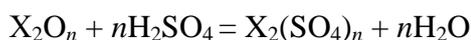


Десятый класс

Решение Задачи 10-1 (автор: Белоусов Ю. А.)

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 **В** – оксид того же металла. Поскольку при обжиге образуются эквимольные количества продуктов, можно заключить, что состав минерала **XS**.

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



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

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

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),

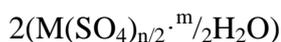
При $n = 4$ $M(X) = 50,70$ г/моль (V, но из водного раствора выделяется VO_2SO_4).

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 .

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



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



n	m	2	4	6	8	10	12	14	16
2		30,10	34,86	39,61(Ca)	44,36	49,12	53,87	58,62(Co, Ni)	63,38(Cu)
4		55,45(Mn)	60,21	64,96	69,71(Ga)	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 NiS , **Б** – оксид серы SO_2 , **В** – оксид никеля NiO , **Г** – гептагидрат сульфата никеля, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Осадок **Д** – гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Молярная масса галогена в галогениде калия 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 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 :

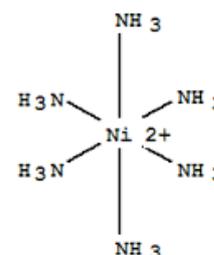
$$\omega(\text{Ni}) = \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{Ni}) + n \cdot M(\text{NH}_3) + 2 \cdot M(\text{Br})} \Rightarrow n = \frac{(1 - \omega(\text{Ni})) \cdot M(\text{Ni})}{\omega(\text{Ni}) \cdot M(\text{NH}_3)} - \frac{2 \cdot M(\text{Br})}{M(\text{NH}_3)} =$$

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

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 NiBr_2 .

2. Уравнения реакций:

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

Система оценивания

1	Определение элемента X	1.5 балла
	Определение соединений A–И (по 0.5 за вещество)	4.5 балла
	Расчёт состава Б, Г, Ж, З (по 1 б за в-во).	4 балла
2	Уравнения реакций (6 реакций по 1,5 б)	9 баллов
3	Строение катиона E	1 балл
ИТОГО:		20 баллов

Решение Задачи 10-2 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.)

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

В опыте 2 получен раствор нитрата **B** 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 **E**, вероятно, сульфида **B**. Пусть **E** имеет формулу B_2S_n . Тогда, исходя из того, что нам известны массы исходного **B** (0,5180 г) и получившегося **E** (0,5982 г), можно определить массовую долю **B** 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, **B** – **Pb**, **E** – **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 $m(A) = \frac{M}{M + 32} \cdot 0,1803$ M – молярная масса **A**.

В **опыте 5** описано получение сульфида **Б**. Его масса равна 0,1828 г. Значит, $m(\text{Б}) = \frac{X}{X + 64} \cdot 0,1828$, 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:

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

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

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**:

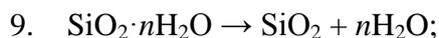
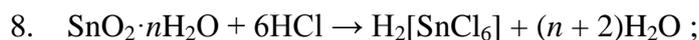
$$M(\text{Д}) = M(\text{H}_2) \cdot D_{\text{H}_2} = 2,016 \cdot 14,88 = 30,0 \text{ г/моль}$$

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

При отжиге на воздухе сульфида свинца (**Е**) образуется газ **Ж** и твёрдое оранжевое вещество **З**. Значит, газ **Ж** – это SO_2 . А **З** – это один из оксидов свинца – либо PbO , либо Pb_3O_4 . Массовая доля свинца в **З** равна $0,5180 : 0,5713 = 0,9067$, что соответствует массовой доле свинца в Pb_3O_4 . Значит, **З** – это Pb_3O_4 .

2) Уравнения реакций:

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



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

Масса SiO_2 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_2 равна 0,1828 г, можно провести аналогичный расчёт для массы олова:

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

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

Массовые доли:

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

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

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

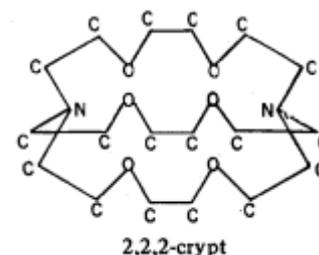
4) Состав вещества Y не исчерпывается указанными элементами, т. к. сумма их долей не равна 100 %. Найдём разницу: $\omega = 100 - 2,506 - 56,459 - 23,564 - 3,053 - 3,955 = 10,463 \%$

