

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

2024–2025

## Теоретический тур

### Десятый класс

#### Решение задачи 10-1 (автор: Богородская М.А.)

1. В элементарной ячейке 3 атома кислорода и два атома X. Формула оксида  $X_2O_3$ . Следовательно, характерная степень окисления +3.

2. Упоминание многочисленных «однорूपников», намек на неодимовые магниты, неодимовые стекла, неодимовый лазер, позволяют предположить, что X – это неодим.

Для определения элемента X можно также использовать следующие соображения

а) Соотношение нейтронов и протонов 7/5 или массового числа (МЧ) и числа протонов 12 : 5 характерно для тяжелых элементов (хотя бывают исключения, например,  $^{48}Ca$ ).

б) МЧ должно быть близким к средней молярной массе (изотоп содержится в природной смеси) или выше, так как X –  $\alpha$ -излучатель

в) Порядковый номер должен быть кратным 5. Элементы с нечетным номером имеют максимум два природных изотопа, это облегчит поиски (тогда номер кратен 10)

д) «В основном единственная» степень окисления (СО) +3

Итак, порядковый номер кратен 5 (или 10), МЧ кратно 12, соотношение МЧ и номера 12 : 5, СО +3. Исходя из соотношения МЧ и протонов «подозреваемыми» становятся:

$^{84}_{35}Br$  – ни СО (как самая характерная), ни МЧ не подходят;

$^{96}_{40}Zr$  – ни СО, ни МЧ не подходят;

$^{108}_{45}Rh$  – СО подходит, МЧ слишком большое (родий  $^{103}_{45}Rh$  моноизотопный элемент);

$^{120}_{50}Sn$  – МЧ подходит, но СО +3 не характерна

$^{132}_{55}Cs$  – МЧ подходит, СО не подходит;

$^{144}_{60}Nd$  – подходит и СО, и МЧ

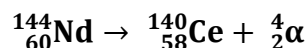
$^{156}_{65}Tb$  – МЧ ниже средней молярной массы, СО подходит

$^{168}_{70}Yb$  – МЧ ниже средней молярной массы, СО подходит

с не подходят, т.к. при их  $\alpha$ -распаде образуются  $^{152}_{63}Eu$  и  $^{164}_{68}Ho$ , для которых СО +4 не характерна.

Таким образом радионуклид \*X –  $^{144}_{60}Nd$ , а металл X – неодим,

Уравнение радиоактивного распада:



3. Вычислим удельную активность:

$$A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \frac{m \cdot \chi}{M} N_A$$

$$A_{уд} = \frac{\ln 2}{2,29 \cdot 10^{15} \cdot 365,2425 \cdot 24 \cdot 3600} \frac{1000 \cdot 0,238}{144,24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 9,53 \text{ (Бк/кг)}$$

Скорость  $\alpha$ -частиц выразим из уравнения их кинетической энергии:  $E_\alpha = \frac{m_\alpha \cdot v_\alpha^2}{2}$

$$v_\alpha = \sqrt{\frac{2 \cdot E_\alpha}{m_\alpha}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,905 \cdot 10^6 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{0,004 / (6,022 \cdot 10^{23})}} = 9,586 \cdot 10^6 \text{ (м/с)} \approx \mathbf{9600 \text{ км/с}}$$

4. При окислении азотной кислотой металлы дают нитраты, неметаллы – оксиды или гидроксиды. И те, и другие при прокаливании дают оксиды состава  $\text{Э}_2\text{O}_3$ . Следовательно, количество вещества элемента кислорода в 1,5 раза больше суммы количества вещества трех элементов (расчеты удобнее вести в ммоль и мг)

$$v(\text{O}) = \frac{1377,4 - 1000,0}{16} = 23,588 \text{ (ммоль)}$$

$$v(\text{X}) + v(\text{Q}) + v(\text{Z}) = 23,59 / 1,5 = 15,726 \text{ ммоль}$$

Один из оксидов растворяется в щелочи, его масса составляет:

$$m = 1377,4 - 1345,2 = 32,2 \text{ мг}$$

Судя по массе это оксид  $\text{Z}_2\text{O}_3$ , а масса  $\text{Z}$  из которой он был получен по условию равна 10 мг, таким образом:

$$M(\text{Z}) = \frac{10,0}{32,2 - 10,0} \cdot 15,999 \cdot \frac{3}{2} = 10,81 \text{ г/моль}$$

Таким образом,  $\text{Z}$  – это бор.

Тогда молярная масса  $\text{X}_k\text{Q}_l\text{Z}$  будет равна:

$$M(\text{X}_k\text{Q}_l\text{Z}) = \frac{1000}{10,0 / 10,81} = 1081,1 \text{ г/моль}$$

Это позволит нам составить систему уравнений:

$$\begin{cases} k \cdot 144,24 + l \cdot M(\text{Q}) = (1081,1 - 10,8) = 1070,3 \text{ г/моль} \\ v(\text{Nd}) \cdot 144,24 + v(\text{Nd}) \cdot \frac{l}{k} M(\text{Q}) = 990 \text{ мг} \\ v(\text{Nd}) + v(\text{Nd}) \cdot \frac{l}{k} = 15,726 - \frac{10,0}{10,81} = 14,801 \text{ ммоль} \end{cases}$$

Выразим из 3-го уравнения  $v(\text{Nd})$  из первого выразим  $144,24 + \frac{l}{k} M(\text{Q})$  и подставим полученные значения во второе уравнение:

$$\begin{cases} v(\text{Nd}) = 14,801 \cdot \frac{k}{k+l} \\ 144,24 + \frac{l}{k} M(\text{Q}) = \frac{1}{k} \cdot 1070,3 & \Rightarrow k+l = 16 \\ v(\text{Nd}) \left( 144,24 + \frac{l}{k} M(\text{Q}) \right) = 14,801 \cdot \frac{k}{k+l} \cdot \frac{1}{k} \cdot 1070,3 = 990 \end{cases}$$

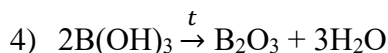
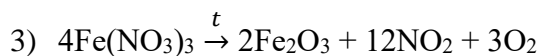
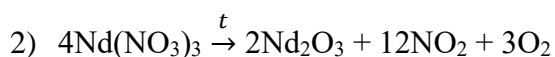
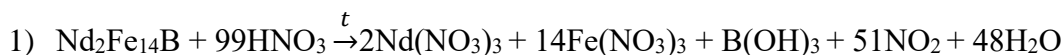
Выразим  $M(\text{Q})$ :  $M(\text{Q}) = \frac{1070,3 - k \cdot 144,24}{16 - k}$

Вычислим  $M(\text{Q})$  перебирая значения  $k$ :

<b>k</b>	1	2	3	4	5	6	7
<b>M(Q)</b>	61.7	55.8 (Fe)	49.0	41.1	31.7	20.5	6.7 (Li)

Подходящее значение  $M(\text{Q})$  только при  $k=2$ , таким образом формула магнита  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

### 5. Уравнения реакций:



6. «Александритовый эффект» – изменение окраски камня в зависимости от типа освещения (солнечный свет, электрическое освещение)

#### Система оценивания:

1	Состав оксида $\text{X}_2\text{O}_3$	1 балл
2	Указание на неодим с обоснованием – 1 балл Верный радионуклид – 1 балл без обоснования – 0 баллов Уравнение радиоактивного распада $^{144}_{60}\text{Nd}$ – 1 балл если Nd не угадан, то верно записанные уравнения $\alpha$ -распада для «подозреваемых» в п.2 изотопов – 1 балл	3 балла
3	Верный расчет удельной активности – 1 балла Верный расчет скорости – 1 балла ответы без расчета – 0 баллов	2 балла
4	Определение состава магнита обоснование наличия бора в составе магнита – 1 балл составление системы уравнений для 2-х оставшихся элементов – 1 балл определение железа и стехиометрических коэфф. – 1 балл	3 балла
5	Уравнения реакций 1 – 5	5 баллов
6	«Александритовый эффект»	1 балл
	<b>ИТОГО:</b>	<b>15 баллов</b>

#### Решение задачи 10-2 (автор: Крысанов Н.С.)

Определим простейшую формулу минерала X исходя из представленной элементарной ячейки. На ней можно заметить три типа атомов, которым соответствуют маленькие шарики чёрного цвета, серые шарики среднего и большого размеров. *Большие шарики* находятся в вершинах, на гранях и в центре:  $1 + 8 \cdot \frac{1}{8} + 4 \cdot \frac{1}{2} = 4$ . *Средние шарики* находятся на ребрах и на гранях:  $6 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{4} = 4$ . *Чёрные шарики* расположены вокруг атомов среднего размера по 4 на каждый, т.е. их общее количество 40 шт. По условию, 16 атомов находятся вне ячейки (все они черные), 9 атомов находятся внутри (один из них большой шар, и 8 черных). Следовательно,  $40 - 16 - 8 = 16$  черных шариков расположены на гранях (на ребрах только средние и большие шарики:  $8 + 16 \cdot \frac{1}{2} = 16$  черных шариков. Также обратим внимание, что каждый чёрный шарик соединён с четырьмя белыми и при этом каждый белый связан ровно с одним чёрным. Поэтому белых шаров будет в 4 раза больше, чем чёрных, то есть 16. Таким

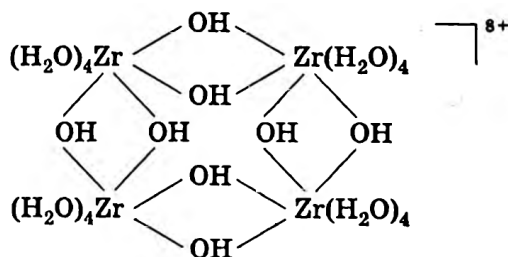
образом, простейшая формула минерала **X** –  $MnK_4$ , а на представленном изображении содержится 4 формульных единицы этого вещества.

Вычислим молярную массу этого соединения, используя его плотность  $\rho = 4,66 \text{ г/см}^3$  и параметры его элементарной ячейки:

$$V = abc = (6,607 \cdot 10^{-8} \text{ см})^2 \cdot 5,982 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2,611 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3,$$

$$M(\mathbf{X}) = \frac{\rho \cdot N_a \cdot V}{Z} = \frac{4,66 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 2,611 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3}{4} = 183,18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Описанный процесс щелочного вскрытия минерала с последующей кислотной обработкой и выделение при этом осадка гидратированного кислотного оксида, упоминание распространенного элемента, образующего твердый оксид, намекают на силикатный минерал. Тогда согласно рисунку фрагмента кристаллической структуры минерал **X** имеет состав  $MSiO_4$ , и молярная масса элемента **M** составляет 91,18 г/моль, что соответствует цирконию  $M = \mathbf{Zr}$ . Соответствующий условию минерал циркон  $ZrSiO_4$  действительно используется в ювелирном деле. При его спекании с карбонатом натрия образуется смесь из силиката  $Na_2SiO_3$  и цирконата натрия  $Na_2ZrO_3$ , при обработке которой азотной кислотой образуется осадок гидратированного диоксида кремния и раствор нитрата цирконила  $\mathbf{E} = ZrO(NO_3)_2$ . Стоит отметить, что в реальности катион цирконила имеет более сложную структуру, представленную на рисунке:



Обработка нитрата цирконила с помощью плавиковой кислоты позволяет получить осадок **G**, при термическом разложении которого образуется вещество **H**. Поскольку в дальнейшем вещество **H** восстанавливают до **A** с помощью кальция, логично предположить, что конечный продукт представляет собой металлический цирконий  $\mathbf{A} = Zr$ . Тогда вещество, образующееся при прокаливании **G**, — это безводный фторид  $\mathbf{H} = ZrF_4$ , а исходная соль — его кристаллогидрат. Используя представленную в условии задачи потерю массы в 9,73%, получим моногидрат фторида циркония  $\mathbf{G} = ZrF_4 \cdot H_2O$ .

Тогда вещество **B** представляет собой простое вещество, которое по свойствам практически идентично цирконию. Под это описание отлично подходит его более тяжёлый аналог – гафний  $\mathbf{B} = Hf$ , который в природе действительно сопутствует цирконию. Таким образом, примесь **F**, отделяемая от нитрата цирконила, представляет собой нитрат гафнила  $\mathbf{F} = HfO(NO_3)_2$ .

Представленное в условии задачи описание вещества **D** позволяет предположить, что в его состав входят атомы циркония и кислорода, поскольку третий элемент,

появляющийся в веществе **X** и образующий твёрдый оксид, представляет собой кремний. Тогда **D** = ZrO<sub>2</sub>, а газообразное вещество **C**, вносящее основной вклад в парниковый эффект на Земле, представляет собой обычный водяной пар **C** = H<sub>2</sub>O. **Пароцирконевая** реакция, протекающая при взаимодействии водяного пара с металлическим цирконием, получила широкое распространение в медиа после аварии на АЭС Фукусима-1 11-15 марта 2011 года.

<b>X</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
ZrSiO <sub>4</sub>	Zr	Hf	H <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HfO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ZrF <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	ZrF <sub>4</sub>

**Уравнения реакций 1-7:**

- 1)  $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$
- 2)  $ZrSiO_4 + 4Na_2CO_3 \rightarrow Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3 + 4CO_2$
- 3)  $Na_2ZrO_3 + 4HNO_3 \rightarrow ZrO(NO_3)_2 + 2NaNO_3 + 2H_2O$
- 4)  $Na_2SiO_3 + 2HNO_3 \rightarrow SiO_2 \cdot xH_2O \downarrow + 2NaNO_3 + (1-x)H_2O$
- 5)  $ZrO(NO_3)_2 + 4HF \rightarrow ZrF_4 \cdot H_2O \downarrow + 2HNO_3$
- 6)  $ZrF_4 \cdot H_2O \rightarrow ZrF_4 + H_2O$
- 7)  $ZrF_4 + 2Ca \rightarrow Zr + 2CaF_2$

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Определение состава минерала <b>X</b> – 1 балл; <i>Если ответ не подтверждён расчётом – 0 баллов.</i>	<b>1 балл</b>
<b>2</b>	Установление формул веществ <b>A-B, E-F</b> – по 0,5 балла; Установление формул веществ <b>C-D, G-H</b> – по 1 баллу; <i>Если ответ не подтверждён логически или расчётом – 0 баллов.</i>	<b>6 баллов</b>
<b>3</b>	Уравнение <b>реакций 1-7</b> с верными коэффициентами – по 1 баллу; <i>Если в уравнении хотя бы 1 из коэффициентов неверный – 0,5 балла;</i> <i>Если в уравнении хотя бы 1 вещество неверное – 0 баллов.</i>	<b>7 баллов</b>
<b>4</b>	Название <b>реакции 1</b> – 1 балл.	<b>1 балл</b>
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

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

1. На схеме имеется 11 соединений, поэтому достаточно найти алкан с таким числом изомеров. Это – **гептан C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>**.

