

## Пояснительная записка

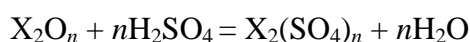
В задании теоретического тура входит 5 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов, то есть за выполнение всех задач теоретического тура можно получить максимум 100 баллов. Выполнение практического тура максимально оценивается в 30 баллов. Максимальное количество баллов, которое может получить участник за оба тура, составляет 130 баллов.

### Десятый класс

#### Решение Задачи 10-1

1. Газ **Б** с плотностью по гелию 16 имеет молярную массу 64 г/моль, что соответствует оксиду серы (IV). Можно предположить, что минерал – сульфид неизвестного металла **X**, а **B** – оксид того же металла. Поскольку при обжиге образуются эквимольные количества продуктов, можно заключить, что состав минерала **XS**.

При растворении оксида **B** в серной кислоте образуется сульфат **X**. Проверим это предположение:



$$\omega(X) = \frac{2M(X)}{2M(X) + n \cdot M(SO_4^{2-})} \Rightarrow M(X) = \frac{\omega(X) \cdot \frac{n}{2} \cdot M(SO_4^{2-})}{1 - \omega(X)}$$

$$M(X) = M(SO_4^{2-}) \cdot n/2 \cdot \square(X) / (1 - \square(X)) = 96 \cdot n/2 \cdot (1 - 0.2089)$$

При  $n = 1$   $M(X) = 12,68$  г/моль (нет соответствия)

При  $n = 2$   $M(X) = 25,35$  г/моль (нет соответствия)

При  $n = 3$   $M(X) = 38,03$  г/моль (нет соответствия),

При  $n = 4$   $M(X) = 50,70$  г/моль (V, но из водного раствора выделяется  $VO_4$ ).

Таким образом, сульфат состава  $X_2(SO_4)_n$  не подходит. При упаривании водного раствора может образоваться кристаллогидрат сульфата **X**:  $X_2(SO_4)_n \cdot mH_2O$ . В данном случае придётся перебирать все возможные значения  $n$  и  $m$ .

$$\omega(X) = \frac{2M(X)}{2M(X) + n \cdot M(SO_4^{2-}) + m \cdot M(H_2O)} \Rightarrow M(X) = \frac{\omega(X) \cdot \frac{n}{2} \cdot M(SO_4^{2-}) + m \cdot M(H_2O)}{1 - \omega(X)}$$

$M_2(SO_4)_n$

$m$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	15,05	17,43	19,80	<b>22,18(Na)</b>	24,56	26,93	29,31	31,69	34,06
3	40,40	42,78	<b>45,15(Sc)</b>	47,53	49,91	52,28	54,66	57,04	59,41

$2(M(SO_4)_{n/2} \cdot \frac{m}{2} H_2O)$

$m$	2	4	6	8	10	12	14	16
2	30,10	34,86	<b>39,61(Ca)</b>	44,36	49,12	53,87	<b>58,62(Co,Ni)</b>	<b>63,38(Cu)</b>
4	<b>55,45(Mn)</b>	60,21	64,96	<b>69,71(Ga)</b>	74,47	79,22	83,97	88,73

Этот способ не оптимален, т. к. требует много расчётов, но не даёт однозначный ответ в силу большого числа возможных вариантов, для рассмотрения которых необходимо привлечение

дополнительных данных. Разумнее сначала выбрать круг возможных металлов на основании дополнительных данных, а затем проводить для них расчёт.

Рассмотрим свойства описываемых соединений. Зелёный цвет кристаллогидрата сульфата можно ожидать для солей ванадия (III), хрома (III), и никеля (II). Добавление к раствору сульфата щёлочи должно приводить к образованию осадка гидроксида металла, а при его растворении в аммиаке образуется комплекс фиолетового цвета, что характерно для меди (II) и никеля (II).

Из предыдущей таблицы видно, что из упомянутых металлов условию соответствуют  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Последний не существует, т. к. сульфат меди кристаллизуется с 5 молекулами воды ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , медный купорос) и имеет голубую окраску.

Таким образом, **А** – сульфид никеля  $\text{NiS}$ , **Б** – оксид серы  $\text{SO}_2$ , **В** – оксид никеля  $\text{NiO}$ , **Г** – гептагидрат сульфата никеля,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Осадок **Д** – гидроксид никеля  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Молярная масса галогена в галогениде калия  $\text{KHal}$  (вещество **З**) может быть вычислена:

$$\omega(\text{Hal}) = \frac{M(\text{Hal})}{M(\text{Hal}) + M(\text{K})} \Rightarrow M(\text{Hal}) = \frac{\omega(\text{Hal}) \cdot M(\text{K})}{1 - \omega(\text{Hal})} = \frac{0,6714 \cdot 39,0983}{1 - 0,6714} \approx 79,9$$

Вещество **З** – это бромид калия  $\text{KBr}$ .

