

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Олимпиада школьников по химии и химической технологии  
«Потомки Менделеева» 2023/24 учебный год**

**Комплект решений теоретического тура  
10-й класс**

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>

telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>

email: [ammoniy.olimpiada@mail.ru](mailto:ammoniy.olimpiada@mail.ru)

тел.: +7(843)233-72-12

## Решения задач теоретического тура. 10 класс

### Решение задачи 10-1 (Болматенков Д.Н.)

Обработка **III** карбонатом натрия приводит к образованию двух солей. Можно предположить, что одна из них является карбонатом. По условию, анионы солей образованы тремя подряд стоящими элементами. Карбонат-ион содержит кислород и углерод. Между этими элементами в ПСХЭ находится азот. **A** является твёрдым веществом, что следует из условия: «Смесь **III** с содой и **A...**». Значит, **A** – углерод. Тогда **B** – азот, **C** – кислород (в тексте задачи элементы выделены полужирным курсивом, а вещества полужирным шрифтом).

Из реакции **III** с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  также понятно, что либо **I**, либо **IV** содержат натрий. Массовые доли металла в этих солях неизвестны, однако **IV** под действием кислорода превращается в соль **V**, которая также, как предполагается, содержит натрий. В расчёте на 1 атом натрия получаем молярную массу  $22.99/0.354 = 65$  г/моль, что за вычетом натрия даёт остаток 42 г/моль. Этот остаток – сумма атомных масс азота, углерода и кислорода. Тогда **V** –  $\text{NaOCN}$ , а **IV** –  $\text{NaCN}$ . Окисление цианида натрия избытком брома приводит к образованию цианоген бромида  $\text{BrCN}$ .

Теперь определим соединения **I-III**. **I** – распространённый минерал, являющийся карбонатом. Самое логичное предположение –  $\text{CaCO}_3$ , что необходимо проверить. Расчёт даёт для аниона соли **II**  $M = 24$  г/моль (2 углерода) и  $M = 40$  г/моль (2 азота и углерод) для аниона **III**. **II** действительно получается при нагревании карбоната с углеродом, а проведение реакции в присутствии азота ведёт к образованию цианамиды. Тогда **I** –  $\text{CaCO}_3$ , **II** –  $\text{CaC}_2$ , **III** –  $\text{CaCN}_2$ .

Зная **III**, можно сделать предположение относительно **VI**. Цианамид – продукт формального замещения водорода в амиде на цианогруппу. При взаимодействии водородного соединения азота – аммиака – с  $\text{BrCN}$  логично ожидать такого же замещения, но в большей или меньшей степени. Весь водород замещать нельзя, так как в этом случае образование соли невозможно. Поэтому **VI** – дицианамид аммония  $\text{NH}_4\text{N}(\text{CN})_2$ , аммониевая соль кислоты  $\text{HN}(\text{CN})_2$ .

Перейдём к соединениям **VII-IX**. При переходе от **VII** к **VIII** массовая доля металла возрастает; следовательно, происходит потеря массы. Из углерода, азота и кислорода можно образовать не так много анионов, которые образуют минералы и которые разлагаются с образованием другого аниона. Всем условиям удовлетворяют нитраты, дающие при нагревании нитриты, причём выбор металлов в катионе ограничен: Na, K, Ca, Mg, Ba. При этом нитраты двухвалентных металлов, как правило, разлагаются сразу до оксидов, что сокращает выбор до Na и K. Продукт, который образуется при взаимодействии металла с нитритом, должен содержать тот же металл, кислород и азот. Проверка возможных вариантов расчётом по массовой доле позволяет установить формулу  $\text{K}_2\text{NO}_2$ . Это соединение не может существовать по соображениям валентности, тогда **IX** –  $\text{K}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . Тогда **VIII** –  $\text{KNO}_2$ , а **VII** –  $\text{KNO}_3$ .

**E** образуется из  $\text{BrCN}$  и является бинарным; логично предположить, что оно содержит только углерод и азот. Мольная доля углерода – 20%, что даёт формулу  $\text{CN}_4$  или  $\text{N}_3\text{CN}$ .

