlCl , **Z** – Tl_2O_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 **X** можно использовать данные о массах солей:

Масса $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ равна 3.04 г, $\nu = 0.01$ моль, тогда молярная масса хлората металла **M** равна 575 или 287.5 г/моль, что подтверждает состав TlClO_3 .

2. Уравнения реакций:

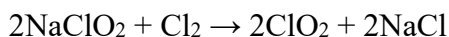
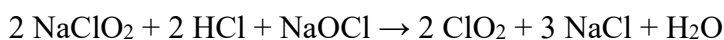
- 1) $\text{TlClO}_3 + \text{KCl} = \text{TlCl} \downarrow + \text{KClO}_3$
- 2) $7 \text{TlClO}_3 = \text{TlCl} + 3 \text{Tl}_2\text{O}_3 + 6 \text{ClO}_2$
- 3) $2 \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$
- 4) $5 \text{HClO}_2 = 4 \text{ClO}_2 + \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$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

3. Для получения ClO_2 можно использовать следующие методы:

Восстановление хлората калия:



Получение из хлоритов:



Система оценивания:

1	Формула газа – 2 балла, вещества X , Y , Z по 2 балла <i>без обоснования и подтверждения расчетом – 0 баллов</i>	8 баллов
2	Уравнения реакций – по 1 баллу. <i>при записи уравнений только в общем виде или с неверным металлом уравнения засчитываются только если X – соль кислородсодержащей кислоты хлора и все коэффициенты расставлены верно, иначе 0 баллов.</i>	5 баллов
3	Любое верное уравнение реакции синтеза ClO_2 – 2 балла	2 балла
ИТОГО:		15 баллов

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**.

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

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

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

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:

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

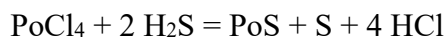
Масса изотопа **RaF** должна быть меньше либо равна 226, т.к. **RaF** образуется при распаде радия, разница в массе ($226 - M(\mathbf{RaF})$) должна быть кратна 4, т.к. только альфа-распад меняет массу ядра, и молярная масса не может в разы отличаться от массы радия. Значит $n \geq 2$, тогда молярная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

$x =$	1	2	3	4	5	6
$n = 2$	245.531	210.078	174.625	139.172	103.719	68.266
$n = 3$	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 $_6$, тогда **Y** = (**RaF**)Cl $_9$. Более детальный анализ полученных значений показывает, что всем условиям отвечает только **X** = (**RaF**)Cl $_2$, **Y** = (**RaF**)Cl $_4$, а $M(\mathbf{RaF}) \approx 210 \text{ г/моль}$. В таблице Д.И.Менделеева этой массе соответствует астат ^{210}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 $(\text{NH}_4)_2[(\mathbf{RaF})\text{Cl}_6]$, 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}Po , **RaG** = ^{206}Pb . Тогда **X** = PoCl $_2$, **Y** = PoCl $_4$, **Z** = $(\text{NH}_4)_2[\text{PoCl}_6]$.

При взаимодействии PoCl_2 и PoCl_4 с сероводородом образуется один и тот же продукт **A**, содержащий Po. Это возможно только в том случае, если PoCl_4 восстанавливается сероводородом:



Таким образом, **A** = PoS.

При взаимодействии 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:

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

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

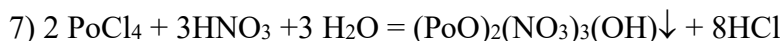
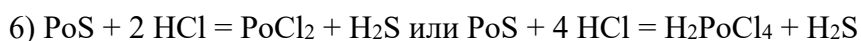
Вычислим молярную массу **B** в расчете на один атом полония:

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

Так как на 1 моль 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 ионы O^{2-} имеют массу лишь 32 г/моль, т.е. остается $48.7 - 32 = 16.7$, что близко к массе гидроксид-иона 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:

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

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

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

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

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

Тогда

$$v(\text{RaF}) = \frac{N_{\text{RaF}}}{N_A} = N_{\text{U}} \frac{T_{1/2 \text{RaF}}}{T_{1/2 238\text{U}}} \cdot \frac{1}{N_A} = \frac{m(^{238}\text{U}) \cdot N_A}{M(^{238}\text{U})} \frac{T_{1/2 \text{RaF}}}{T_{1/2 238\text{U}}} \cdot \frac{1}{N_A} = m(^{238}\text{U}) \frac{T_{1/2 \text{RaF}}}{T_{1/2 238\text{U}}} \frac{1}{M(^{238}\text{U})}$$

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

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

Система оценивания:

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

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**:

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

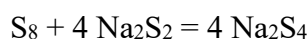
Соотношение черных шаров (**Ч**) к белым шарам (**Б**) – 2 : 1, т.е. формула **A** записывается как $Ч_2Б$.