Установим формулу вещества **Ж**. По условиям его получения в результате взаимодействия образующегося в реакции 4 комплексного катиона **Е** с бромидом калия, можно заключить, что формула **Ж**  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]\text{Br}_2$ . Определим  $n$ :

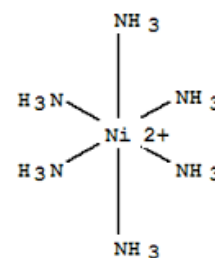
$$\omega(\text{Ni}) = \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{Ni}) + n \cdot M(\text{NH}_3) + 2 \cdot M(\text{Br})} \Rightarrow n = \frac{(1 - \omega(\text{Ni})) \cdot M(\text{Ni})}{\omega(\text{Ni}) \cdot M(\text{NH}_3)} - \frac{2 \cdot M(\text{Br})}{M(\text{NH}_3)} =$$

$$= \frac{(1 - 0,1830) \cdot 58,6934}{0,1830 \cdot 17,031} - \frac{2 \cdot 79,904}{17,031} \approx 6$$

Значит вещество **Ж** –  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ . **Е** – катион аминокомплекса  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Бинарное соединение **И**, получаемое при разложении **Ж** – это бромид никеля  $\text{NiBr}_2$ .

2. Уравнения реакций:

- $\text{NiS} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{SO}_2$ ;
- $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- $\text{Ni(OH)}_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$  или  
 $\text{Ni(OH)}_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ ;
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{Br}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  или  
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2 + 2\text{KBr} \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 + 2\text{KOH}$ ;
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \rightarrow \text{NiBr}_2 + 6\text{NH}_3$ .



Строение катиона гексаамминникеля – октаэдр, что следует из состава.

### Система оценивания

1	Определение элемента <b>X</b>	1,5 балла
	Определение соединений <b>A–И</b> (по 0,5 за вещество)	4,5 балла
	Расчёт состава <b>Б, Г, Ж, З</b> (по 1 б за в-во).	4 балла
2	Уравнения реакций (6 реакций по 1,5 б)	9 баллов
3	Строение катиона <b>Е</b>	1 балл
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

### Решение Задачи 10-2

1) В опыте 1 одно из трёх простых веществ **В** не растворилось в щёлочи.

В опыте 2 получен раствор нитрата **В** с непрореагировавшим избытком азотной кислоты (раствор 2). После упаривания раствора (опыт 3) удалили избыток азотной кислоты, твёрдый остаток растворили в воде при этом в растворе содержится только нитрат. Из него при реакции с сульфидом калия выпадает чёрный осадок **Е**, вероятно, сульфида **В**. Пусть **Е** имеет формулу  $B_2S_n$ . Тогда, исходя из того, что нам известны массы исходного **В** (0,5180 г) и получившегося **Е** (0,5982 г), можно определить массовую долю **В** в сульфиде:

$$\omega = \frac{0,5180}{0,5982} = 0,8659 = \frac{2M(B)}{2M(B) + 32n}$$

Значит  $M(B) = 103,3 \cdot n$ , где  $n$  принимает целые значения. Тогда для различных  $n$  получаем варианты:

$n = 1$ .  $M(B) = 103,3$  – близко к родию, но в условиях реакции образование сульфида Rh(I) невозможно.

$n = 2$ .  $M(B) = 206,6$  – близко к свинцу. Свинец имеет чёрный нерастворимый сульфид PbS.

$n = 3$  и выше –  $M(B)$  больше 300, таких элементов нет.

Значит, **В** – **Pb**, **Е** – **PbS**. Свинец находится в 14 группе. В силу того, что углерод нерастворим в щёлочи, возможные кандидаты на оставшиеся простые вещества – это кремний, германий и олово.

В опыте 4 при нейтрализации образуется смесь гидратированных оксидов, один из которых по условию задачи растворяется в концентрированной соляной кислоте. Прокаливание оставшегося гидратированного оксида должно приводить к обезвоживанию и образованию оксида вида  $AO_2$ . Его масса равна 0,1803 г, значит  $m(A) = \frac{M}{M + 32} \cdot 0,1803$  М – молярная масса А.