Замещение брома на N<sub>3</sub> возможно с помощью азид-иона N<sub>3</sub><sup>-</sup>. Проверка по массовой доле показывает, что X – Ba(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Уравнения реакций:

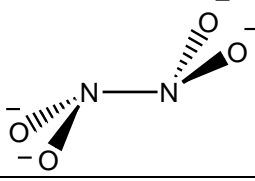
1.  $\text{CaCO}_3 + 4\text{C} = \text{CaC}_2 + 3\text{CO}$
2.  $\text{CaCO}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + 3\text{CO}$
3.  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$
4.  $\text{CaCN}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = 2\text{NaCN} + \text{CaCO}_3$
5.  $2\text{NaCN} + \text{O}_2 = 2\text{NaOCN}$
6.  $\text{NaCN} + \text{Br}_2 = \text{BrCN} + \text{NaBr}$

(в качестве реакции 6 также засчитывается сумма реакций  $2\text{NaCN} + \text{Br}_2 = \text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{NaBr}$  и  $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{BrCN}$ )

7.  $4\text{NH}_3 + 2\text{BrCN} = \text{NH}_4\text{N}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_4\text{Br}$
8.  $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$
9.  $2\text{KNO}_2 + 2\text{K} = \text{K}_4\text{N}_2\text{O}_4$
10.  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 + 2\text{BrCN} = 2\text{CN}_4 + \text{BaBr}_2$

Формулы, названия и строение анионов солей сгруппированы в таблице:

Обозначение	Формула	Название	Строение
<b>I</b>	$\text{CaCO}_3$	Карбонат кальция	
<b>II</b>	$\text{CaC}_2$	Карбид (ацетиленид) кальция	$\text{C}^{\ominus} \equiv \text{C}^{\ominus}$
<b>III</b>	$\text{CaCN}_2$	Цианамид кальция	$\text{N}^{\ominus} = \text{C} = \text{N}^{\ominus}$ $2^-$ $\text{N} - \text{C} \equiv \text{N}$
<b>IV</b>	$\text{NaCN}$	Цианид натрия	$\text{C}^{\ominus} \equiv \text{N}$
<b>V</b>	$\text{NaOCN}$	Цианат натрия	$\text{O}^{\ominus} - \text{C} \equiv \text{N}$
<b>VI</b>	$\text{NH}_4\text{N}(\text{CN})_2$	Дицианамид аммония	
<b>VII</b>	$\text{KNO}_3$	Нитрат калия	
<b>VIII</b>	$\text{KNO}_2$	Нитрит калия	

<b>IX</b>	$K_4N_2O_4$	Нитроксилат калия	
<b>X</b>	$Ba(N_3)_2$	Азид натрия	$^-N \equiv N^+ \equiv N^-$

### Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Формулы солей I-X	По 0.5 балла, итого 5 баллов
2	Уравнения реакций 1-10	По 0.5 балла, итого 5 баллов
3	Структурные формулы солей I-X	По 0.5 балла, итого 5 баллов

**Итого 15 баллов**

### Решение задачи 10-2 (Хасаншина Л.И.)

Водород выделяется на аноде, значит соединение **A** – гидрид. Рассчитаем количество вещества водорода:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \cdot 13.4 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 305.15} = 0.528 \text{ моль}$$

Так как после электролиза остается твердый остаток соединения **B**, то проводили электролиз расплава. Запишем уравнение реакции в виде:



Откуда:

$$n(MeH_n) = 0.528 \cdot 2/n$$

Следовательно:

$$M(MeH_n) = m/n = 7.95n$$

Что при  $n = 1$  даёт молярную массу  $LiH$ . Тогда **A** – это  $LiH$ , **X** –  $Li$ .

В составе **C** могут быть только  $Li$ ,  $H$  и  $O$ . Рассчитаем молярную массу **C** на 1 атом  $Li$ :  $M(C) = Ar(Li)/\omega(Li) = 6.94/0.12 = 58 \text{ г/моль}$ . После вычета лития на кислород и водород остается 51, что соответствует 3 атомам кислорода и 3 атомам водорода. Тогда **C** –  $LiOOH \cdot H_2O$ .

Скорее всего, широко используемое в органической химии соединение  $Li$  –  $LiAlH_4$ , которое можно получить в реакции  $LiH$  с  $AlCl_3$ . Подтвердим предположение расчётом. Найдем отношение лития и кислорода в минерале **F**:

$$Li : O = \frac{\omega(Li)}{Ar(Li)} : \frac{\omega(O)}{Ar(O)} = \frac{3.73}{6.94} : \frac{51.58}{16} = 0.537 : 3.22 = 1 : 6$$

Молярная масса **F** в расчете на 1 Li равна:

$M(\mathbf{F}) = A_r(\text{Li})/\omega(\text{Li}) = 6.94/0.037 = 186 \text{ г/моль}$ . Помимо алюминия, минерал может содержать кремний. Тогда **F** –  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , а **G** –  $\text{LiAlH}_4$ .