2. Прямой переход II → VII эквивалентен переходу II → III → IV → V → VI → VII, поэтому ΔH и ΔS перехода могут быть вычислены суммированием функций соответствующих переходов:

$$\Delta H_{71} = 5.6 + 6.9 + 0.0 + (-6.9) + 11.4 = 17.0 \text{ кДж моль}^{-1}$$

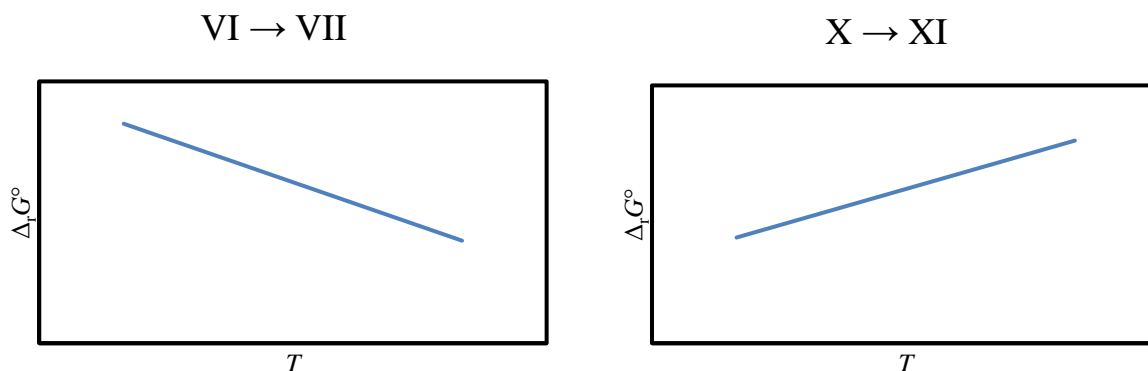
$$\Delta S_{71} = 31.2 + 7.2 + 0.0 - 7.2 + 13.4 = 44.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Функции перехода VI → XI могут быть найдены аналогичным образом, а функции обратного перехода XI → VI имеют противоположный знак. Тогда:

$$\Delta H_{22} = - [11.4 + (-18.4) + 16.5 + (-5.3) + (-7.1)] = +2.9 \text{ кДж моль}^{-1}$$

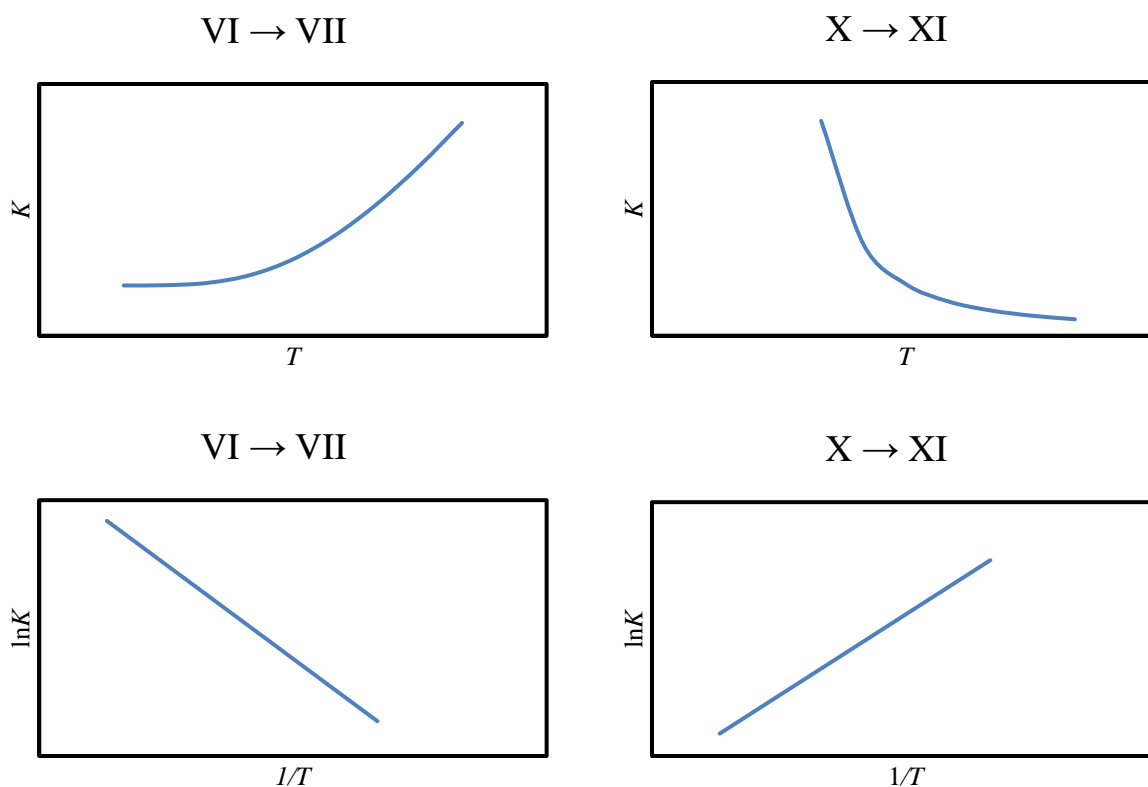
$$\Delta S_{22} = - [13.4 + (-35.4) + 19.0 + 8.9 + (-23.5)] = +17.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

3. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса процесса задаётся уравнением  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ . Зависимость линейная, а наклон графика определяется знаком и величиной  $\Delta_r S^\circ$ . Для превращения VI  $\rightarrow$  VII  $\Delta_r S^\circ > 0$ , и график будет убывающим; для превращения X  $\rightarrow$  XI  $\Delta_r S^\circ < 0$ , и график будет возрастающим:



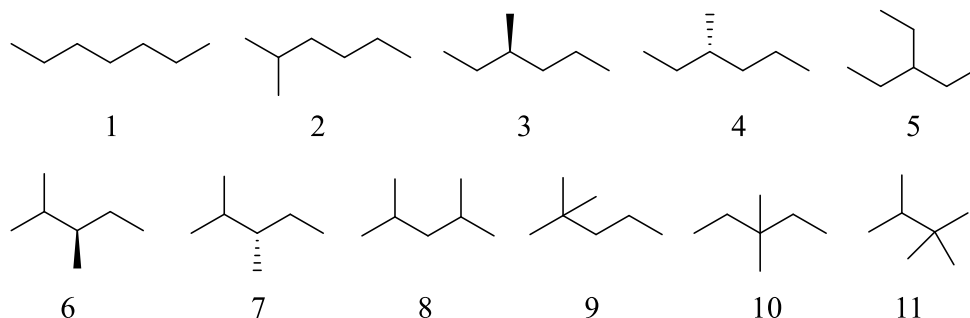
4. Температурная зависимость константы равновесия задаётся уравнением  $K = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}$ , которое обычно линеаризуют в координатах  $\ln K - 1/T$ :  $\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$ .

Характер изменения константы равновесия с температурой определяется знаком и величиной  $\Delta_r H^\circ$ : при положительных значениях константа равновесия будет расти с температурой, при отрицательных – падать. В координатах  $\ln K - 1/T$  будут наблюдаться линейные убывающая и возрастающая зависимости соответственно:



5. Константа равновесия не будет зависеть от температуры, если  $\Delta_r H^\circ = 0$ . Такое значение имеет энтальпия реакции  $IV \rightarrow V$ . Так как  $\Delta_r S^\circ$  также равна нулю,  $\Delta_r G^\circ = 0$  при любой температуре, что даёт  $K = 1$ .

6. Для удобства анализа запишем формулы структурных изомеров гептана:



Как отмечалось ранее, превращение IV в V характеризуется нулевыми изменениями энтальпии и энтропии. Такое возможно, если исходное и конечное вещество абсолютно идентичны по термодинамическим характеристикам, что наблюдается в случае оптических изомеров (или энантиомеров) – соединений, молекулы которых представляют собой зеркальные отражения друг друга, не совмещаемые в пространстве.

Также отметим, что переходы под номерами 3 и 5 характеризуются идентичными по величине, но разными по знаку функциями. Это говорит о том, что переход III в VI также соответствуют превращению одного энантиомера в другой. Таким образом, в правом верхнем углу схемы сосредоточены превращения энантиомеров.

В случае изомеров гептана к образованию энантиомеров способны 3-метилгексан и 2,3-диметилпентан. Чтобы приписать пары IV, V и III, VI 3-метилгексану и 2,3-диметилпентану, проанализируем знаки и величину термодинамических функций. 2,3-диметилпентан – более замещённый алкан, который должен обладать большей стабильностью с точки зрения энтальпии. Указание на это есть в первом абзаце условия: если в смесях изомерных алканов при низких температурах преобладают разветвлённые изомеры, значит, их образование более выгодно с точки зрения энтальпии (энтропийный фактор при низких температурах незначителен). Наличие разветвлений делает молекулу более компактной (и часто – более симметричной) и уменьшает её энтропию. Тогда для превращения 3-метилгексана в 2,3-диметилпентан изменение как энтальпии, так и энтропии должно быть отрицательным. Тогда IV и V – R и S изомеры 3-метилгексана, а III и VI – R и S изомеры 2,3-диметилпентана. Провести точное соотношение оптических изомеров по имеющейся информации не представляется возможным.

2-метилгексан отличается от изомерного 3-метилгексана только положением метильной группы, что должно обуславливать небольшое различие в энтальпии образования. Близкими энтальпийными характеристиками также должен обладать

3-этилпентан. Таким образом, среди оставшихся соединений имеет смысл поискать те, для которых энтальпия перехода в IV или V близка к нулю. Лучшее всего этому условию удовлетворяют вещества IX и X:

$$\Delta H_{V \rightarrow IX} = -6.9 + 11.4 - 18.4 + 16.5 = 2.6 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta H_{V \rightarrow X} = -6.9 + 11.4 - 18.4 + 16.5 - 5.3 = -2.7 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Чтобы провести соотношение букв со структурами, обратимся к энтропиям перехода:

$$\Delta S_{V \rightarrow IX} = -7.2 + 13.4 - 35.4 + 19.0 = -10.2 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

$$\Delta S_{V \rightarrow X} = -7.2 + 13.4 - 35.4 + 19.0 + 8.9 = -1.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

Структура 3-этилпентана более симметрична, поэтому её образование должно сопровождаться убылью энтропии. Тогда IX – 3-этилпентан, X – 2-метилгексан.

Наименьшей стабильностью с точки зрения энтальпии среди соединений на схеме обладает вещество VII, которым может быть н-гептан. Одно разветвление (то есть замена двух вторичных групп третичной и первичной), если судить по переходу V в VI, даёт выигрыш порядка  $7 \text{ кДж моль}^{-1}$ , а энтальпия перехода VI в VII приблизительно вдвое больше, что подтверждает гипотезу.

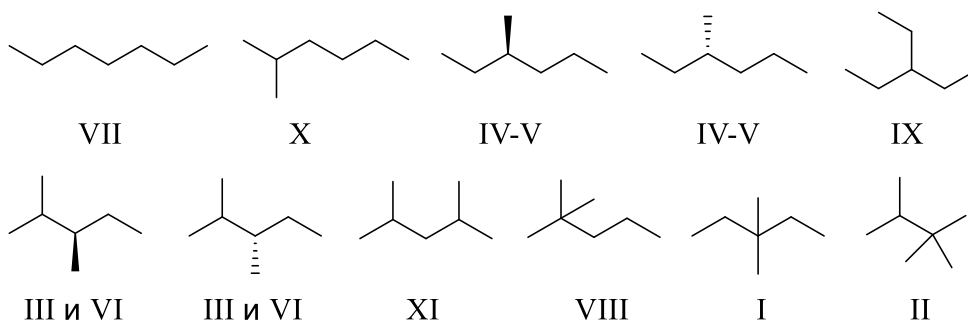
Стоит ожидать, что энтальпия 2,4-диметилпентана будет близка к энтальпии уже отгаданного 2,3-диметилпентана, поскольку эти вещества различаются только положением метильной группы. Близости в энтальпиях стоит ожидать и для 2,2-диметилпентана и 3,3-диметилпентана. Больше всего будут выделяться 2,2,3-триметилбутан и уже обнаруженный н-гептан.

Незначительными изменениями энтальпии характеризуются переходы I в III ( $\Delta H = 2.3 \text{ кДж моль}^{-1}$ ) и V в XI ( $\Delta H = -2.9 \text{ кДж моль}^{-1}$ ). Следовательно, I или XI может быть 2,4-диметилпентаном. Однако изменение энтропии в этих переходах не позволяет сделать однозначный выбор. Для установления структур оставшихся соединений найдём число типов атомов водорода в пока не идентифицированных изомерах гептана:

Изомер	Типов С	Типов Н
8	3	3
9	5	4
10	4	3
11	4	3

Резко выбивается по характеристикам изомер 9 – 2,2-диметилпентан. Это вещество VIII. Среди оставшихся изомеров под номером 8 имеет непохожее на другие число типов атомов углерода – это XI – 2,4-диметилпентан. Одинаковые по представленным в таблице характеристикам изомеры 10 и 11 должны соответствовать оставшимся веществам I и II. Превращение I в II экзотермично, что возможно в случае разветвления углеродного скелета. Тогда I – 3,3-диметилпентан, а II – 2,2,3-триметилбутан.