В опыте 5 описано получение сульфида **Б**. Его масса равна 0,1828 г. Значит,  $m(B) = \frac{X}{X + 64} \cdot 0,1828$ , где  $X$  – молярная масса **Б**. Нам также известна общая масса **А** и **Б** в исходной навеске: она равна  $0,7210 - 0,5180 = 0,2030$  г. Получаем:

$$m(A) + m(B) = \frac{M}{M + 32} \cdot 0,1803 + \frac{X}{X + 64} \cdot 0,1828 = 0,2030,$$

Значит  $M$  и  $X$  связаны соотношением:  $M = \frac{415,744 + 0,6464 \cdot X}{0,1601 \cdot X - 1,4528}$

Теперь можно рассмотреть три случая:

Если **Б** – это кремний, то  $X = 28,09$ , тогда  $M = 142,52$ . Элементов с такой массой в группе углерода нет. Значит, **Б** – не кремний.

Если **Б** – это германий, то  $X = 72,61$ , тогда  $M = 45,49$ . Элементов с такой массой в этой группе тоже нет. Значит, **Б** – не германий.

Если **Б** – это олово, то  $X = 118,71$ , тогда  $M = 28,06$ . Значит, **А** и **Б** – это **Sn** и **Si**. (в любом порядке), вещества: **И** – это  $SiO_2$ , **К** – это  $SnS_2$ .

Бесцветный, лёгкий газ **Г**, образующийся при растворении кремния и олова в концентрированном растворе щёлочи, это  $H_2$ .

Найдём молярную массу газа **Д**:

$$M(D) = M(H_2) \cdot D_{H_2} = 2,016 \cdot 14,88 = 30,0 \text{ г/моль}$$

Из всех существующих оксидов азота, один из которых должен выделяться в ходе реакции свинца с азотной кислотой, такую молярную массу имеет только оксид азота (II). Следовательно, Д – это NO.

При отжиге на воздухе сульфида свинца (Е) образуется газ Ж и твёрдое оранжевое вещество З. Значит, газ Ж – это SO<sub>2</sub>. А З – это один из оксидов свинца – либо PbO, либо Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Массовая доля свинца в З равна 0,5180:0,5713=0,9067, что соответствует массовой доле свинца в Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Значит, З – это Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

2) Уравнения реакций:

1.  $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ ;
2.  $\text{Sn} + 2\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2\uparrow$ ;
3.  $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ;
4.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{PbS}\downarrow$ ;
5.  $3\text{PbS} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$ ;
6.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} + (n-1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaCl}$ ;
7.  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{HCl} + (n-4)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaCl}$ ;
8.  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + (n+2)\text{H}_2\text{O}$ ;
9.  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ ;
10.  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS}_2\downarrow + 6\text{HCl}$ .

3) Масса свинца в навеске нам дана: она равна  $m_1 \Rightarrow 0,5180$  г.

Масса SiO<sub>2</sub> равна 0,1803 г, значит, масса кремния равна

$$m(\text{Si}) = \frac{M(\text{Si})}{M(\text{SiO}_2)} \cdot m(\text{SiO}_2) = \frac{28,086}{60,084} \cdot 0,1803 = 0,0843\text{г}$$

Масса SnS<sub>2</sub> равна 0,1828 г, можно провести аналогичный расчёт для массы олова:

$$m(\text{Sn}) = \frac{M(\text{Sn})}{M(\text{SnS}_2)} \cdot m(\text{SnS}_2) = \frac{118,71}{182,842} \cdot 0,1828 = 0,1187\text{г} \text{ или}$$

$$m(\text{Sn}) = m(\text{смеси}) - m(\text{Pb}) - m(\text{Si}) = 0,7210 - 0,5180 - 0,0843 = 0,1187\text{г}$$

Массовые доли:

$$\omega(\text{Si}) = \frac{0,0843}{0,7210} = 0,1169 = 11,69\%$$

$$\omega(\text{Sn}) = \frac{0,1187}{0,7210} = 0,1646 = 16,46\%$$

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{0,5180}{0,7210} = 0,7184 = 71,84\%$$

4) Состав вещества Y не исчерпывается указанными элементами, т. к. сумма их долей не равна 100 %. Найдём разницу:  $\square = 100 - 2,506 - 56,459 - 23,564 - 3,053 - 3,955 = 10,463\%$