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

Соотношение черных шаров (**Ч**) к белым шарам (**Б**) – 2 : 2, т.е. формула **B** записывается как $Ч_2Б_2$. Формульные единицы **A** и **B** отличаются на один белый атом, а их молярные массы отличаются на 32г/моль, следовательно белые шарики – это сера.

Тогда **A** – Na_2S , **B** – Na_2S_2 .

Используя информацию о мольном соотношении серы и Na_2S_2 в реакции получения вещества **C**, можно определить его формулу – Na_2S_4 :



Для определения состава **C** можно использовать данные о массовом соотношении реагентов в **р-ции 4** если представить **C** как Na_2S_n :



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

Рассчитаем количество вещества Na_2S в предположении, что его 8 г:

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

Тогда молярная масса **C**:

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

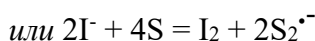
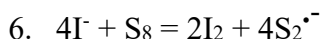
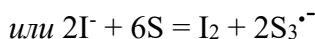
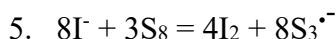
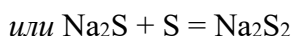
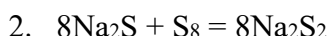
Состав анион-радикалов определяется из количества электронов, причем **D** и **E** содержат в своем составе только серу, поскольку сказано «бесцветные кристаллы иодида калия способны менять окраску в присутствии паров **X** на желтую при внедрении **D** или синюю при внедрении **E**». Тогда $33e^-$ -частица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

Итоговый ответ по первому пункту задачи можно представить так:

X	A	B	C	D	E
S ₈	Na ₂ S	Na ₂ S ₂	Na ₂ S ₄	S ₂ ^{·-}	S ₃ ^{·-}

2. Уравнения реакций:

При верном написании уравнений химических реакций с S (а не с S₈) засчитывается полный балл.



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 $Na_xAl_ySi_zO_mCl_k$:

$$\begin{aligned} x : y : z : m : k &= \\ &= \frac{\omega(Na)}{Ar(Na)} : \frac{\omega(Al)}{Ar(Al)} : \frac{\omega(Si)}{Ar(Si)} : \frac{\omega(O)}{Ar(O)} : \frac{\omega(Cl)}{Ar(Cl)} = \\ &= \frac{18.98}{22.99} : \frac{16.70}{26.98} : \frac{17.39}{28.09} : \frac{39.62}{16.00} : \frac{7.31}{35.45} = \\ &= 0.826 : 0.619 : 0.619 : 2.476 : 0.206 = \\ &= 4 : 3 : 3 : 12 : 1 \end{aligned}$$

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

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

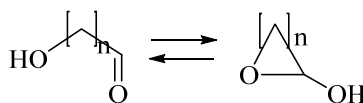
Система оценивания:

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

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

Самопроизвольной реакцию циклизации делает отрицательная величина $\Delta_r H^\circ$, поэтому процесс **энтальпийно контролируемый**.

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

$$K_c(35\text{ °С}) = \frac{100 - 89}{89} = 0.124$$

Используя приведённые в условии формулы, составим систему уравнений вида:

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = -RT_1 \ln K_1 = \Delta_r H^\circ - T_1 \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = -RT_2 \ln K_2 = \Delta_r H^\circ - T_2 \Delta_r S^\circ$$

Или с численными значениями:

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = -8.314 \cdot 298.15 \cdot \ln(0.176) = \Delta_r H^\circ - 298.15 \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = -8.314 \cdot 308.15 \cdot \ln(0.124) = \Delta_r H^\circ - 308.15 \cdot \Delta_r S^\circ$$

Решение системы даёт $\Delta_r H^\circ = -26.8$ кДж моль⁻¹ и $\Delta_r S^\circ = -104.2$ Дж моль⁻¹ К⁻¹.