Таким образом, зашифрованные молекулы имеют следующие структуры:



**Система оценивания:**

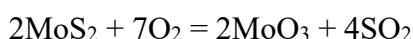
1	Брутто-формула А (без указания на соответствие числа изомеров – 0 б)	1.5 балла
2	Расчёт $\Delta H_{\text{?1}}$ , $\Delta H_{\text{?2}}$ , $\Delta S_{\text{?1}}$ , $\Delta S_{\text{?2}}$ по 0.5 балла (неверный знак – 0 баллов)	2 балла
3	Верные графические зависимости по 1 баллу	2 балла
4	Верные графические зависимости по 1 баллу	2 балла
5	Указание на реакцию - 1 балл (без объяснения 0 б) Величина $K$ – 1 балл	2 балла
6	Структурные формулы изомеров I–XI по 0.5 балла	5.5 баллов
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

**Решение задачи 10-4 (автор: Казаков И.С.)**

1. Для определения молярной массы **D** необходимо воспользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$M(\mathbf{D}) = \frac{\rho RT}{p} = \frac{199,4 \cdot 8,314 \cdot (273,15 + 200)}{28000} \approx 28,01 \text{ г/моль}$$

2. Окисляя молибденит, получают триоксид молибдена **A**:



Произведём расчёт состава **B**:

$$v(\text{MoO}_3) = \frac{10}{160} \cdot 0,85 = 0,053 \text{ моль}$$

$$v(\mathbf{B}) = \frac{8,718}{0,6M(\mathbf{B})} = \frac{14,53}{M(\mathbf{B})} = 0,053k$$

При  $k=0,5$  получаем  $M(\mathbf{B}) = \frac{274,15}{k} = 548,3 \text{ г/моль}$ . Вещество **B** - хлоросодержащее соединение молибдена, его состав  $\text{Mo}_x\text{Cl}_y$ , то есть  $96x + 35,5y = 548,3$ . При  $x=1$  нет разумных вариантов, значит  $x = 2$ , следовательно,  $y=10$ . Отсюда, состав **B** –  $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$  или  $\text{MoCl}_5$ .



Газ **D** имеет молярную массу 28, вступает в реакцию с хлоридом металла в присутствии восстановителя (общий метод получения карбониллов металлов), что намекает на угарный газ **D** = CO. Молекула азота подходит по массе, но азот не вступает в подобные реакции.

Нагревая **B** с алюминием под давлением CO получают гексакарбонил молибдена **C** состава  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (состав определяется правилом Сиджвика или правилом 18 электронов).



Окраска газовой смеси, углубление окраски при нагревании говорит о равновесии  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . При увеличении температуры равновесие реакции  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  смещается вправо, что и объясняет изменение окраски смеси **тетраоксида азота E = N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** с диоксидом азота из-за увеличения концентрации бурого газа NO<sub>2</sub> в смеси. Т.е. вещества **F – H** скорее всего содержат азот, тогда «дымящая жидкость» **G** – это азотная кислота. Вещество **F** – это гидросульфат нитрозония NOHSO<sub>4</sub>, из которого получают хлорид нитрозила **H** по реакции с NaCl.

По условию задачи число моль газа в **p-ции 2** увеличивается в 3 раза, т.е. происходит отщепление молекул CO, т.к. по условию образуется лишь 2 продукта, атомы хлора входят в состав **I**, т.к. на следующей стадии добавляют катионы серебра. Запишем реакцию в виде:



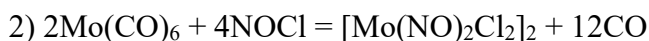
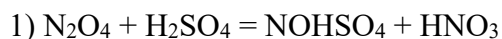
Для образования полимерного продукта необходимо два мостиковых лиганда на формульную единицу, такими лигандами могут быть хлорид-ионы. То, что хлорид ионов 2 также подтверждается мольным соотношением катионов серебра и молибдена в следующей реакции, т.е. **I = [Mo(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>**

Растворимость **J** в полярных растворителях и указание на наличие катиона в 4-м вопросе говорит о ионном строении **J**. Осаждение хлорид-ионов в виде хлорида серебра и указание на  $k\text{ч}=6$  оставляет только вариант заполнения координационной сферы Mo молекулами растворителя: **J = [Mo(NO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**

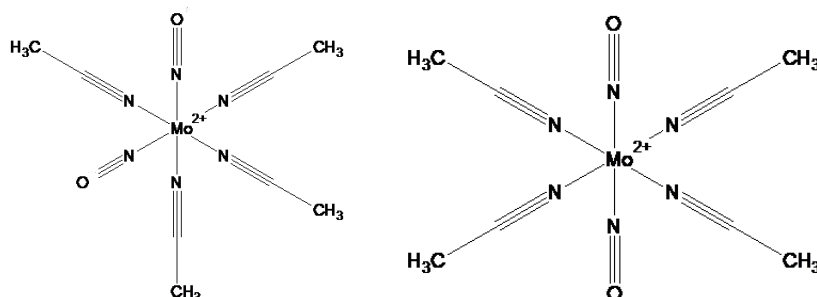
В таблице приведены все вещества, упомянутые в задаче, однако, оцениваются баллами только вещества **A, B, C, E, I, J**

A	B	C	D	E	F
MoO <sub>3</sub>	Mo <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub>	Mo(CO) <sub>6</sub>	CO	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NOHSO <sub>4</sub>
G	H	I		J	
NO <sub>2</sub>	NOCl	[Mo(NO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>		[Mo(NO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	

### 3. Уравнения реакций:



4. Для 2 типов лигандов в соотношении 2:4 в октаэдрическом комплексе возможна цис-транс изомерия:



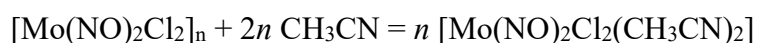
Реализуется цис-изомер комплекса

Молекула NO координируется только через атом азота.

5.  $\text{MoCl}_5$  гидролизуются во влажном воздухе до  $\text{MoOCl}_3$  и  $\text{HCl}$ . В воде  $\text{MoCl}_5$  гидролизуется полностью до гидратированного оксида  $\text{Mo(V)}$ , который со временем окисляется кислородом воздуха до молибденовой кислоты:



6. Вещество I имеет полимерное строение, о чем сказано в задаче, поэтому плохо растворяется в слабополярных растворителях. При разрыве связей с мостиковыми лигандами затрачивается энергия, которая может быть компенсирована за счет координации молекулы растворителя:

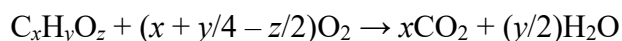


**Система оценивания:**

1	Вещества <b>A, B, C, E, I, J</b> (по 1 баллу) Расчёт состава <b>B</b> – 1 балл Расчет молярной массы <b>D</b> – 1 балл	8 баллов
2	Уравнения <b>реакций 1 и 2</b> (по 1 баллу)	2 балла
3	Структуры изомеров по 0.5 баллов	1 балл
4	Реакция частичного и полного гидролиза $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ (по 1 баллу)	2 балла
5	Реакция с ацетонитрилом – 1 балл Указание на присоединение молекулы растворителя, как движущую силу этой реакции – 1 балл	2 балла
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

**Решение задачи 10-5 (автор: Сальников О.Г.)**

1. Газообразный продукт сжигания органических веществ, который поглощается известковой водой – это  $\text{CO}_2$ . Поскольку при сжигании веществ **I–V** образуются только углекислый газ и вода, они могут содержать только два или три элемента: C, H и, возможно, O. Обозначим брутто-формулу этих веществ как  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  и запишем уравнение реакции сгорания в общем виде:



Для определённости примем, что сжиганию было подвергнуто 1.000 г вещества, при этом образовалось 1.000 г воды. Тогда  $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.000}{18.015} = 0.05551$  моль, откуда

$$n(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = \frac{0.05551 \cdot 2}{y} = \frac{0.1110}{y} \text{ моль и } M(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) = \frac{1.000 \cdot y}{0.1110} = 9.009 \cdot y \text{ г/моль.}$$

Далее рассчитаем возможные значения молярных масс и молекулярные формулы, которые могут им соответствовать. При этом необходимо учесть, что (i)  $y$  может принимать только чётные значения и (ii) молярная масса не превышает таковую для криптона (83.80 г/моль). Полученные результаты удобно представить в виде таблицы:

$y$	2	4	6	8
$M(C_xH_yO_z)$ , г/моль	18.02	36.04	54.05	72.07
$M(C_xO_z)$ , г/моль	16.00	32.00	48.01	64.01
$C_xH_yO_z$	–	–	$C_4H_6$	$C_4H_8O$

Вариант  $C_4H_6$  не подходит по температурам кипения: для такого состава они должны быть существенно ниже. Например, имеющий такую молекулярную формулу 1,3-бутадиен при атмосферном давлении и комнатной температуре является газом (для справки:  $t_{\text{кип}} = -4.4$  °C). Сложно себе представить, чтобы какие-то изомеры 1,3-бутадиена имели такие температуры кипения, как указано в таблице. Более того, можно заметить, что на последних стадиях синтеза соединений **III** и **IV** используются такие обладающие окислительными свойствами реагенты, как  $SeO_2$  и  $H_2O_2$ . Логично сделать вывод, что они вводят в состав соединений атомы кислорода. Таким образом, соединения **I–V** имеют брутто-формулу  $C_4H_8O$ .

2. Нахождение зашифрованных в задаче соединений можно проводить разными путями, ниже описан один из них. Из схемы превращений по характерным условиям стадий  $A \rightarrow C \rightarrow D$  несложно понять, что газ **A** – это терминальный алкин. Наиболее показательным здесь использование гидрирования на катализаторе Линдлара (металлическом палладии на твёрдом носителе, отравленном солью свинца(II)) – классического метода селективного восстановления тройных связей  $C \equiv C$  в двойные. На терминальное положение тройной связи указывают условия предшествующей стадии  $A \rightarrow C$ : взаимодействие с амидом натрия, а затем с алкилбромидом. Это соответствует депротонированию обладающего повышенной  $CN$ -кислотностью атома углерода на конце тройной связи и алкилированию аниона. С учётом того, что конечные продукты **I–V** содержат только 4 атома углерода, выбор структуры **A** сужается до ацетилена и пропина. При этом вариант ацетилена выглядит более логичным, поскольку на стадии  $A \rightarrow C$  используется 1 эквивалент основания  $NaNH_2$  – для пропина соотношение реагентов бы не имело значения.

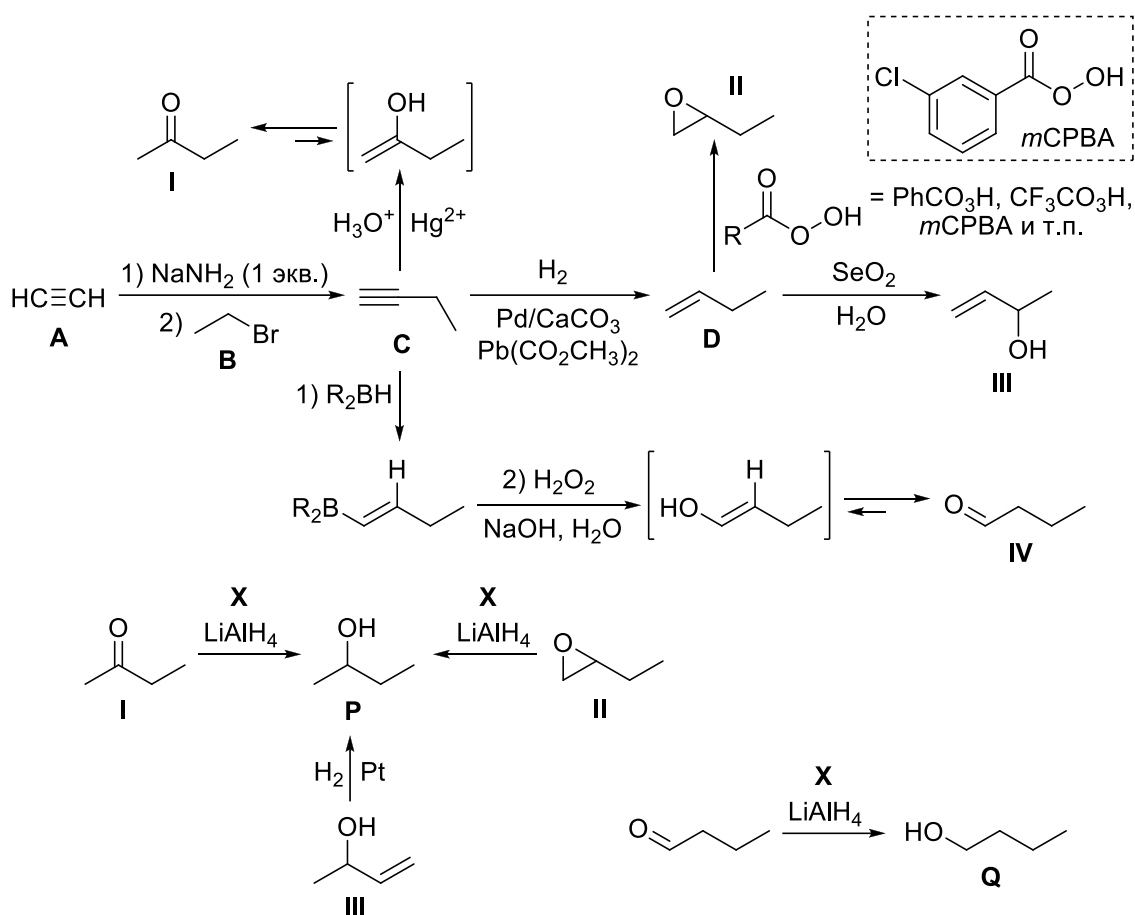
Дополнительным аргументом в пользу ацетилена являются количественные данные для катализатора **Y**. Пусть это бинарное вещество имеет формулу  $\mathcal{E}_mC_n$ , тогда  $0.159 = \frac{12.011 \cdot n}{12.011 \cdot n + m \cdot M(\mathcal{E})}$ , откуда  $M(\mathcal{E}) = \frac{63.53 \cdot n}{m}$ . Далее можно перебрать различные варианты значений  $m$  и  $n$ . При этом следует учитывать два соображения. Во-первых, элемент  $\mathcal{E}$  наверняка является неким металлом (вариант бинарного соединения углерода с неметаллом выглядит совсем нереалистично – вряд ли такое вещество (тем более полученное в одну стадию из ацетилена или пропина) может выступать эффективным катализатором какого-либо процесса). Во-вторых, скорее всего, число атомов углерода в **Y** совпадает с таковым для газа **A**. Таким образом, мы приходим к тому, что достаточно ограничиться перебором значений  $m \leq 4$  и  $n \leq 3$ . Составим таблицу с соответствующими возможными атомными массами  $\mathcal{E}$ :

$n \backslash m$	1	2	3	4
1	63.53 (Cu)	31.77	21.18	15.88
2	127.06 (~I)	63.53 (Cu)	42.35	31.77
3	190.59 (~Os)	95.30 (~Mo)	63.53 (Cu)	47.65 (~Ti)

Из полученных значений разумным с точки зрения характерных степеней окисления является только вариант ацетиленида меди  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  (тем более, что медь подходит по массе с наилучшей точностью). Таким образом, мы подтверждаем предположение, что **A** – ацетилен.