Определим молярное отношение элементов, содержащихся в Y:

	Na	Pb	C	N	H
$\omega$	2,506	56,459	23,564	3,055	3,955
M	22,989	207,2	12,011	14,007	1,008
$\nu = \omega / M$	0,1090	0,2725	1,9619	0,2181	3,9236
$\nu / \nu_{\text{Na}}$	1,0	2,5	18,0	2,0	36,0

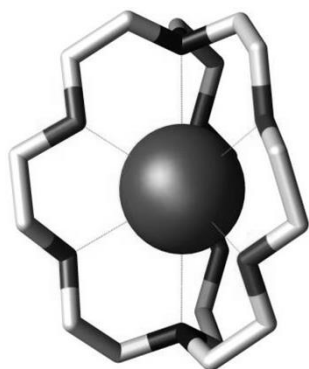
Если привести к целым значениям, то Na : Pb : C : N : H = 2 : 5 : 36 : 4 : 72.

Молекула 2,2,2-crypt имеет формулу  $C_{18}H_{36}N_2O_6$ . Значит, **Y** содержит 2 молекулы 2,2,2-crypt. Соотношение  $C : N : H = 18:2:36$ , совпадает с таковым для 2,2,2-crypt, но молекула криптанда содержит ещё и кислород рассчитаем массовую долю кислорода в соединении **Y** исходя из состава 2,2,2-crypt:

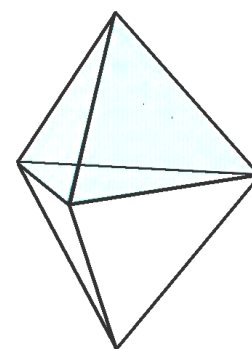
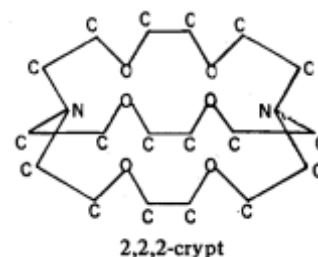
$$\nu_O = 6 \cdot \nu_{N\alpha} = 0,6540 \Rightarrow \omega(O) = \nu_O \cdot M_O = 10,464 \%,$$

что совпадает с рассчитанным ранее остатком, т. е. состав **Y** выражается формулой  $Na_2Pb_5C_{36}H_{72}N_4O_{12}$ <sup>1</sup> или  $Na_2Pb_5(2,2,2-crypt)_2$ .

5) Из того факта, что на один атом натрия приходится одна молекула криптанда, а в состав аниона входят только атомы одного сорта, можно предположить образование комплексного катиона  $[Na(2,2,2-crypt)]^+$  и аниона  $Pb_5^{2-}$ .



Согласно правилу октета свинец, который имеет 4 валентных электрона, образовать 4 одинарные связи, наличие у заряда «2-» говорит о том, что 2 атома из смогут образовать только 3 связи. Таким образом, в анионе содержится 2 атома с тремя связями Pb–Pb и 3 атома с четырьмя связями Pb–Pb, этому условию отвечает **тригональная бипирамида**.



может  
аниона  
пяти  
свинца

#### Система оценивания:

- |   |           |
|---|-----------|
| 1. Определение веществ <b>A</b> – 3 по 0,5 балла                      | 4 балла   |
| Расчёты $PbS$ , $SiO_2$ , $SnS_2$ , $Pb_3O_4$ по 0,5 балла            | 2 балла   |
| 2. Уравнения реакций по 1 баллу                                       | 10 баллов |
| 3. Расчёт массовых долей элементов                                    | 1 балла   |
| 4. Расчёт состава <b>Y</b>  | 2 балла   |
| 5. Строение аниона $Pb_5^{2-}$ . (0,5 балла), обоснование (0,5 балла) | 1 балл    |

**ИТОГО: 20 баллов**

#### Решение Задачи 10-3

1. Мольное соотношение **Г/В** в равновесной смеси при температуре 25 °С и давлении 1 атм. составляет 2,16/1. Это значит, что на 1 моль **В** в такой смеси приходится 2,16 моль **Г**, то есть из суммарного числа молей  $1 + 2,16 = 3,16$  количество **В** составляет 1 моль, а количество **Г** 2,16 моль. Отсюда находим мольные доли:

$$x_B = 1/3,16 = 0,316 \text{ или } 31,6 \%, \quad x_G = 2,16/3,16 = 0,684, \text{ или } 68,4 \%$$