Вещества:

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>X</b>
LiH	LiOH	LiOOH·H <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	LiAlH <sub>4</sub>	Li

Уравнения реакций:

- $2\text{LiH} = 2\text{Li} + \text{H}_2$
- $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH} + \text{H}_2$
- $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{LiOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{LiOH} = \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{LiOOH} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + 2\text{CaO} = \text{LiAlO}_2 + 2\text{CaSiO}_3$
- $2\text{LiAlO}_2 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH} + \text{CaAl}_2\text{O}_4$
- $4\text{LiH} + \text{AlCl}_3 = \text{LiAlH}_4 + 3\text{LiCl}$

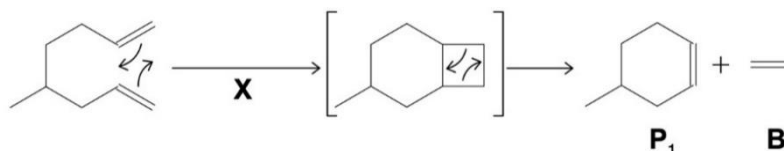
#### Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Формулы А-Г (формулы А, С, F без расчёта – 0 баллов)	По 1 баллу, итого 7 баллов
2	Уравнения реакций 1-8	По 1 баллу, итого 8 баллов

**Итого 15 баллов**

#### Решение задачи 10-3 (Багаутдинов А. Г.)

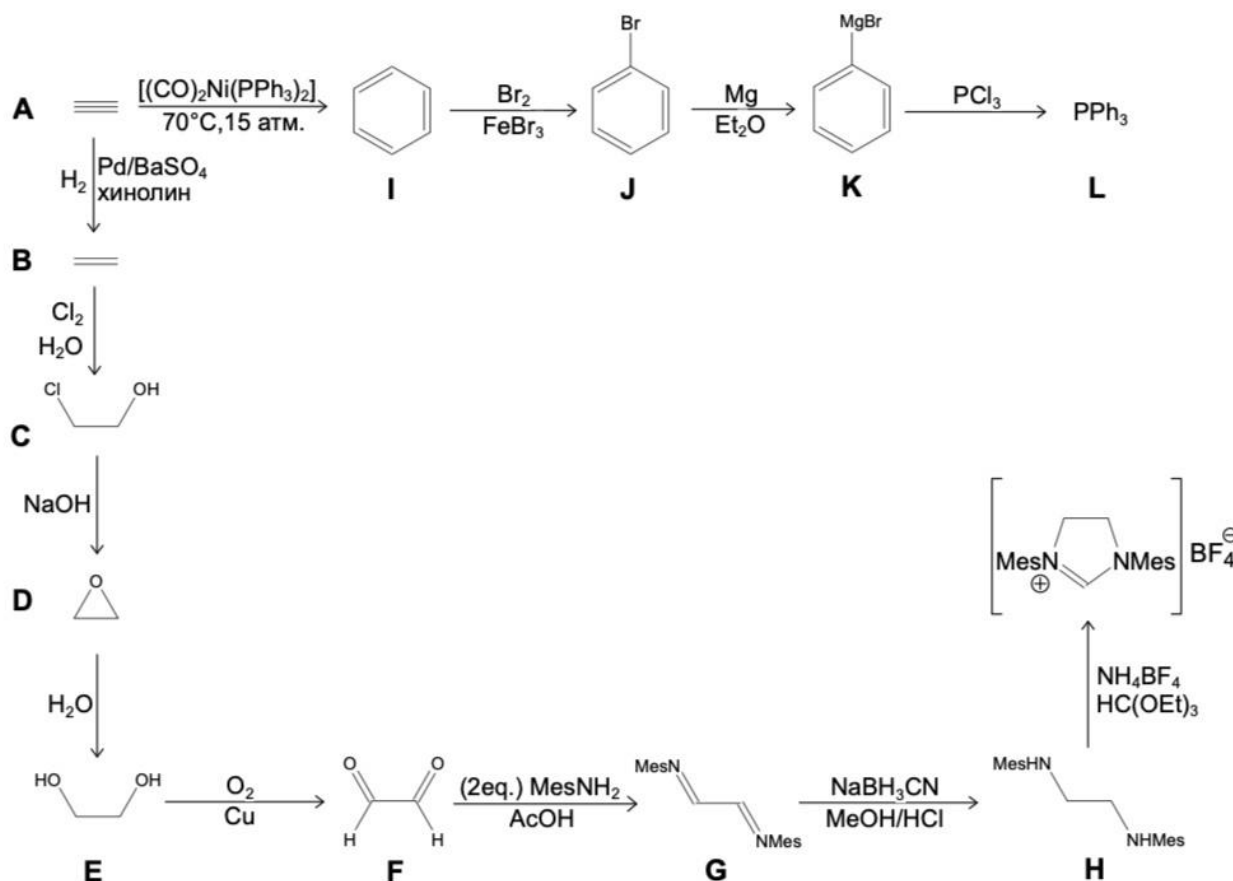
Проведём последовательное образование и распад циклобутанового фрагмента. Образование двух продуктов возможно только при одном варианте распада:



Стоит обратить внимание, что в первом пункте задачи уже было установлено **вещество В** – этилен. Превращение из **A** в **B** включает использование отравленного катализатора, который используют для восстановления тройных связей до двойных, поэтому **вещество А** – ацетилен. Взаимодействие с этиленом хлорной воды даёт этиленхлоргидрин-**вещество С**, дальнейшая обработка щелочью является лабораторным способом получения окиси этилена - **вещества D**. Следующая реакция – нуклеофильное присоединение воды, в результате которого образуется **вещество E** – этиленгликоль. Кислород в присутствии меди окислит две спиртовые группы до карбонильных, что даст глиоксаль - **соединение F**.

Следующая реакция - конденсация с образованием диимина **G**. Двойные связи C=N восстанавливаются  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  до  $\text{NH-CH}$ , что даёт диамин – **H**.

Катализатор, используемый на следующей стадии, не совсем очевиден, однако комплексы никеля, как правило, приводят к олигомеризации ацетилена. Условия следующей стадии, а также тот факт, что металлокомплексные катализаторы часто содержат трифенилфосфиновый лиганд, позволяют предположить, что **вещество I** – бензол, дальнейшая обработка которого бромидом железа даст бромбензол – **соединение J**. Добавление магния приводит к образованию реактива Гриньяра (**вещество K**), реакция которого с хлоридом фосфора (III) даёт трифенилфосфин – **соединение L**.



Далее необходимо воспользоваться дополнительной информацией, откуда известно, что **вещество N** - кристаллогидрат галогенида с процентным содержанием металла 38.65 %. Сперва установим молярную массу металла, используя информацию о массовой доле металла в оксиде:

$$M(R) = \frac{16n}{1 - \omega(R)} - 16n$$

где  $n$  – соотношение между кислородом и  $R$ , равное степени окисления металла, делённой на 2. При  $n = 2$   $M(R) = 101.11$  г/моль, что соответствует рутению: **R** = Ru.

Обозначив состав галогенида рутения как  $\text{RuX}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , проведём подбор галогена  $X$  и величин  $n$  и  $m$  до наилучшего совпадения с приведённой в условии массовой долей. Таким перебором определяем, что **N** =  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