Поскольку целевые продукты **I–V** содержат 4 атома углерода, алкилбромид **B** – это этилбромид. Тогда соединение **C** – 1-бутин. Превращения **C** в **I** и **IV** формально (по изменению брутто-формулы) соответствуют присоединению молекулы воды. Широко известна реакция гидратации алкинов по Кучерову (водным раствором кислоты в присутствии солей ртути(II)), которая приводит к образованию енолов, таутомеризующихся в карбонильные соединения. Логично предположить, что реакцией Кучерова является превращение **C** → **I**, тогда продукт **I** – это бутанон-2 (реакция идёт по правилу Марковникова). Условия реакции **C** → **IV** соответствуют гидратации алкинов против правила Марковникова путём присоединения диалкилборана  $\text{R}_2\text{BH}$  (гидроборирования) с последующим окислением образующегося аддукта пероксидом водорода в конечный продукт **IV** – бутаналь. Об этом можно догадаться, и не зная этой реакции, основываясь только на брутто-формуле **IV** и том факте, что при восстановлении реагентом **X** вещества **I** и **IV** дают изомерные продукты **P** и **Q**. Классический способ восстановления карбонильных соединений – действие алюмогидридом лития  $\text{LiAlH}_4$  или борогидридом натрия  $\text{NaBH}_4$ , то есть реагентом **X** является одно из этих веществ. Продуктами восстановления будут бутанол-2 (**P**) и бутанол-1 (**Q**).

Вещество **D** – это 1-бутен, продукт селективного восстановления 1-бутина. Превращения **D** в **II** и **III** формально (по изменению брутто-формулы) соответствуют добавлению одного атома кислорода. Хорошо известна реакция эпоксицирования алкенов органическими пероксокарбонными кислотами (по Прилежаеву), которая приводит именно к такому формальному результату. Отсюда логично предположить, что **II** – это 1,2-эпоксибутан. Действительно, при восстановлении алюмогидридом лития 1,2-эпоксибутан даст бутанол-2 (нуклеофильное присоединение гидрид-иона происходит по менее стерически затрудённому атому углерода в соответствии с закономерностями протекания реакций  $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения). Отсюда также можно сделать вывод о том, что **X** – это  $\text{LiAlH}_4$ , поскольку  $\text{NaBH}_4$  – более слабый восстановитель, который, как правило, не будет восстанавливать эпоксиды. Соединение **III** – это бутен-3-ол-2. На это указывают следующие факты: брутто-формула  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , более высокая (из-за водородных связей) температура кипения по сравнению с другими изомерами, отсутствие реакции с  $\text{LiAlH}_4$  и превращение в бутанол-2 в результате гидрирования на платине. Так что знание способа введения гидроксильной группы в аллильное положение действием диоксида селена (реакция Райли) здесь не требуется.



Теперь перейдём к расшифровке вещества **V**. Для начала можно заметить, что соединение состава C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O имеет одну степень ненасыщенности, то есть либо связь C=C, либо связь C=O, либо один цикл. С учётом того, что **V** не реагирует ни с LiAlH<sub>4</sub>, ни с водородом на платине, оно не содержит кратных связей. Значит, остаётся только вариант цикла, который при этом точно не должен быть трёхчленным (производные циклопропана и эпоксины подвергаются гидрированию; эпоксины также восстанавливаются и LiAlH<sub>4</sub>). Вариант четырёхчленного цикла также выглядит довольно сомнительно, так как такие циклы тоже способны гидрироваться (хоть и в более жёстких условиях, чем трёхчленные). В результате мы приходим к единственному варианту: соединение **V** – это тетрагидрофуран.

Однако можно придти к этому результату и иным путём, на основе схемы синтеза **V**. Если вещества **A** и **E** реагируют в соотношении 1 : 1, то **E** должно содержать два атома углерода, если в соотношении 1 : 2 – то только один. С учётом того, что **E** содержит кислород, логично предположить, что **E** – это карбонильное соединение, альдегид или формальдегид, соответственно (реакция нуклеофильного присоединения ацетиленид-ионов к карбонильным группам известна и носит имя русского химика А.Е. Фаворского). Использование именно избытка **E** указывает на формальдегид. Более того, реакция с альдегидом даст бутин-3-ол-2, который далее при гидрировании превратится в бутанол-2, который, в свою очередь, не сможет дать соединение состава C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O при действии серной кислоты. Реакция ацетилена с избытком формальдегида **E** в присутствии катализатора – ацетиленида меди **Y** – даёт бутин-2-диол-1,4 **F**.



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

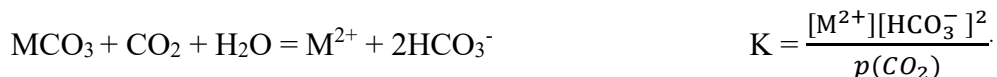
2024–2025

## Теоретический тур

### Одиннадцатый класс

#### Решение задачи 11-1 (автор: Ушеров А.И.)

1. Запишем уравнение реакции растворения карбонатов металлов в общем виде:



Выведем константу этого равновесия через известные константы:

- |    |   |       |
|----|---|-------|
| 1) | $MCO_3 \Leftrightarrow M^{2+} + CO_3^{2-}$              | ПР    |
| 2) | $CO_2 + H_2O \Leftrightarrow CO_2 \cdot aq$             | $K_a$ |
| 3) | $CO_2 \cdot aq + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \cdot aq$ | $K_6$ |
| 4) | $H_2CO_3 \cdot aq \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$        | $K_B$ |
| 5) | $HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$               | $K_T$ |

Если сложить реакции 1, 2, 3, 4 и вычесть реакцию 5, то получим искомую реакцию растворения карбоната металла, тогда

$$K = \frac{[M^{2+}][HCO_3^-]^2}{p(CO_2)} = \text{ПР} \frac{K_a \cdot K_6 \cdot K_B}{K_T}$$

Рассчитаем константы равновесия реакций растворения карбоната каждого металла:

$$\frac{K_a \cdot K_6 \cdot K_B}{K_T} = \frac{3,6 \times 10^{-2} \cdot 3,0 \times 10^{-2} \cdot 2,5 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-11}} = 5,4 \times 10^{-3}$$

$$K_{MnCO_3} = 5,05 \times 10^{-10} \cdot 5,4 \times 10^3 = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{FeCO_3} = 2,11 \times 10^{-11} \cdot 5,4 \times 10^3 = 1,1 \times 10^{-7}$$

$$K_{CaCO_3} = 4,82 \times 10^{-9} \cdot 5,4 \times 10^3 = 2,6 \cdot 10^{-5}$$

2. Рассчитаем количество вещества каждого карбоната в 1 кг руды:

$$v_{MnCO_3} = 329 : 114,946 = 2,862 \text{ моль,}$$

$$v_{FeCO_3} = 230 : 115,853 = 1,985 \text{ моль,}$$

$$v_{CaCO_3} = 286 : 100,086 = 2,858 \text{ моль.}$$

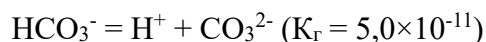
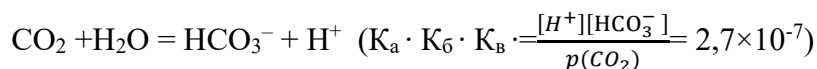
а) Для расчета объёма воды, необходимого для растворения 2,858 моль карбоната кальция нет необходимости учитывать все равновесия в растворе так можно принять, что концентрация гидрокарбонат-ионов в растворе в 2 раза больше, чем концентрация катионов кальция:  $[HCO_3^-] = 2 \cdot [Ca^{2+}]$ . Подставив это выражение в рассчитанную константу равновесия получим:

$$K_{CaCO_3} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{p(CO_2)} = \frac{[Ca^{2+}](2 \cdot [Ca^{2+}])^2}{p(CO_2)} = [Ca^{2+}]^3 \frac{4}{p(CO_2)} = 2,6 \times 10^{-5}$$

Согласно условию  $p(CO_2) = 1$ , тогда  $[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{2,6 \times 10^{-5} / 4} = 1,87 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$

Тогда объём раствора составит  $V = \frac{2,858}{0,0187} \approx 153$  л

При оценке концентрации гидрокарбонат-иона мы пренебрегли равновесиями:



Как видно, константы этих равновесий много меньше, чем  $K_{\text{CaCO}_3}$  и их учет увеличивает  $[\text{Ca}^{2+}]$  только на  $1 \times 10^{-5}$  моль/л, что меньше, чем принятая граница округления.

б) Для растворения гидрокарбоната кальция в присутствии карбонатов марганца и железа необходимо учесть, что концентрация гидрокарбонат-аниона будет определяться общей концентрацией катионов металлов в растворе, т.е.

$$[\text{HCO}_3^-] = 2([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])$$

При этом реализуются все три равновесия:

$$K_{\text{CaCO}_3} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])^2}{1} = 2,6 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{MnCO}_3} = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])^2}{1} = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{\text{FeCO}_3} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])^2}{1} = 1,1 \times 10^{-7}$$

$$\frac{K_{\text{CaCO}_3}}{K_{\text{MnCO}_3}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])^2}{[\text{Mn}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}])^2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{2,6 \times 10^{-5}}{2,7 \times 10^{-6}}$$

откуда  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 9,63$ , аналогично  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 4,07 \times 10^{-2}$ , тогда

$$K_{\text{MnCO}_3} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 4 \cdot ([\text{Mn}^{2+}] + 9,63[\text{Mn}^{2+}] + 4,07 \times 10^{-2}[\text{Mn}^{2+}])^2 = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Mn}^{2+}]^3 \cdot 4 \cdot (1 + 9,63 + 4,07 \times 10^{-2})^2 = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \sqrt[3]{2,7 \times 10^{-6} / (4 \cdot (1 + 9,63 + 4,07 \times 10^{-2})^2)} = 1,81 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 9,63 = 1,74 \times 10^{-2}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 4,07 \times 10^{-2} = 7,37 \times 10^{-5}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2(1,81 \times 10^{-3} + 1,74 \times 10^{-2} + 7,37 \times 10^{-5}) \approx 0,0386$$

Для растворения всего карбоната кальция в присутствии карбонатов марганца и железа потребуется:

$$V = \frac{2,858}{1,74 \times 10^{-2}} = 164 \text{ л}$$

3. Рассчитаем давление  $\text{CO}_2$ , при котором в 164 л воды полностью растворятся  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  и частично  $\text{FeCO}_3$ .

Снова примем концентрацию гидрокарбонат ионов равной удвоенной суммарной концентрации катионов.

$$[\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2] = [\text{Mn}^{2+}] = 2,862/164 = 0,0175 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = [\text{Ca}^{2+}] = 2,858/160 = 0,0174 \text{ моль/л.}$$

Так как карбонат железа растворяется частично примем концентрацию катионов железа(II) в растворе за  $x$  моль/л, тогда

$$\Sigma[\text{HCO}_3^-] = 2 \cdot (0,0175 + 0,0174 + x) = 0,0698 + 2x \text{ (моль/л).}$$

Составим систему уравнений:

$$K_{\text{MnCO}_3} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{0,0175 \cdot (0,0698 + 2x)^2}{p(\text{CO}_2)} = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{\text{FeCO}_3} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{x \cdot (0,0698 + 2x)^2}{p(\text{CO}_2)} = 1,1 \times 10^{-7}$$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{0,0175 \cdot (0,0698 + 2x)^2}{2,7 \times 10^{-6}} = \frac{x \cdot (0,0698 + 2x)^2}{1,1 \times 10^{-7}}$$

$$\frac{0,0175}{2,7 \times 10^{-6}} = \frac{x}{1,1 \times 10^{-7}}$$

$$x = \frac{0,0175 \cdot 1,1 \times 10^{-7}}{2,7 \times 10^{-6}} = 7,13 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{0,0175 \cdot (0,0698 + 2 \cdot 7,13 \times 10^{-4})^2}{2,7 \times 10^{-6}} = \mathbf{32,9 \text{ атм}}$$

Таким образом, в раствор перейдет:

$$v_{\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2} = 7,13 \cdot 10^{-4} \times 164 = 0,117 \text{ моль.}$$

Доля карбоната железа, перешедшего в раствор, составит:

$$\frac{0,117}{1,985} \approx 0,059 \approx \mathbf{6\%}$$

Рассчитаем остаточные концентрации катионов марганца и железа в растворе после сброса давления. Снова примем, что концентрация гидрокарбонат-аниона равна сумме удвоенных концентраций катионов, карбонат кальция не выпадает, т.е. концентрация катионов кальция не изменяется при сбросе давления.