Для реакции димеризации  $2B = G$  константа равновесия  $K = p_G/p_B^2$ , где  $p_G$  и  $p_B$  – равновесные парциальные давления газов **Г** и **В**. Поскольку  $p_G = x_G \cdot p_{\text{общ}}$ ,  $p_B = x_B \cdot p_{\text{общ}}$ , а общее давление 1 атм, получаем  $p_G = 0,684 \text{ атм.}$ ,  $p_B = 0,316 \text{ атм.}$

$$\text{Тогда } K = 0,684/0,316^2 = 6,85.$$

2. Из данных о плотности газовой смеси по воздуху определяем её среднюю молярную

<sup>1</sup> P. A. EDWARDS, J. D. CORBETT *Stable Homopolyatomic Anions. Synthesis and Crystal Structures of Salts Containing the Pentaplumbide(2-) and Pentastannide(2-) Anions* // *Inorganic Chemistry* (1977), Vol. 16, No. 4, pp. 903–907.

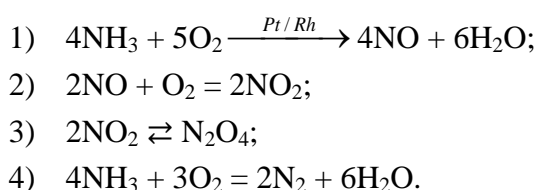
массу:  $M_{\text{ср.}} = D_{\text{возд.}} \cdot M_{\text{возд.}} = 2,67 \cdot 29 \text{ г/моль} = 77,43 \text{ г/моль}$ . Средняя молярная масса газовой смеси равна сумме молярных масс компонентов, умноженных на их мольные доли. Поскольку Г является димером В, его молярная масса ровно в 2 раза превышает молярную массу В. Получаем уравнение с одним неизвестным:  $M_{\text{ср.}} = 0,316 \cdot M_{\text{В}} + 0,684 \cdot 2 \cdot M_{\text{В}} = 1,684M_{\text{В}} = 77,43$ , откуда  $M_{\text{В}} = 46 \text{ г/моль}$ .

Поскольку понижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону димеризации, из этого можно сделать вывод, что реакция димеризации В экзотермическая.

3. Основные компоненты воздуха – азот, кислород, аргон и углекислый газ. Кислород и аргон не могут образоваться при сжигании А, а для образования только воды и углекислого газа надо было сжигать углеводород, который не подходит по условию. Тогда Д – это азот. Водородное соединение азота А, удовлетворяющее условию (газ при н. у., водный раствор которого окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет) – аммиак.

Тогда газ В с молярной массой 46 г/моль – диоксид азота (оксид азота (IV)), газ Г – тетраоксид диазота (димер оксида азота (IV)), а газ Б – монооксид азота (оксид азота(II)).

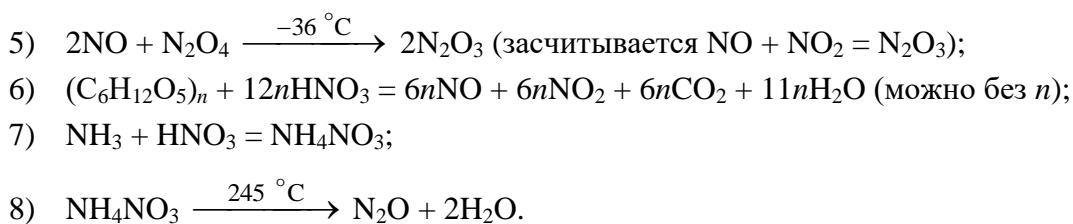
#### Уравнения реакций:



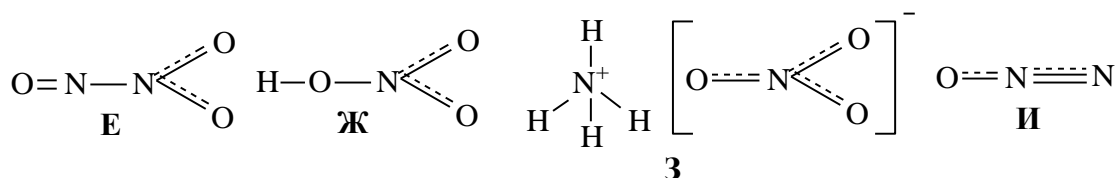
4. Объёмное (оно же мольное) содержание азота в сухом воздухе составляет 78 %. Тогда парциальное давление азота в описанных условиях составит  $p_{\text{N}_2} = 0,78 \cdot 101,325 = 79 \text{ кПа}$ .