Определим мольное отношение элементов, содержащихся в Y:

	Na	Pb	C	N	H
ω	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
ν / ν_{Na}	1,0	2,5	18,0	2,0	36,0

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

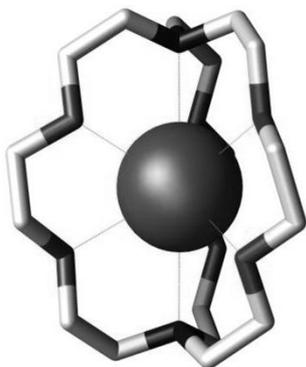
Молекула 2,2,2-crypt имеет формулу $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$. Значит, Y содержит 2 молекулы 2,2,2-crypt. Соотношение $\text{C} : \text{N} : \text{H} = 18:2:36$, совпадает с таковым для 2,2,2-crypt, но молекула криптана содержит ещё и кислород рассчитаем массовую долю кислорода в соединении Y исходя из состава 2,2,2-crypt:



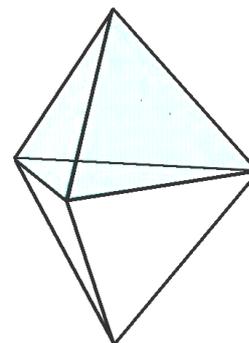
$$\nu_{\text{O}} = 6 \cdot \nu_{\text{Na}} = 0,6540 \Rightarrow \omega(\text{O}) = \nu_{\text{O}} M_{\text{O}} = 10,464 \%,$$

что совпадает с рассчитанным ранее остатком, т. е. состав **Y** выражается формулой $\text{Na}_2\text{Pb}_5\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_{12}$ ¹ или $\text{Na}_2\text{Pb}_5(2,2,2\text{-crypt})_2$.

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 $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ и аниона Pb_5^{2-} .



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



Система оценивания:

1. Определение веществ А – З 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 Y	2 балла
5. Строение аниона Pb_5^{2-} . (0,5 балла), обоснование (0,5 балла)	1 балл
ИТОГО: 20 баллов	

¹ 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.

Решение Задачи 10-3 (авторы Гулевич Д. Г., Емельянов В. А.)

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:

$$x_{\text{В}} = 1/3,16 = 0,316 \text{ или } 31,6 \%, x_{\text{Г}} = 2,16/3,16 = 0,684, \text{ или } 68,4 \%$$

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

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

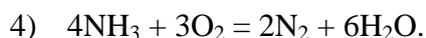
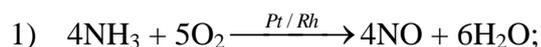
2. Из данных о плотности газовой смеси по воздуху определяем её среднюю молярную массу: $M_{\text{ср.}} = D_{\text{возд.}} \cdot M_{\text{возд.}} = 2,67 \cdot 29 \text{ г/моль} = 77,43 \text{ г/моль}$. Средняя молярная масса газовой смеси равна сумме молярных масс компонентов, умноженных на их мольные 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)).

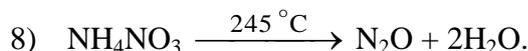
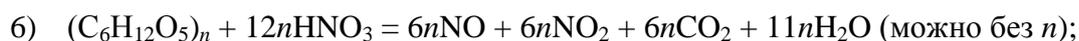
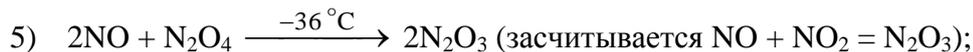
Уравнения реакций:



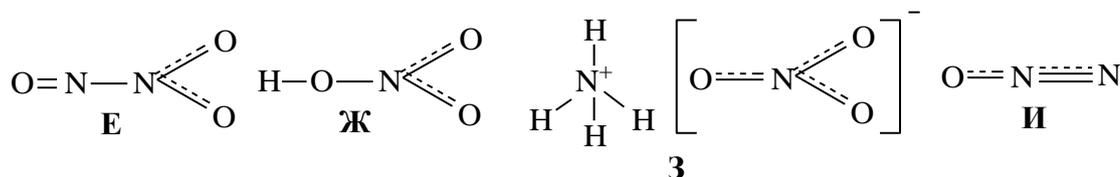
4. Объёмное (оно же мольное) содержание азота в сухом воздухе составляет 78 %. Тогда парциальное давление азота в описанных условиях составит $p_{\text{N}_2} = 0,78 \cdot 101,325 = 79 \text{ кПа}$.