Если раствор насыщенный по  $\text{CaCO}_3$ , то можно записать выражение:

$$K_{\text{CaCO}_3} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{0,0174 \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{1} = 2,6 \times 10^{-5}$$

Тогда  $[\text{HCO}_3^-] = 0,0387$  моль/л,

$$K_{\text{MnCO}_3} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot 0,0387^2}{1} = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$K_{\text{FeCO}_3} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot 0,0387^2}{1} = 1,1 \times 10^{-7}$$

$[\text{Mn}^{2+}] = 1,80 \cdot 10^{-3}$ , что соответствует  $v(\text{Mn}^{2+})_{\text{остаточное}} = 1,80 \cdot 10^{-3} \times 164 \approx 0,295$  моль,

$[\text{Fe}^{2+}] = 7,34 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $v(\text{Fe}^{2+})_{\text{остаточное}} = 7,34 \cdot 10^{-5} \times 164 = 0,0120$  моль

В осадок перейдет:

$$\nu(\text{MnCO}_3)_{\text{конечн.}} = \nu_{\text{MnCO}_3} - \nu(\text{Mn}^{2+})_{\text{остаточное}} = 2,862 - 0,295 = 2,567 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{FeCO}_3)_{\text{конечн.}} = \nu(\text{FeHCO}_3) - \nu(\text{Fe}^{2+})_{\text{остаточное}} = 0,117 - 0,012 = 0,105 \text{ моль.}$$

$$\eta(\text{MnCO}_3) = 2,562/2,862 = 0,896 \text{ или } 90\%$$

Состав осадка:

$$m(\text{MnCO}_3) = 2,567 \times 114,946 = 295,0 \text{ г,}$$

$$m(\text{FeCO}_3) = 0,105 \times 115,853 = 12,2 \text{ г.}$$

**Система оценивания:**

1	Расчет констант равновесия растворения карбонатов кальция, марганца и железа по 1 баллу	<b>3 балла</b>
2	Расчет количества воды, необходимого для растворения карбоната кальция без учёта других гидрокарбонатов – 2 балла С учётом всех гидрокарбонатов -4 балла	<b>6 балла</b>
3	Расчет давления CO <sub>2</sub> , необходимого для растворения всех карбонатов – 2 балла Расчет массы осадков карбоната железа и марганца по 1 баллу Доля карбоната железа, перешедшего в раствор – 1балл Доля карбоната марганца, выпавшего в осадок – 1балл	<b>6 баллов</b>
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

### Решение задачи 11-2 (авторы: Феоктистова А.В. и Долженко В.Д.)

По условию задачи А – хлорирующий агент и бинарное соединение, поэтому попробуем подобрать соответствующие элементы для соединения вида XCl<sub>n</sub>:

$$\frac{|Ar(X) - n \cdot Ar(Cl)|}{Ar(X) + n \cdot Ar(Cl)} = 0,7025$$

Пусть  $Ar(X) < 35,453 \cdot n$ , тогда  $Ar(A) = 6,1951 \cdot n$

n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
6,195 г/моль	12,390 г/моль ~ C	18,585 г/моль ~ F	24,780	<b>30,976 г/моль P</b>	37,171

То есть А – это PCl<sub>5</sub>, что соответствует описанию приведенному в условии:

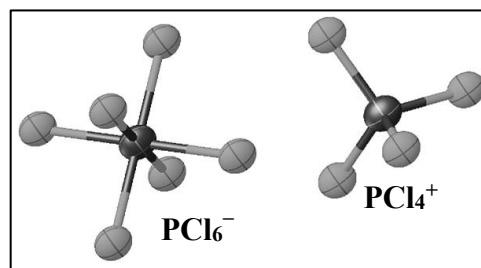
«А содержит в кристаллической структуре октаэдрические анионы и тетраэдрические катионы»).

Найдем В, учитывая, что данное соединение образовано (в том числе) за счет сольватационных

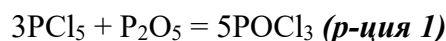
взаимодействий (то есть взаимодействий растворенного вещества с растворителем, в нашем случае – CCl<sub>4</sub>). Исходя из предположения, что углерод – самый легкий элемент в В, находим

$$M(\mathbf{B}) = \frac{12,0102}{0,0211} \approx 569,2 \text{ г/моль}$$

в расчете на один атом углерода на формульную единицу, что соответствует  $\mathbf{B} = \text{CCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$



или  $\text{CCl}_4 \cdot \text{P}_2\text{Cl}_{10}$  [1]. Гигроскопичный кислотный оксид **C** (содержащий фосфор), вероятно, фосфорный ангидрид  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , а образующаяся дымящая жидкость **D** – оксохлорид фосфора(V)  $\text{POCl}_3$  – проверим данное предположение, используя численные значения:



$$v(\text{PCl}_5) = \frac{0,1674}{208,24} \approx 0,80 \text{ ммоль, тогда } v(\text{POCl}_3) = \frac{5}{3} \cdot 0,80 \approx 1,34 \text{ ммоль}$$

$$m(\text{POCl}_3)_{\text{теор}} = 1,34 \cdot 153,33 \approx 205,4 \text{ мг} = 0,2054 \text{ г}$$

$$m(\text{POCl}_3)_{\text{прак}} = 0,2054 \cdot 0,8150 \approx 0,167427 \sim 0,1674 \text{ г,}$$

что соответствует условию задачи, т.е. **C** -  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , **D** -  $\text{POCl}_3$ .

Далее по условию задачи, по сути, протекает реакция нуклеофильного замещения двух из трех хлорид-анионов на фенолят-анионы соответственно:



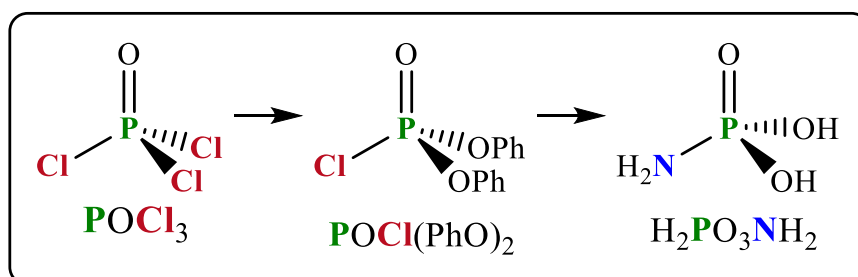
После чего оставшийся хлор снова вводят в реакцию замещения, но уже с аммиаком, при этом происходит отщепление  $\text{HCl}$ , которая поглощается реагентом:



Далее проводят процедуру омыления, а именно протекает следующая реакция:



Для получения **E** [2] на полученную калиевую соль действуют раствором хлорной кислоты для осаждения перхлората калия и дальнейшего выделения замещенной кислоты **E**:



Проверим ответ, используя данные задачи:

$$v(\text{POCl}_3) = \frac{0,152 \cdot 1,645}{153,33} \approx 1,63 \text{ ммоль} = v(\text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2)$$

$$m(\text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2)_{\text{теор}} = 1,63 \cdot 97,01 \approx 158,2 \text{ мг} = 0,1582 \text{ г}$$

$$m(\text{POCl}_3)_{\text{прак}} = 0,1582 \cdot 0,2528 \approx 0,03999 \text{ г} \sim 40 \text{ мг,}$$

что соответствует условию задачи, т.е. **E** –  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2$ .

При взаимодействии  $\text{PCl}_5$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  элементы одной группы Э и Э', образующие связи – это азот и фосфор.

Из 50,0 мг **G** образуется 123,7 мг хлорида серебра (фосфат серебра желтый, а в описании осадок «белый творожистый»).

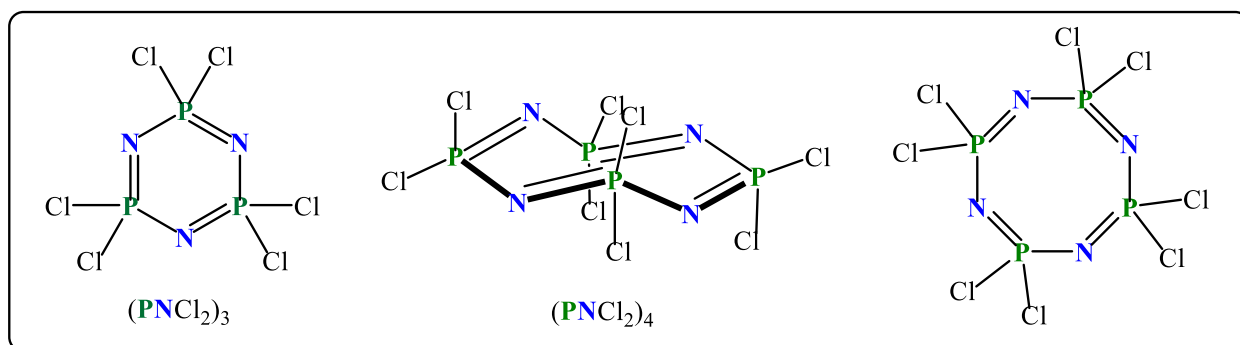
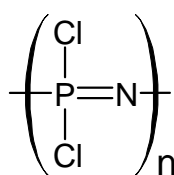
Найдем молярную массу **G** в расчете на 1 атом хлора:

$$M(\mathbf{G}) = \frac{m(\mathbf{G})}{v(\mathbf{G})} = \frac{m(\mathbf{G})}{m(\text{AgCl})/M(\text{AgCl})} = \frac{50,0}{123,7/143,323} = 57,93 \text{ г/моль}$$

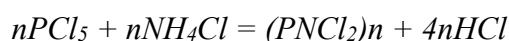
т.е. на другие элементы приходится только 22,49 г/моль, что мало, особенно для ожидаемой связи N-P.

При 2-х атомах хлора на формульную единицу  $M(\mathbf{G}) = 115,86$  г/моль, а на оставшиеся элементы приходится 44,96 г/моль, что отвечает составу  $(\text{PNCl}_2)$ . Валентные возможности элементов позволяют представить строение вещества такого состава либо как бесконечные цепочки, либо как циклические молекулы  $(\text{PNCl}_2)_n$ . В условии сказано, что **F** – тример, т.е. его состав выражается формулой  $(\text{PNCl}_2)_3$  или  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ .

Тогда **G** – тетрамер  $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$  или  $(\text{PNCl}_2)_4$ , либо цикл большего размера, а при нагревании **F** образуется «неорганический каучук», т.е. полимер  $(\text{PNCl}_2)_n$ .



В ходе взаимодействия пентахлорида фосфора и хлорида аммония в тетрахлорэтане при высоких температурах образуется смесь продуктов разной степени полимеризации  $(\text{PNCl}_2)_n$ ,  $n = 3, 4, 5, 6, 7$  – фосфорнитрилхлоридов:



Для выделения конкретного соединения требуются дополнительные процедуры очистки (например, перегонка и/или перекристаллизация) Разделение различных олигомеров может быть выполнено также путем использования следующих свойств [3]:

- 1) в холодном бензоле высшие олигомеры растворимы **гораздо лучше**, чем тример и тетрамер;
- 2) в безводной ледяной уксусной кислоте низшие гомологи растворяются **лучше**, чем высшие;
- 3) при перегонке с водяным паром отгоняется только **тример**, тогда как другие гомологи подвергаются гидролизу;
- 4) разделение тримера и тетрамера может быть достигнуто путем их **перегонки под уменьшенным давлением**.

A	B	C	D	E	F	G
$\text{PCl}_5$	$\text{CCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{POCl}_3$	$\text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2$	$(\text{PNCl}_2)_3$	$(\text{PNCl}_2)_4$

***Уравнения реакций:***

1.  $3\text{PCl}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 = 5\text{POCl}_3$
2.  $\text{POCl}_3 + 2\text{PhOH} = \text{POCl}(\text{OPh})_2 + 2\text{HCl}$
3.  $\text{POCl}(\text{OPh})_2 + 2\text{NH}_3 = \text{PONH}_2(\text{OPh})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$
4.  $\text{K}_2\text{PO}_3\text{NH}_2 + 2\text{HClO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2 + 2\text{KClO}_4\downarrow$
5.  $3\text{PCl}_5 + 3\text{NH}_4\text{Cl} = (\text{PNCl}_2)_3 + 12\text{HCl}$
6.  $(\text{PNCl}_2)_4 + 16\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{HCl} + 4\text{NH}_4\text{Cl}$   
или  $(\text{PNCl}_2)_n + 4n \text{H}_2\text{O} = n \text{H}_3\text{PO}_4 + n \text{HCl} + n \text{NH}_4\text{Cl}$  (для любого  $n > 3$ )

***Система оценивания:***

1.	Соединения <b>A-F</b> по 1 баллу <i>Ответ без обоснования оценивается в 0 баллов</i>	<b>6 баллов</b>
2.	Уравнения <b>реакций 1-6</b> по 1 баллу	<b>6 баллов</b>
3.	Структурные формулы <b>F G и H</b> по 1 баллу Для <b>G</b> засчитывается любой циклический гомолог $(\text{PNCl}_2)_n$ , если верно изображена структурная формула. <i>Ответ без обоснования оценивается в 0 баллов</i>	<b>3 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>15 баллов</b>

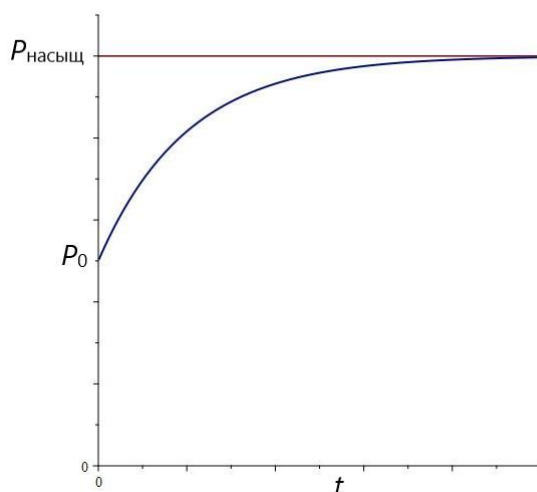
***Литература***

1. Suter R. W. et al. Nature of phosphorus (V) chloride in ionizing and nonionizing solvents //Journal of the American Chemical Society. – 1973. – Т. 95. – №. 5. – С. 1474-1479.
2. Kowalczyk K. et al. Structure and properties of phosphorodiamidic acid:  $\text{HPO}_2(\text{NH}_2)_2$  at room temperature //Journal of materials science. – 1993. – Т. 28. – С. 3341-3346.
3. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. – 1985.