5. Смесь монооксида азота и диоксида азота (если более точно, то его димера) при сильном охлаждении реагирует с образованием оксида азота (III). Единственная распространённая азотсодержащая кислота (из которой, к тому же, можно приготовить 50%-ный водный раствор) – азотная. При взаимодействии аммиака и азотной кислоты образуется нитрат аммония, термическое разложение которого даёт оксид азота (I).

#### Уравнения реакций:



Структурные формулы:



#### Система оценивания:

- |   |            |
|---|------------|
| 1. Расчёт мольных долей 1 балл, константы равновесия 1,5 балла  | 2,5 балла  |
| 2. Расчёт молекулярной массы 1 балл, знак теплового эффекта с обоснованием 1 балл (без обоснования 0,5 балла) | 2 балла    |
| 3. Формулы веществ А–Д по 0,25 балла, названия А–Д по 0,25 балла, уравнения реакций по 1 баллу                | 6,5 баллов |

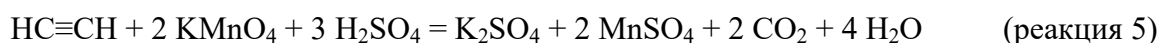
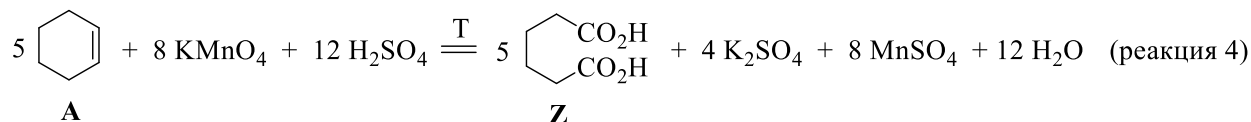
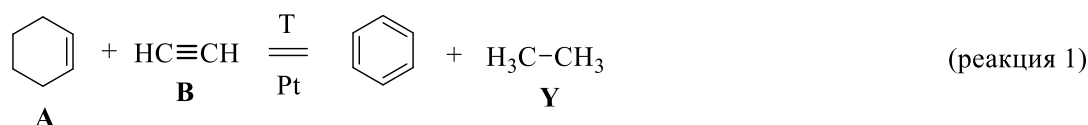
4. Расчёт парциального давления азота 1 балл  
 5. Уравнения реакций по 1 баллу, структурные формулы E–И по 1 баллу 8 баллов  
 (молекулярные формулы E–И не оцениваются)