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:

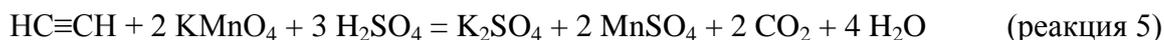
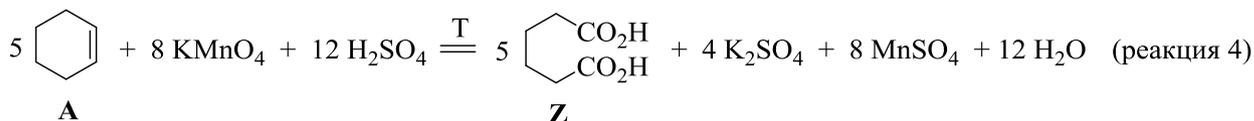
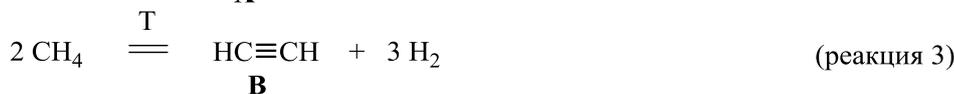
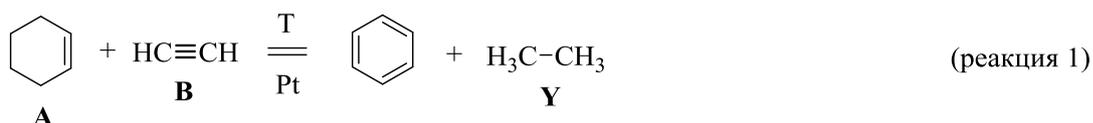
- | | |
|---|------------|
| 1. Расчёт мольных долей 1 балл, константы равновесия 1,5 балла | 2,5 балла |
| 2. Расчёт молекулярной массы 1 балл, знак теплового эффекта с обоснованием 1 балл (без обоснования 0,5 балла) | 2 балла |
| 3. Формулы веществ А–Д по 0,25 балла, названия А–Д по 0,25 балла, уравнения реакций по 1 баллу | 6,5 баллов |
| 4. Расчёт парциального давления азота | 1 балл |
| 5. Уравнения реакций по 1 баллу, структурные формулы Е–И по 1 баллу (молекулярные формулы Е–И не оцениваются) | 8 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

Решение Задачи 10-4 (авторы: Андреев П. А., Трушков И. В.)