### Решение задачи 11-3 (автор: Еремин В. В.)

1.  $kt$  – безразмерная величина, следовательно, константа скорости  $k$  имеет размерность обратного времени, что свидетельствует о первом порядке.

2.  $P(t)$  монотонно возрастает от  $P_0$ , асимптотически приближаясь к  $P_{\text{насыщ}}$ :



3.

а)  $P_0 = 0.7P_{\text{насыщ}}$ ,  $P(10) = 0.8P_{\text{насыщ}}$ . Подставим эти значения в кинетическое уравнение:

$$0.8P_{\text{насыщ}} - P_{\text{насыщ}} = (0.7P_{\text{насыщ}} - P_{\text{насыщ}})e^{-k \cdot 10}$$

$$0.2 = 0.3e^{-k \cdot 10}$$

$$k = 0.0405 \text{ ч}^{-1}.$$

б)  $P_0 = 0.7P_{\text{насыщ}}$ ,  $P(t) = 0.95P_{\text{насыщ}}$ .

$$0.95P_{\text{насыщ}} - P_{\text{насыщ}} = (0.7P_{\text{насыщ}} - P_{\text{насыщ}})e^{-0.0405 \cdot t}$$

$$0.05 = 0.3e^{-0.0405 \cdot t}$$

$$t = 44.2 \text{ ч.}$$

4. Давление паров, созданное испарившейся жидкостью:

$$P = 0.25 \cdot 23.8 = 5.95 \text{ мм рт. ст.} = 793 \text{ Па.}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{PV}{RT} M = \frac{793 \cdot 60}{8.314 \cdot 298} \cdot 18 = 346 \text{ г.}$$

5. Объём, занятый газом под колпаком, составляет 4.5 л.

$$n(\text{X}) = \frac{PV}{RT} = \frac{58 \cdot 4.5}{8.314 \cdot 293} = 0.107 \text{ моль,}$$

$$M(\text{X}) = 7.70 / 0.107 = 72 \text{ г/моль}$$

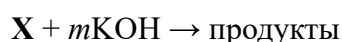
X – пентан  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

## Система оценивания

1	1 балл с обоснованием, 0.5 балла без обоснования.	1 балл
2	1 балл – монотонно возрастающая функция 1 балл – возрастающая функция, стремящаяся к пределу 1 балл – указано $P_0$ 1 балл – указано $P_{\text{насыщ}}$ Наличие перегиба не штрафует, важны только монотонное возрастание и стремление к пределу.	4 балла
3	а) Запись кинетического уравнения с конкретными значениями – 1 балл Правильное значение $k$ с размерностью – 2 балла (без размерности – 1 балл) б) Запись кинетического уравнения с конкретными значениями – 1 балл Правильное значение $t$ – 2 балла (без размерности – 0 баллов) Если неверное значение $t$ посчитано правильно, исходя из неверной константы в п. 3а) – полный балл. Ответы без расчётов – 0 баллов.	6 баллов
4	Дополнительное давление паров – 1 балл Масса воды – 1 балл Ответ без расчёта – 0 баллов.	2 балла
5	Правильный объём – 1 балл Правильная формула – 1 балл (формула $C_5H_4$ , полученная из объёма 5 л – 1 балл) Ответ без расчёта – 0 баллов	2 балла
	<b>Всего:</b>	<b>15 баллов</b>

### Решение задачи 11-4 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. X проявляет кислотные свойства. Рассмотрим реакцию X с гидроксидом калия как



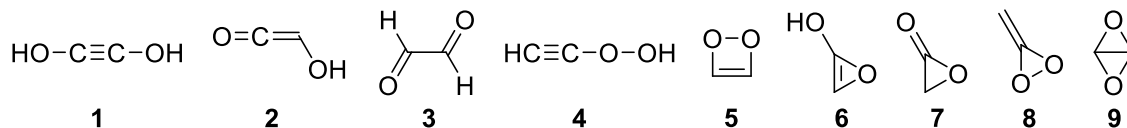
и установим молярную массу X в зависимости от  $m$ :

$$M(X) = 1.52m / (0.020 \cdot 1.00) = 76m$$

Рассмотрим случай  $m = 1$ . С гидроксидом калия способны реагировать фенолы и карбоновые кислоты, однако подобрать ароматическое соединение с такой молекулярной массой, содержащее гидроксильную группу, затруднительно. Если соединение X – карбоновая кислота, то за вычетом 45 г/моль (группы COOH) получаем остаток 31 г/моль, который может соответствовать комбинациям атомов CF, CH<sub>3</sub>N, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>, CH<sub>3</sub>O. Из них только фрагмент CH<sub>3</sub>O соответствует валентным возможностям атомов. Тогда X – CH<sub>3</sub>OCOONH или HOCH<sub>2</sub>COOH. Первый вариант – метилкарбонат – нестабилен. Второй вариант представляет собой гликолевую кислоту. Ещё один возможный вариант – тиоуксусная кислота CH<sub>3</sub>COSH, также имеющая молярную массу 76 г/моль, однако это вещество гидролитически неустойчиво и не может быть получено в описанных в задаче условиях. Итак, X – гликолевая кислота HOCH<sub>2</sub>COOH.

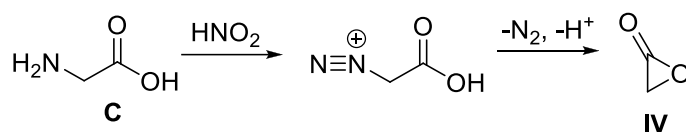
При нагревании α-гидроксикислоты образуют циклические димеры. Тогда

**I** – гликолид. Указание на зависимость свойств **II** от способа получения позволяет предположить, что это полимер, образующийся из **X** в условиях поликонденсации. Оба вещества имеют простейшую формулу  $C_2H_2O_2$ . Поскольку соединение **III** превращается в гликолевую кислоту и имеет тот же качественный и количественный состав, что и вещества **I** и **II**, то логично предположить, что оно имеет брутто-формулу  $C_2H_2O_2$ . Рассмотрим возможные структуры с такой формулой:



Из этих структур только глиоксаль **3** подходит на роль продукта химической промышленности (остальные либо труднодоступны, либо вообще будут таутомеризоваться в другие, более устойчивые структуры). Глиоксаль действительно не может быть синтезирован в одну стадию из гликолевой кислоты, однако может быть получен окислением этиленгликоля (**A**) или ацетальдегида (**B**). Таким образом, это наиболее вероятный кандидат на роль **III**. Превращение **III** в **X** представляет собой внутримолекулярную реакцию Канниццаро: диспропорционирование двух альдегидных групп до спиртовой и карбоксильной групп, соответственно, которое протекает в щелочной среде.

На роль **IV** лучше всего подходит структура **7**, которая теоретически могла бы быть получена диазотированием глицина (**C**)

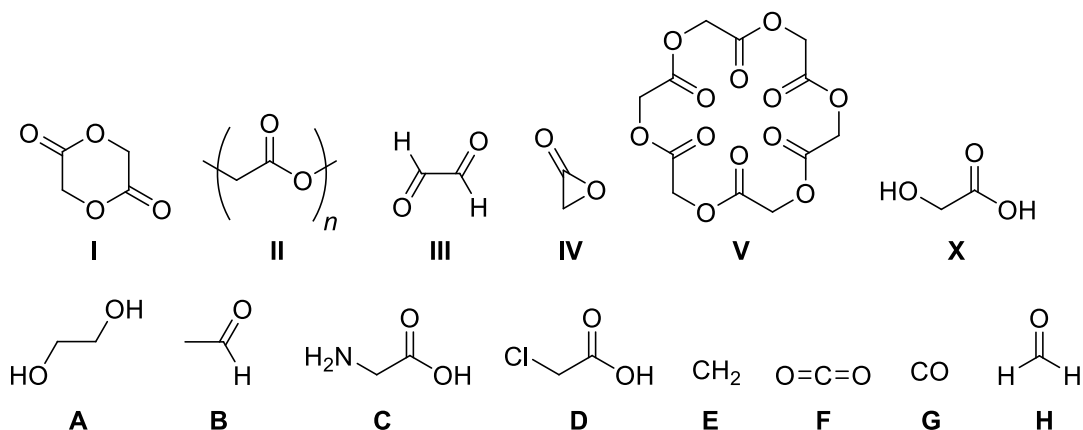


или внутримолекулярным нуклеофильным замещением в  $\alpha$ -хлоруксусной кислоте (**D**).

Проведя «ретросинтез» **IV** по реакции присоединения, можно установить, что **IV** образуется при соединении фрагментов  $[O]$  и  $[H_2C=C=O]$ ,  $[CO]$  и  $[H_2C=O]$  или  $[CH_2]$  и  $[O=C=O]$ . Паре «реакционноспособная частица»/«доступный газ» соответствует пара карбен –  $CO_2$ . Тогда **E** –  $CH_2$ , **F** –  $CO_2$ . Газ **G** – это  $CO$ , продукт крупнотоннажного синтеза **H** – это  $H_2CO$ . Пара атомарный кислород/кетен не подходит ни под первое, ни под второе условие.

Из описания следует, что **V** – циклический олигомер гликолевой кислоты, имеющий формулу  $(C_2H_2O_2)_n$ . Молярная масса 371 даёт нецелое значение  $n$ , однако если предположить, что в масс-спектре регистрируется молекула **V**, координирующая ион натрия по аналогии с краун-эфирами, то есть сигнал с  $m/z = 371$  соответствует  $Na^+ \cdot (C_2H_2O_2)_n$ , то **V** представляет собой гексамер.

Структурные формулы всех зашифрованных соединений:



**Литература:**

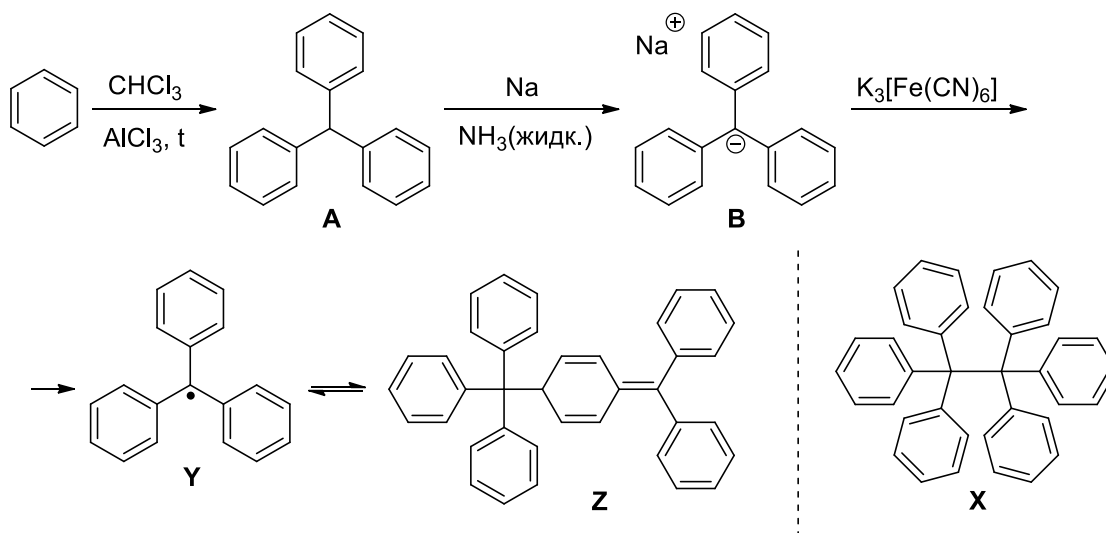
- 1) D. Schröder, N. Goldberg, W. Zummack, H. Schwarz, J. C. Poutsma, R. R. Squires, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, 165/166, 71–82.  
 2) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, H. Yin, *Dalton Trans.*, **2007**, 4811–4821.