**ИТОГО: 20 баллов**

Решение Задачи 10-4

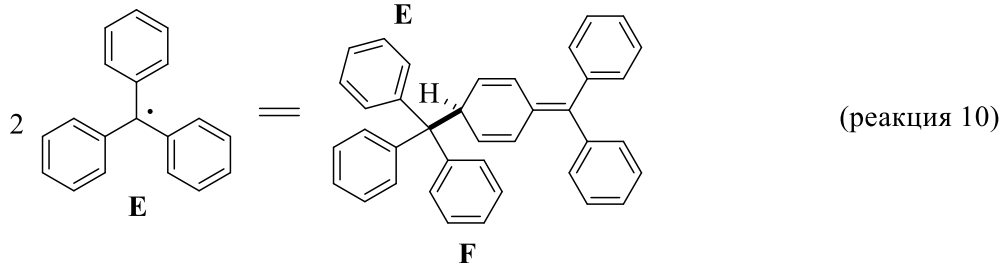
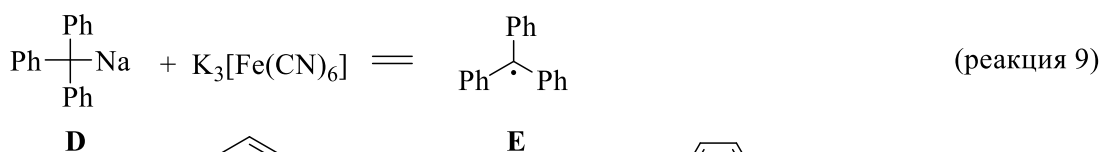
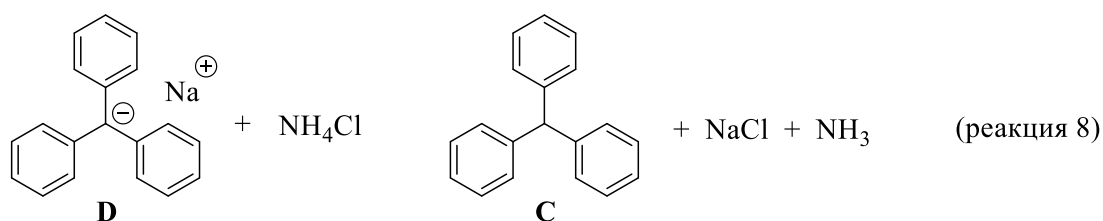
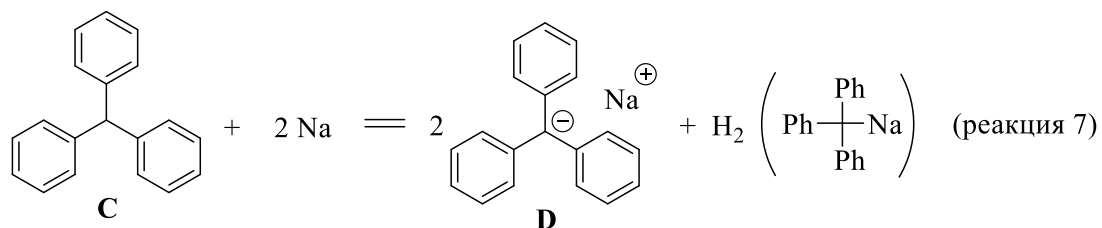
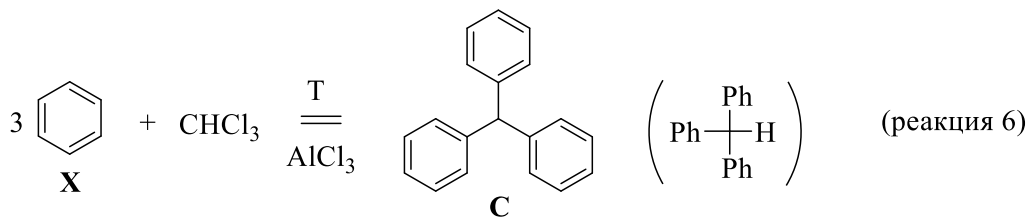
1. Вещество **В** образуется при пиролизе метана и используется для газовой сварки и резки металлов. Легко догадаться, что **В** – ацетилен,  $C_2H_2$ . Окисление ацетилена избытком перманганата калия в серной кислоте при нагревании приводит к образованию  $CO_2$  и  $H_2O$ .

Следовательно, единственное органическое соединение **Z**, образующееся при окислении смеси **A** и **B**, является продуктом окисления **A**. На нейтрализацию 2.19 г **Z** требуется  $3.75 \cdot 0.32 = 1.2$  г NaOH, что соответствует 0.03 моль NaOH. Если **Z** – одноосновная кислота, то её молекулярная масса равна 73 а. е. м. Это невозможно, поскольку молекулярная масса соединений формулы  $C_xH_yO_z$  должна быть чётным числом. Если **Z** – двухосновная кислота, то её молекулярная масса равна 146. Она соответствует формуле  $C_4H_8(CO_2H)_2$ . Отсюда можно сделать вывод, что **A** – циклоалкен. Поскольку **Z** не содержит третичных атомов углерода, это либо адипиновая (гександиовая) кислота, либо 2,2-диметилянтарная (2,2-диметилбутандиовая кислота). Однако последняя должна получаться из крайне нестабильного 3,3-диметилциклобутена. Адипиновая кислота образуется при окислении циклогексена, который при нагревании в присутствии платинового катализатора может подвергаться дегидрированию с образованием бензола. Выделяющийся при этом водород (2 эквивалента) гидрирует ацетилен с образованием этана. Действительно, и бензол, и этан не окисляются перманганатом калия в кислой среде, а бензол можно получить тримеризацией ацетилена. Таким образом, **A** – циклогексен, **Z** – адипиновая кислота, **X** – бензол, **Y** – этан.