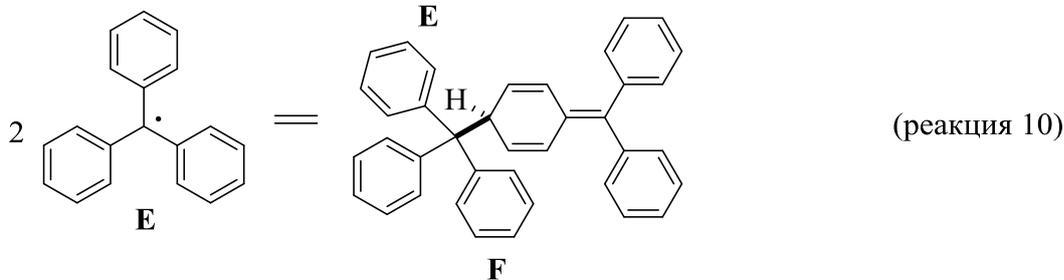
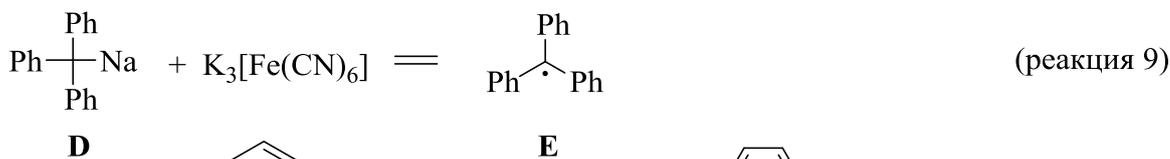
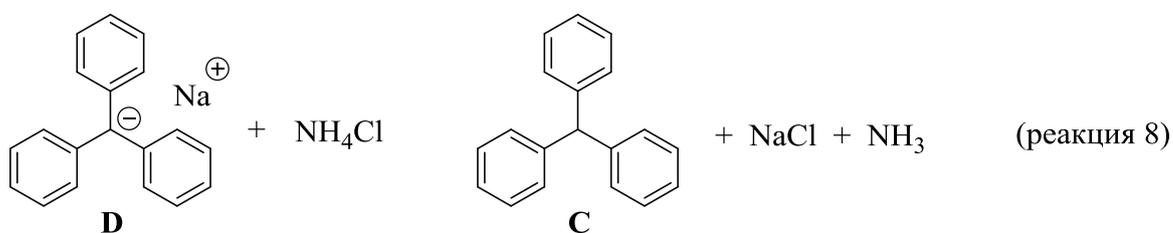
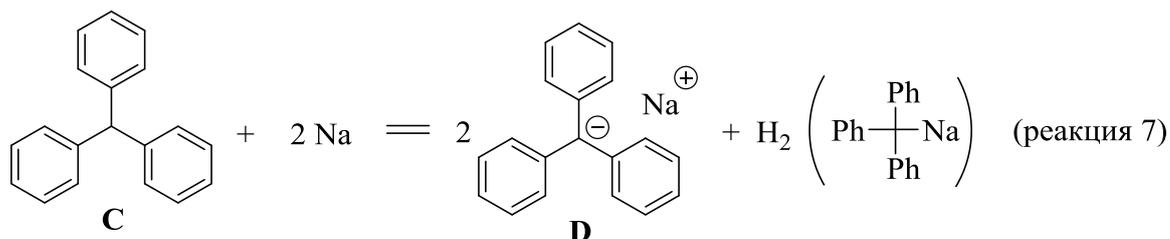
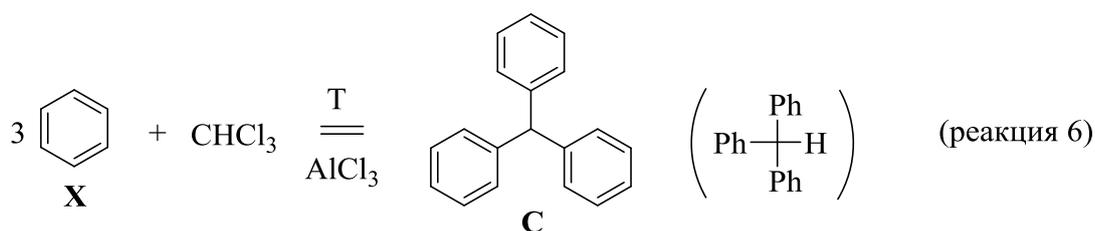
1. Вещество **В** образуется при пиролизе метана и используется для газовой сварки и резки металлов. Легко догадаться, что **В** – ацетилен, C_2H_2 . Окисление ацетилена избытком перманганата калия в серной кислоте при нагревании приводит к образованию CO_2 и H_2O .

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 *para*-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:

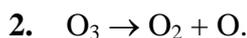
- | | |
|--|------------------|
| 1. 9 структурных формул – по 1 баллу | 19 баллов |
| 10 уравнений реакций по 1 баллу | |
| 2. Ответ с обоснованием – 1 балл. | 1 балл |
| Правильный ответ без обоснования – 0.5 балла | |

ИТОГО: 20 баллов

Решение Задачи 10-5 (автор: Ерёмин В. В.)

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 Br_2 и I_2 .



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

3. Энергию π -связи можно оценить как разность между энергиями двойной и одинарной связи: $612 - 348 = 264 \text{ кДж/моль}$. Такой энергии соответствует длина волны света: $12 / 264000 \cdot 10^7 \text{ нм} = 455 \text{ нм}$. 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 CBrF_3 . Молекула не распадается.

б) 300 нм $\sim 400 \text{ кДж/моль}$. Может разорваться связь C-Br . Продукты: CF_3 и Br . (В качестве правильного ответа принимаются также C_2F_6 и Br_2).

в) 200 нм $\sim 600 \text{ кДж/моль}$. Может разорваться любая связь. Возможные продукты: CF_3 , Br , CF_2Br , F . В качестве правильного ответа принимаются также продукты рекомбинации этих частиц.

Ответы:

1. Br_2 и I_2 .
2. 373 нм.

3. 455 нм.

4. а) Ничего.

б) CF_3 и Br .

в) CF_3 , Br , CF_2Br , F .

Система оценивания:

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