**Система оценивания:**

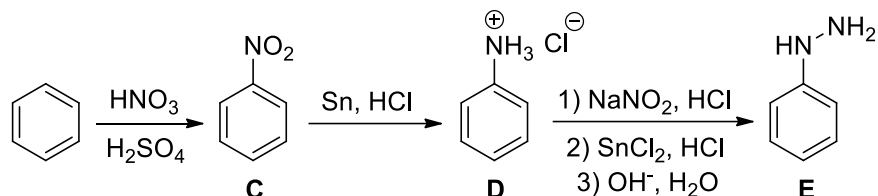
1.	Молярная масса <b>X</b> – 1 балл Структуры <b>X, I–V, A–D, H</b> – по 1 баллу Молекулярные формулы <b>E–G</b> – по 1 баллу	<b>15 баллов</b>
	<b>ИТОГО:</b>	

**Решение задачи 11-5 (автор: Романов А.С.)**

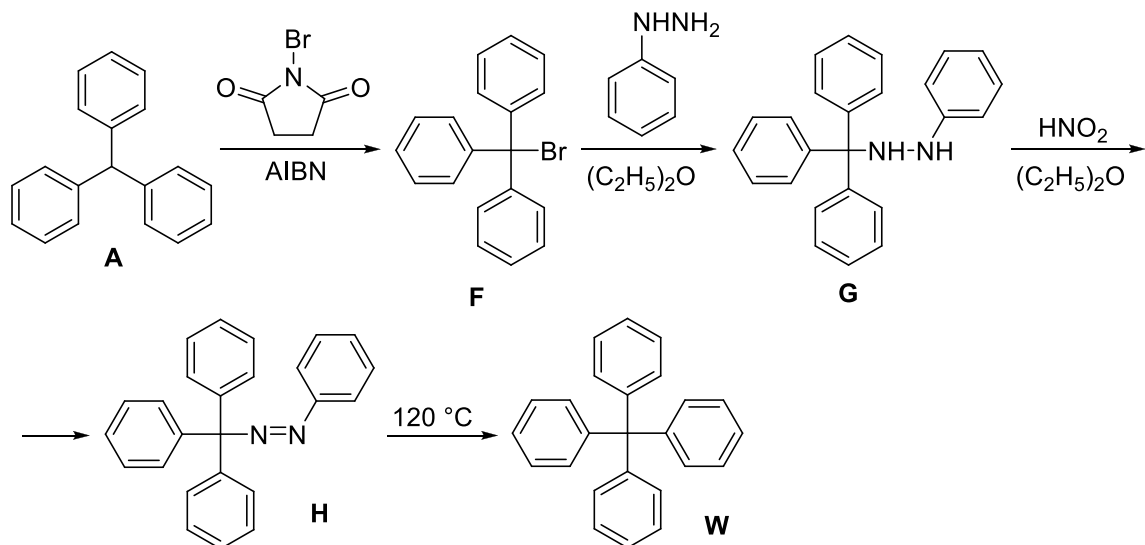
1. При взаимодействии хлороформа с бензолом по Фриделю-Крафтсу образуется трифенилметан **A**. На стадии превращения **A** в **B** происходит депротонирование третичного атома углерода под действием натрия в жидком аммиаке, поскольку три фенильных заместителя стабилизируют образующийся анион. При окислении **B** образуется трифенилметильный (трительный) радикал **Y**. Исходя из того, что целью Гомберга было получение симметричного углеводорода **X** интересного строения, а также из схемы синтеза, логично предположить, что **X** – гексафенилэтан. Однако **Y** димеризуется с образованием не **X**, а хиноидного соединения **Z** (гексафенилэтан **X** не образуется из-за большого стерического напряжения).



2. Вначале рассмотрим синтез соединения **E**. Реакция с нитрующей смесью – стандартный способ нитрования ароматических соединений, в данном случае приводящий к образованию нитробензола **C**. На следующей стадии **C** восстанавливается оловом в соляной кислоте в гидрохлорид анилина **D**. Далее диазотированием анилина получают соль диазония, которую восстанавливают хлоридом олова(II) до фенилгидразина **E**.

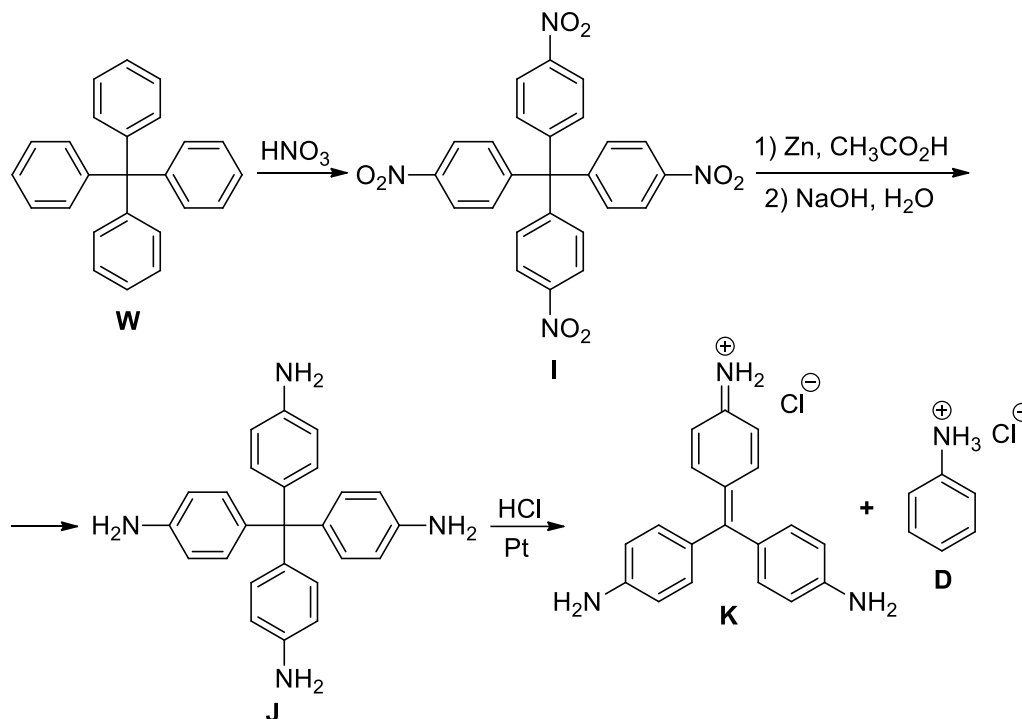


В результате радикального бромирования трифенилметана *N*-бромсукцинимидом в присутствии инициатора радикальных реакций азобисизобутиронитрила (AIBN) образуется бромтрифенилметан **F**. На следующей стадии фенилгидразин замещает бром с образованием соединения **G**. Так как **W** является углеводородом, то в результате двухстадийного превращения **G** в **W** происходит потеря двух атомов азота. Логично предположить, что это происходит за счёт выделения двухатомного газа  $N_2$  на последней стадии. Тогда превращение **G** в **H** представляет собой окисление одинарной связи N–N до двойной связи N=N под действием азотистой кислоты. На последней стадии синтеза происходит образование тетрафенилметана **W**.



3. Попробуем установить формулу парарозанилина **K** по данным его элементного анализа. Вероятно, **K** содержит один атом хлора, тогда  $M(K) = 35.45/0.1095 = 323.74$  г/моль. В **K** содержится  $323.74 \cdot 0.1298/14.01 = 3$  атома азота. На остальные атомы приходится  $323.74 - 35.45 - 42.02 = 246.27$  г/моль, что соответствует  $C_{19}H_{18}$  (фрагмент  $C_{19}$  логичен, поскольку исходным веществом был тетрафенилметан **W**, а одновременно с **K** образуется гидрохлорид анилина **D**). Так как **K** и **D** совокупно содержат 4 атома азота, то при нитровании **W** происходит функционализация всех четырёх ароматических циклов с образованием

тетранитропроизводного **I**. Данное соединение не взаимодействует с этилатом натрия, в отличие от, например, тринитропроизводного трифенилметана. Затем нитрогруппы восстанавливаются цинком в уксусной кислоте до аминогрупп. При действии соляной кислоты в присутствии платины тетрааминопроизводное **J** распадается на парарозанилин **K** и гидрохлорид анилина **D**. Структуру **K** несложно подобрать исходя из его ионного строения, уже установленной брутто-формулы и структуры предшественника **J**.



**Система оценивания:**

1.	Структурные формулы <b>A, B, X, Y</b> и <b>Z</b> – по 1 баллу	<b>5 баллов</b>
2.	Структурные формулы <b>C–H</b> и <b>W</b> – по 1 баллу Если в качестве <b>D</b> приведена структура анилина – 0.5 балла	<b>7 баллов</b>
3.	Структурные формулы <b>I–K</b> – по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>ИТОГО:</b>		<b>15 баллов</b>

**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**

2024–2025

## Теоретический тур

### Девятый класс

#### Решение задачи 9-1 (автор: Гаркуль И.А.)

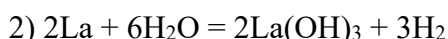
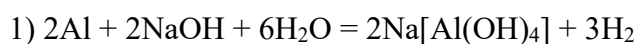
1. Кокинчбло – Колбочкин. Первый пример в эпиграфе может помочь с разгадкой.

2. Возможные пары элементов:

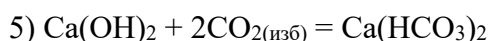
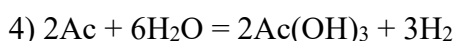
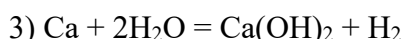
**Al-La, Ca-Ac, Ni-In, Br-Rb, Ag-Ga, Er-Re, Ar-Ra, Ta-At, Se-Es, Fr-Rf, Tm-Mt, Mc-Cm.**

Последние шесть пар не подходят по причине отсутствия стабильных изотопов, которые могли бы оказаться в коллекции. Кроме того, из 7 периода есть только один элемент, который, вероятнее всего, является актинием. Пара Ar-Ra не подходит из-за летучести Ar. Между собой могут бурно реагировать только Br и Rb, которые составляют 4 смесь. Растворение осадка в избытке CO<sub>2</sub> указывает на кальций, тогда 2 смесь – это Ca и Ac. Растворение в азотной кислоте с последующим образованием синего-фиолетового аммиачного комплекса указывает на никель, значит 3 смесь представляет собой Ni и In. В реакции с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из указанных не радиоактивных металлов только рений образует кислоту, следовательно, 6 смесь – это Er и Re. Реагировать со щелочью с образованием гидроксокомплекса может алюминий, тогда 1 смесь – Al и La. Наконец, 5 смесь представляет собой серебро и галлий, где только последний восстанавливает водород из кислых растворов.

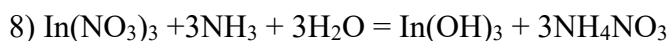
**1 смесь: Al (A) и La (B)**



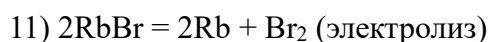
**2 смесь: Ca (C) и Ac (D)**



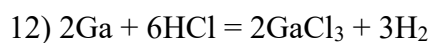
**3 смесь: Ni (F) и In (E)**



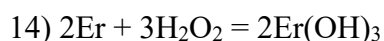
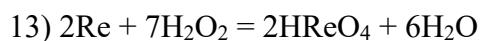
**4 смесь: Rb (G) и Br (H)**



**5 смесь: Ga (I) и Ag (J)**



**6 смесь: Re (K) и Er (L)**



**Система оценивания:**

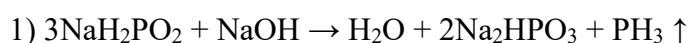
1.	Колбочкин	1 балл
2.	Уравнения реакций 1 – 14 по 1 баллу	14 баллов
		<b>ИТОГО: 15 баллов</b>

**Решение задачи 9-2 (автор: Серяков С.А.)**

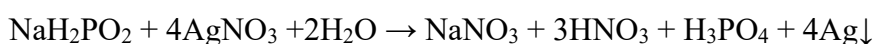
1. Поскольку **X** реагирует с кальцием, следовательно, является неметаллом. Растворение **X** в щёлочи сопровождается образованием растворимой соли и газа, причем элемент **X** входит в состав каждого из веществ, следовательно имеет место реакция диспропорционирования, тогда газ **B** – водородное соединение элемента **X**. Среди газов, выделяющихся из щелочного раствора, известны углеводороды, силан, аммиак и фосфин; углерод и азот со щёлочью не взаимодействуют, кремний не диспропорционирует, таким образом элемент **X** = P<sub>4</sub>, **B** = PH<sub>3</sub>. Критически оценивая всю схему целиком, с учётом сделанного предположения, находим, что превращение **C** → **X** отвечает промышленному способу получения фосфора, что подкрепляет вывод, сделанный на основании рассуждений изложенных выше, **C** = Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Белый фосфор P<sub>4</sub>, растворяясь в щелочи, помимо фосфина образует **A** = NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>. Взаимодействие кальция с фосфором приводит к фосфиду **D** = Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Сжигание P<sub>4</sub> в кислороде приведет к образованию летучего **E** = P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Для того, чтобы идентифицировать **F** обратимся к продуктам реакции P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> с NH<sub>4</sub>F: указание на сходную структуру образующихся анионов с **A** и **F** предполагает, что наряду с кислородом в составе **G** и **H** в окружении атома фосфора будет другой элемент – фтор. Атом фосфора в составе оксокислот находится в тетраэдрическом окружении, отсюда возможный состав анионов PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup> (в составе **H**, в качестве аналога H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) и PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> (в составе **G**, в качестве аналога аниона **F**). Другие сочетания фосфора и кислорода в составе тетраэдрических оксоанионов невозможны, значит **F** = Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>, **G** = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F, **H** = (NH<sub>4</sub>)PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Реакция фторида аммония с оксидом фосфора: P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> + 6NH<sub>4</sub>F → 2(NH<sub>4</sub>)PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> + 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F	(NH <sub>4</sub> )PO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>

2. Разложение гипофосфита при кипячении щелочного раствора приводит к фосфину и фосфиту натрия:

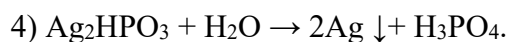


В качестве черного осадка, образующегося при взаимодействии NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> и AgNO<sub>3</sub>, может выступать только металлическое серебро (продукт восстановления Ag<sup>+</sup>). В качестве продуктов окисления NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> могут быть H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> либо H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:

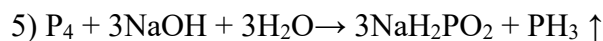


Образующаяся азотная кислота является более сильной по сравнению с кислотами фосфора, поэтому будут получены именно фосфорные кислоты.