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

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

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

Сравнивая эти величины со средними, рассчитанными в пунктах 2 и 3 (0.176 при 25 °С и 0.124 при 35 °С), 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 $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$. Нетрудно заметить, что предельные значения будут достигаться, если использовать пары:

$$K(25\text{ °С, мин}) - K(35\text{ °С, макс})$$

$$\text{и } K(25\text{ °С, макс}) - K(35\text{ °С, мин}).$$

В первом случае $\Delta_r H^\circ = -13.5$ кДж моль⁻¹ и $\Delta_r S^\circ = -60.5$ Дж моль⁻¹ К⁻¹,

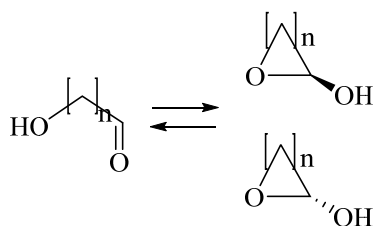
во втором – $\Delta_r H^\circ = -41.2$ кДж моль⁻¹ и $\Delta_r S^\circ = -151.9$ Дж моль⁻¹ К⁻¹.

При средних $\Delta_r H^\circ = -26.8$ кДж моль⁻¹ и $\Delta_r S^\circ = -104.2$ Дж моль⁻¹ К⁻¹ получаем, что абсолютные погрешности составляют 13–14 кДж моль⁻¹ для $\Delta_r H^\circ$ и 44–48 Дж моль⁻¹ К⁻¹ для $\Delta_r S^\circ$, относительные погрешности – 49–54 % для $\Delta_r H^\circ$ и 42–46 % для $\Delta_r S^\circ$.

Отметим, что применение строгих статистических подходов, которые не будут рассмотрены в решении, даёт несколько меньшие погрешности: ± 9.8 кДж моль⁻¹ для $\Delta_r H^\circ$ (относительная погрешность 36 %) и 33 Дж моль⁻¹ К⁻¹ для $\Delta_r S^\circ$ (относительная погрешность 31 %).

Повысить точность определения этих параметров можно посредством увеличения разности температур между измерениями, что приведёт к уменьшению вариации наклонов функций $\Delta_r G^\circ(T)$ 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_R , C_S). Для равновесия $C_R = C_S$ $K = 1$.

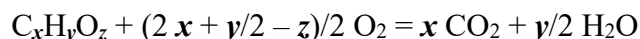
Формы L в растворе 11.4 %, поэтому доли C_R и C_S составят по 44.3 %. Тогда для реакций превращения L в C_R или C_S $K = 3.89$.

Система оценивания:

1	Верные соответствия буква – величина n 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 $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ с объяснением – по 0.5 балла (без объяснения – 0 баллов) Расчёт $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ – по 1 баллу (неверный знак – 0 б, отсутствие размерности – штраф 50 %) Указание на энтальпийный контроль с объяснением – 1 балл (без объяснения – 0 баллов)	4 балла
4	Расчёт относительной или абсолютной погрешности K любым способом при одной температуре – 1 балл Расчёт погрешностей величин $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ любым способом – по 2 балла	5 баллов
5	Указание на существование R - и S -изомеров циклической формы – 1 балл Константы равновесия $C_R = C_S$ и любого из равновесий между L и $C_{R/S}$ – по 1 баллу (явное указание на равенство долей C_R и C_S без указания $K = 1$ – 0.5 балла)	3 балла
ИТОГО: 15 баллов		

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

1. При сгорании большинства органических веществ образуются CO_2 и H_2O :



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 **A** 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 **A** приходится по 0.0768 моль C и H, что соответствует суммарной массе $0.0768 \cdot (12.011 + 1.008) = 1.000$ г. Значит, **A** не содержит кислород. Поскольку формулу **A** можно описать как $(\text{CH})_n$, а по условию его молярная масса не превышает 50 г/моль, то подходит только ацетилен C_2H_2 .

2. Реакция **A** \rightarrow **B** – тримеризация, поэтому **B** – 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 (**I**). Таким образом, соединения **I–VI** – циклоалканы.