Реакция бензола с хлороформом в присутствии  $AlCl_3$  представляет собой пример алкилирования по Фриделю–Крафтсу. Поскольку продуктом реакции является углеводород, можно сделать вывод, что в хлороформе все три атома хлора замещены на фенильные группы, то есть образовался трифенилметан,  $(C_6H_5)_3CH$ . При действии на него натрия выделяется водород и образуется соль. Вывод – трифенилметан проявляет слабые кислотные свойства, а солью является трифенилметанид натрия,  $(C_6H_5)_3CNa$  (**D**).  $K_3[Fe(CN)_6]$  – одноэлектронный окислитель, превращающий трифенилметильный анион в соответствующий радикал **E**, который может

димеризоваться двумя путями: а) с образованием гексафенилэтана и б) в результате атаки радикального центра одной частицы по фенильному кольцу другой. Гексафенилэтан содержит только три типа атомов углерода, следовательно, это не димер **F**. Димер имеет 9 типов атомов водорода, если трифенилметильный радикал атакует другой радикал по *пара*-положению одной из фенильных групп.



2. При увеличении давления по принципу Ле-Шателье равновесие должно сдвигаться в сторону димера. Следовательно, интенсивность окраски должна ослабевать.

#### Система оценивания:

- 9 структурных формул – по 1 баллу **19 баллов**  
10 уравнений реакций по 1 баллу
- Ответ с обоснованием – 1 балл. **1 балл**  
Правильный ответ без обоснования – 0.5 балла

**ИТОГО: 20 баллов**

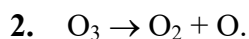
#### Решение Задачи 10-5

При решении задачи предполагаем, что поглощение света может привести к разрыву связи, если энергия света больше или равна энергии связи.

1. Длине волны 400 нм соответствует энергия  $12 \text{ Дж/моль} \cdot 1 \text{ см} / 400 \text{ нм} = 300 \text{ кДж/моль}$ , а длине волны 700 нм – энергия 170 кДж/моль. Свет с такой энергией может разложить на атомы



молекулы  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ .



Связь  $\text{O-O}$  в молекуле озона – промежуточная между одинарной  $\text{O-O}$  и двойной  $\text{O=O}$ . Если предположить, что энергия такой связи равна среднему арифметическому:  $(497 + 146) / 2 = 321.5$  кДж/моль, то такой энергии соответствует длина волны света:  $12 / 321500 \cdot 10^7$  нм = 373 нм. (На самом деле, пик поглощения озона приходится на 260 нм, так как образуется возбуждённый молекулярный кислород).

3. Энергию  $\pi$ -связи можно оценить как разность между энергиями двойной и одинарной связи:  $612 - 348 = 264$  кДж/моль. Такой энергии соответствует длина волны света:  $12 / 264000 \cdot 10^7$  нм = 455 нм. Эта оценка – грубая, реально требуется УФ излучение, для разных алкенов 300–330 нм.

4. а) Длине волны 500 нм соответствует энергия 240 кДж/моль, её недостаточно для разрыва связей в  $\text{CBrF}_3$ . Молекула не распадается.

б) 300 нм ~ 400 кДж/моль. Может разорваться связь  $\text{C-Br}$ . Продукты:  $\text{CF}_3$  и  $\text{Br}$ . (В качестве правильного ответа принимаются также  $\text{C}_2\text{F}_6$  и  $\text{Br}_2$ ).

в) 200 нм ~ 600 кДж/моль. Может разорваться любая связь. Возможные продукты:  $\text{CF}_3$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{Br}$ ,  $\text{F}$ . В качестве правильного ответа принимаются также продукты рекомбинации этих частиц.

**Ответы:**

1.  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ .

2. 373 нм.

3. 455 нм.

4. а) Ничего.

б)  $\text{CF}_3$  и  $\text{Br}$ .

в)  $\text{CF}_3$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{Br}$ ,  $\text{F}$ .

**Система оценивания:**

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1. Расчёт энергии света – 2 балла.<br>Выбор молекул – 2 балла.<br>За каждую неправильную молекулу минус 1 балл   | 4 балла          |
| 2. Уравнение реакции – 1 балл<br>Оценка энергии связи – 2 балла<br>Расчёт длины волны – 2 балла.   | 5 баллов         |
| 3. Оценка энергии связи – 2 балла<br>Расчёт длины волны – 2 балла.   | 4 балла          |
| 4. а) Расчёт энергии – 1 балл.<br>Вывод о том, что ничего не будет – 1 балл.<br>(верный ответ без расчёта – 0 баллов).<br>б) Расчёт энергии – 1 балл.<br>Продукты – 1 балл (по 0.5 балла за каждый)<br>в) Расчёт энергии – 1 балл.<br>Продукты – 2 балла (по 1 баллу за продукты с разрывом каждой связи). | 7 баллов         |
| <b>ИТОГО:</b>  | <b>20 баллов</b> |