3)  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{HPO}_3 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ , при стоянии белого  $\text{Ag}_2\text{HPO}_3$  протекает внутримолекулярная ОВР:



Растворение белого фосфора в щелочи:



Хлорная известь окисляет фосфор до высшей степени окисления. Благодаря аниону  $\text{OCl}^-$  слабой кислоты, среда раствора щелочная, следовательно в реакции с  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  образуется средний фосфат, который указан на схеме:



3. Определим массовую долю другой соли

$$\omega_{\text{др. соль}} = 100\% - \omega_{\text{в-ва}}(\text{C}) = 100\% - 89.34\% = 10.66\%.$$

В природных источниках хлор представлен в виде  $\text{Cl}^-$ , найдем массовую долю катиона второй соли в минерале

$$\omega(\text{M}) = \omega_{\text{др. соль}} - \omega(\text{Cl}) = 10.66\% - 6.82\% = 3.84\%.$$

Значит в 100 г минерала 3.84 г приходится на катион **M** и 6.82 г на  $\text{Cl}^-$ . Для формулы  $\text{M}^b\text{Cl}_b$   $n(\text{Cl}) = 6.82/35.5 = 0.192$  моль,  $n(\text{M}) = n(\text{Cl})/b$ , откуда молярная масса катиона

$$M = 3.84 / n(\text{M}) = (3.84/0.192) \cdot b \approx 20 \cdot b.$$

Перебором при  $b = 2$  находим подходящий вариант  $\text{Ca}^{2+}$ . Другая соль  $\text{CaCl}_2$ . Определим соотношение количеств  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CaCl}_2$  в составе минерала.

$$n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) : n(\text{CaCl}_2) = (89.34/310) : (10.66/111) = 0.2882 : 0.096 = 3 : 1.$$

Формула  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ , за которой угадывается хлорапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ .

**Система оценивания:**

1.	Верно определены вещества <b>A, B, C, D, E, F, G, H</b> , по 1 баллу	<b>8 баллов</b>
2.	Каждая из реакций <b>1 – 6</b> записана правильно, по 1 баллу	<b>6 баллов</b>
3.	Верно определена формула минерала (любая из двух)	<b>1 балл</b>
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

**Решение задачи 9-3 (автор: Яшкин С.Н.)**

Решение задачи удобно начать с анализа качественной информации о соединениях и продуктах их взаимодействия с различными веществами. Вещество **D** скорее всего амфотерный гидроксид, т.к. образуется при гидролизе соли **B** и т.к. растворяется в растворе щелочи. Рекомендации не кипятить раствор **B** в стеклянной посуде свидетельствует об образовании плавиковой кислоты при гидролизе, которая разрушает (растворяет, травит)

стекло. Исходя из данных рассуждений, можно предположить, что два из трех элементов - это фтор (на это указывают «рекомендации» о кипячении) и бериллий (на это указывает амфотерность и принадлежность к одному периоду). Так как третий элемент – это металл (на это указывает упоминание гипотетического интерметаллида), то единственным разумным вариантом является литий.

Таким образом, три загаданных элемента – это литий (**X**), бериллий (**Y**) и фтор (**Z**). Зная элементы, нетрудно определить, что **A** – LiF, **B** - BeF<sub>2</sub>, **D** - Be(OH)<sub>2</sub>, **E** – HF, **F** – Li[HF<sub>2</sub>], содержащий бифторид-анион, **G** - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Газ, который выделяется в результате реакции **6** - CO<sub>2</sub>

$v(\text{CO}_2) = v(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,2$  моль,  $v(\text{BeF}_2) = 0,4$  моль,  $v(\text{H}) = 27,45 / (0,75 \times 183) = 0,2$  моль (при условии количественного выхода). Таким образом коэффициенты в реакции образования **H** перед карбонатом лития и **H** равны, а при фториде бериллия в два раза больше, в состав **H** входит два атома лития и два атома бериллия.

Помимо атомов лития, бериллия и фтора, в состав **H** также могут входить и катионы аммония. Составим уравнения массового и электронного баланса для (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>Li<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>F<sub>y</sub>:

$$18x + 14 + 18 + 19y = 183; \quad x + 2 + 4 - y = 0$$

Небольшим перебором нетрудно прийти к  $x=1$  и  $y=7$ . Таким образом вещество **H** – (NH<sub>4</sub>)Li<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>F<sub>7</sub>.

Определим вещество **B'**. Увеличение массы обусловлено процессом гидратации  $47 \times 1,532 = 72$  г/моль, что соответствует молекулярной массе четырех молекул воды.

Определим массовую долю бериллия и лития в соединении **H**. Они соответственно равны 9,836% и 7,650%. Определим массовую долю интерметаллида в **H** (при условии, что весь бериллий и литий перешли бы в **H** из **C**):  $38,0 \times 100\% / 217,3 = 17,487\% \approx 9,836\% + 7,650\%$ .

Таким образом интерметаллид содержит эквимольные количества лития и бериллия.

<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>B'</b>
Li	Be	F	LiF	BeF <sub>2</sub>	BeF <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
LiBe	Be(OH) <sub>2</sub>	HF	Li[HF <sub>2</sub> ]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> [Li <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> F <sub>7</sub> ]

#### Уравнения реакций:

- 1)  $2\text{Li} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{LiF}$
- 2)  $\text{Be} + \text{F}_2 \rightarrow \text{BeF}_2$
- 3)  $\text{BeF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Be(OH)}_2 + 2\text{HF}$
- 4)  $\text{Be(OH)}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Be(OH)}_4]$
- 5)  $\text{LiF} + \text{HF} \rightarrow \text{Li[HF}_2\text{]}$
- 6)  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{BeF}_2 + 2\text{HF} + \text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_4[\text{Li}_2\text{Be}_2\text{F}_7] + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{BeF}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### Система оценивания:

1	Элементы X – Z по 1 баллу	3 баллов
2	Вещества А, В, С, В' по 0,5 баллов Вещества D – H по 1 баллу	7 баллов
3	Уравнения реакций 1 – 7 по 0,5 баллов	3,5 балла
4	Расчет/подтверждение С, В', H по 0,5 баллов	1,5 балла
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

### Решение задачи 9-4 (автор: Дмитриев Д.Н.)

Решение задачи удобно начать с анализа качественной информации о соединениях и продуктах их взаимодействия с различными веществами.

Газ, являющийся основным компонентом воздуха – это азот.

Молекулярная масса газов в *реакциях 2 и 5* с плотностью при н.у. 1,964 г/л равна 44 г/моль, что соответствует, в том числе углекислому газу и закиси азота. В *р-ции 5*, выделяющийся газ поддерживает горение, что указывает на N<sub>2</sub>O. В *р-ции 2* выделяется углекислый газ, на это дополнительно указывает то, что Y – органическое соединение, т.е. содержит углерод.

Информация об одном из первых синтезов органического соединения из неорганического, а также наличие в описанных соединениях атомов азота и углерода наталкивает на мысль о синтезе Фридриха Вёлера, который нагревая цианат аммония получил мочевину.

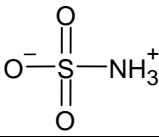
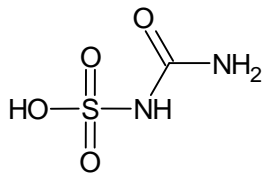
После подробного анализа качественной информации, можно перейти к расчетам. В условии задачи дано отношение плотности паров кислоты и ее ангидрида. В силу того, что отношение достаточно близко к единице, не трудно понять, что количества атомов элемента, образующих кислоту, и в ангидриде, и в кислоте равны, иначе говоря, элемент имеет четную степень окисления. Стоит отметить, что даже если не анализировать численное значение отношения, то обобщенный перебор, как с четными, так и с нечетными степенями окисления приведет к правильному ответу.

$$M(X_2) = M(X_1) + nM(H_2O)$$

$$M(X_2) / M(X_1) = M(X_2) / (M(X_2) - nM(H_2O)); M(X_2) = 98n \text{ г/моль}$$

При  $n = 1$   $M(X_2) = 98$  г/моль и это серная кислота (вариант с ортофосфорной не подходит, т.к.  $98 - 18 = 80$  г/моль, а это не молекулярная масса фосфорного ангидрида). Смесь серной кислоты и ее ангидрида – олеум.

Согласно условию задачи при взаимодействии мочевины с серным ангидридом в эквимольных количествах образуется единственный продукт H<sub>2</sub>N(CO)NHSO<sub>3</sub>H, который при последующем взаимодействии с серной кислотой превращается в сульфаминовую кислоту H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> (X) и углекислый газ.

<b>X</b> $\text{H}_3\text{NSO}_3$ $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ 	<b>X1</b> $\text{SO}_3$	<b>X2</b> $\text{H}_2\text{SO}_4$	<b>X3</b>  $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NHSO}_3\text{H}$	<b>X4</b> $\text{NH}_4\text{HSO}_4$
<b>Y</b> $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	<b>Y1</b> $\text{N}_2$	<b>Y2</b> $\text{NH}_4\text{OCN}$		

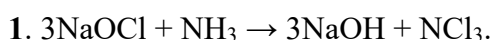
**Уравнения реакций:**

- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NHSO}_3\text{H}$
- $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NHSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_3\text{NSO}_3$
- $\text{H}_3\text{NSO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{NSO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{NSO}_3 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{NSO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{NSO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$
- $\text{NH}_4\text{OCN} \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Вещества X, Y, X1 – X3, X4, Y1, Y2 по 1 баллу для X3 оценивается верная брутто формула (структура и порядок записи функциональных групп не оценивается)	<b>8 баллов</b>
<b>2</b>	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллов	<b>7 баллов</b>
<b>ИТОГО: 15 баллов</b>		

**Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б.К.)**



2.  $\text{NCl}_3$  содержит одну неподелённую электронную пару на атоме азота, поэтому имеет: пирамидальную (тетраэдрическую) форму.

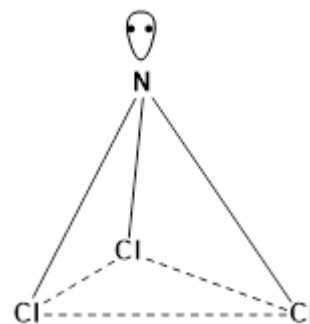
3. Молекулы  $\text{NCl}_3$  полярны, так как имеют неплоское строение. При этом факт экстракции их в органический растворитель говорит о том, что это молекулы также и не сильнополярные. Поэтому стоит их описывать как малополярные.



Рассчитаем энтальпию реакции, используя энтальпии образования:

$$\Delta_r H = 6\Delta_f H(\text{HCl}) - 2\Delta_f H(\text{NCl}_3) = 6 \cdot (-92) - 2 \cdot 257 = -1066 \text{ кДж/моль.}$$

5. Тепловыделение в расчёте на единицу массы исходной смеси максимально, если используется стехиометрическая смесь, так как в этом случае не остаётся непрореагировавших веществ, уменьшающих отношение  $Q/m$  (так как не вносят вклад в  $Q$ , но увеличивают  $m$ ).



Для расчёта используем смесь 2 моль  $\text{NCl}_3$  и 3 моль  $\text{H}_2$ .

Масса смеси:

$$m = 2 \cdot 120.35 + 3 \cdot 2 = 246.7 \text{ г} = 0.2467 \text{ кг}$$

$$Q/m = 1066 / 0.2467 = 4321 \text{ кДж/кг} \approx \mathbf{4.32 \text{ МДж/кг.}}$$

Массовые доли компонентов в исходной смеси:

$$w(\text{NCl}_3) = 2 \cdot 120.35 / 246.7 = \mathbf{97.6\%}$$

$$w(\text{H}_2) = 100 - 97.6 = \mathbf{2.4\%}.$$

6. Выразим энтальпию реакции  $2\text{NCl}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{HCl}$  через энергии связей:

$$\Delta_r H = 6E(\text{N-Cl}) + 3E(\text{H-H}) - E(\text{N}\equiv\text{N}) - 6E(\text{H-Cl})$$

$$E(\text{N-Cl}) = (-1066 - 3 \cdot 436 + 945 + 6 \cdot 432) / 6 = \mathbf{194 \text{ кДж/моль.}}$$

7. Рассчитаем энтальпию реакции  $\text{NF}_3 + \text{F}_2 \rightarrow \text{NF}_5$  из средней энергии связи:

$$\Delta_r H = 3 \cdot 272 + 159 - 5 \cdot 160 = \mathbf{175 \text{ кДж/моль.}}$$

Получение пентафторида азота, таким образом, термодинамически **невозможно**<sup>1</sup>.

Для расчёта энергии двух типов связей учтём, что две аксиальные связи в 1.16 раз длиннее, чем 3 экваториальных, а значит, согласно предложенной в тексте модели,  $E_{\text{эКВ}} = 1.16E_{\text{акс}}$ .

Средняя энергия связи составляет 160 кДж/моль, то есть:

$$160 = \frac{3E_{\text{эКВ}} + 2E_{\text{акс}}}{5} = \frac{3 \cdot 1.16E_{\text{акс}} + 2E_{\text{акс}}}{5} = 1.096E_{\text{акс}}$$

$$E_{\text{акс}} = \mathbf{146 \text{ кДж/моль}},$$

$$E_{\text{эКВ}} = \mathbf{169 \text{ кДж/моль}}.$$

**Система оценивания:**

1	Уравнение реакции	1 балл
2	Форма молекулы	1 балл
3	Выбор типа полярности	1 балл
4	Уравнение реакции Энтальпия реакции	1 балл 1 балл
5	Использование для расчёта именно стехиометрической смеси Расчёт $Q/m$ Расчёт массовых долей	1 балл 2 балла 1 балл
6	Энергия связи N-Cl	2 балла
7	Расчёт энтальпии реакции Указание на невозможность получения $\text{NF}_5$ на основании расчета энтальпии процесса Расчёт двух энергий связи – по 1 баллу	1 балл 1 балл 2 балла
	<b>Всего:</b>	<b>15 баллов</b>

<sup>1</sup> Обратим внимание что в ходе реакции из 2 моль газообразных веществ образуется 1 моль продукта, следовательно изменение энтропии отрицательно в этом процессе, что вместе с положительной энтальпией процесса приводит к положительной энергии Гиббса при любой T