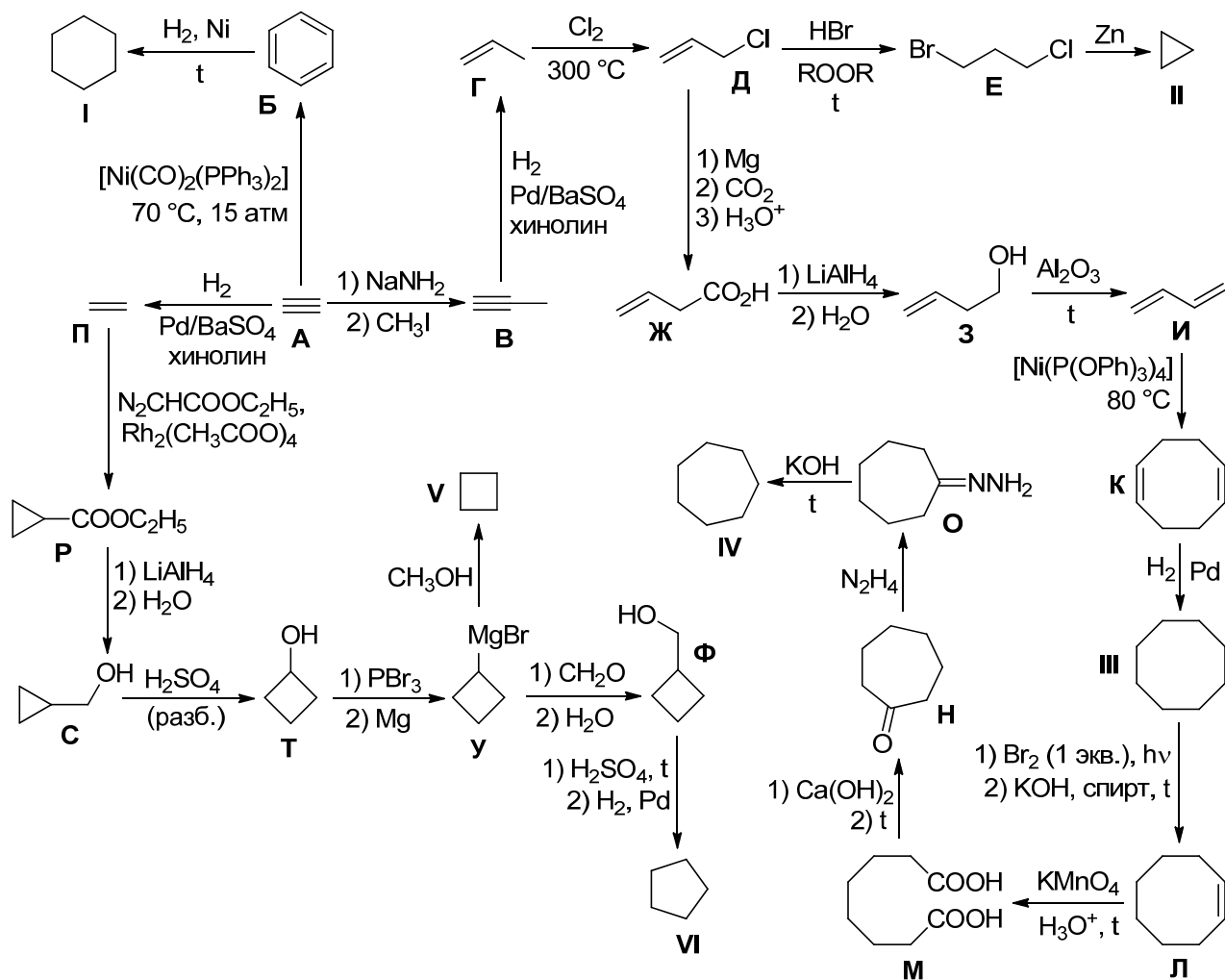
При действии амида натрия происходит депротонирование ацетилена, т.е. образуется ацетиленид натрия, который затем алкилируется иодметаном до пропина (**B**). Восстановление пропина водородом на отравленном палладиевом катализаторе идет только до пропена (**Г**). Далее радикальное хлорирование протекает 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. **II** – 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 алкенов; поэтому **II** – этилен. Процесс образования **P** из **II** сопровождается образованием трехчленного цикла и выделением азота. Если от молекулы $\text{N}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ забрать N_2 , то образуется карбен $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$, который присоединяется к двойной связи с образованием циклопропанового цикла; **P** – этиловый эфир циклопропанкарбоновой кислоты, восстановление которого алюмогидридом лития даст циклопропилметанол (**C**). 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 (**T**). Трибромид фосфора приводит к замещению гидроксильной группы на атом брома, а взаимодействие бромциклобутана с магнием в эфире дает циклобутилмагнийбромид (**Y**), который при обработке метанолом превращается в циклобутан (**V**). 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:

1.	Молекулярная формула А – 2 балла Если расчет отсутствует – 0.5 балла	2 балла
2.	Структурные формулы А–Ф и I–VI – по 0.5 балла	13 баллов
	ИТОГО:	15 баллов