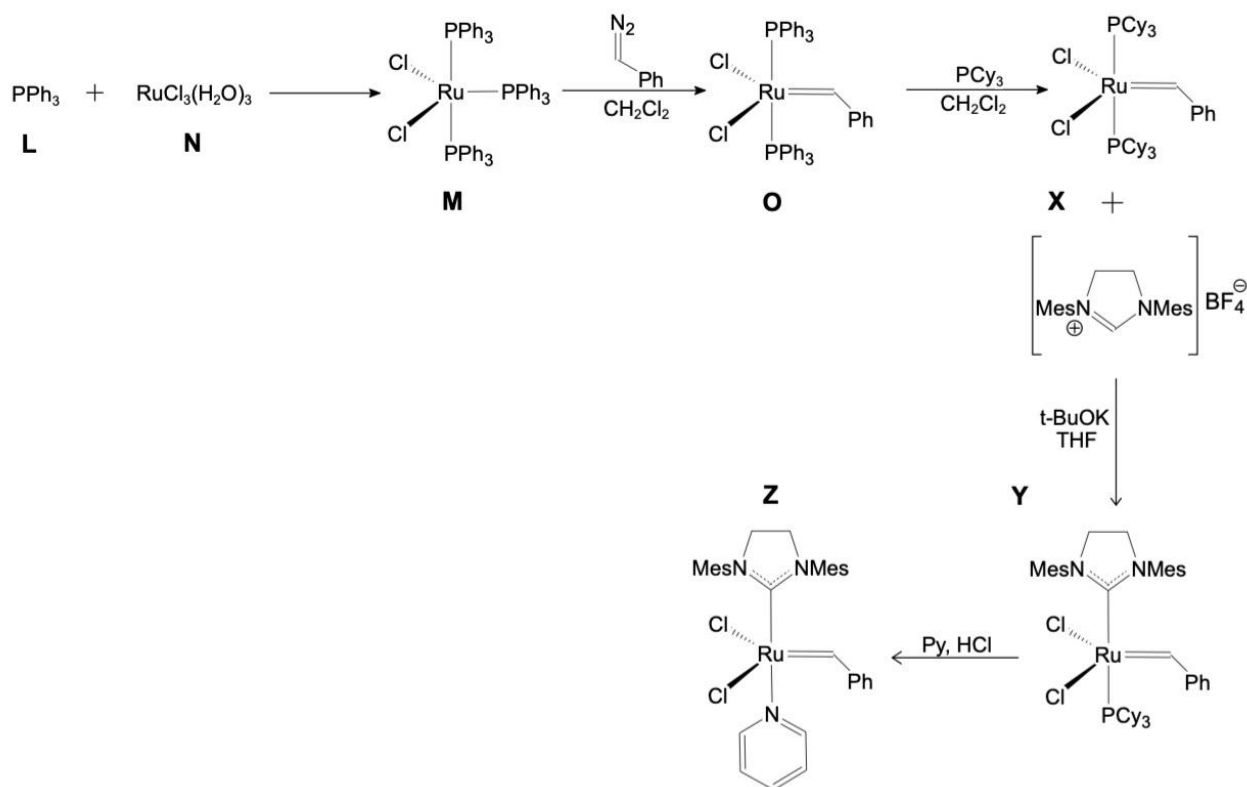
Далее определим молярную массу **вещества М**, полагая, что его количество равно количеству вещества **Н**:

$$\frac{1}{261.474} = \frac{3.6670}{M(M)}$$

Откуда  $M(M) = 958.8$  г/моль. Перебором количества лигандов и противоионов можно установить, что речь идет о  $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$  (**М**).

Использующийся на следующей стадии реагент легко теряет азот с образованием карбена – производного двухвалентного углерода. Карбен, в свою очередь, замещает трифенилфосфиновый лиганд в составе комплекса.

На следующей стадии также происходит замещение лиганда. По процентному содержанию хлора в **соединении Х** можно установить, что происходит замена двух трифенилфосфиновых лигандов. Синтезированный из **Н** катион – также источник карбенового лиганда, свободная орбиталь атома углерода в котором входит в сопряжение с неподелёнными электронными парами азота, поэтому данный лиганд образует единственную сигма-связь с металлом. Наконец, на следующей стадии происходит замещение второго фосфинового лиганда пиридином.



В стенах химической лаборатории Императорского Казанского университета профессор Карл Карлович Клаус в 1844 г. открыл новый химический элемент – рутений.

### Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Структурные формулы соединений <b>P<sub>1</sub></b> и <b>B</b>	По 0.75 балла, итого 1.5 балла

2	Структурные формулы соединений <b>A, C-O, X, Y, Z</b> (N и M без расчёта – 0 баллов) Металл R	По 0.75 балла, итого 12.75 балла 0.25 балла Итого 13 баллов за пункт
3	Указание на учёного и страну/город/университет	По 0.25 балла, итого 0.5 балла

**Итого 15 баллов**

### Решение задачи 10-4 (Алёшин Р.П.)

Представленные на схеме превращения по большей части ведут к ожидаемым продуктам. Однако изначально известна лишь структура конечного вещества X, что значительно осложняет решение.

Поверхностный анализ схемы позволяет сделать несколько выводов:

- L содержит кратную связь (которая и вовлекается во все реакции с участием L);
- I содержит минимум одну карбонильную или сложноэфирную группу;
- В может являться спиртом, а С – алкоголятом натрия (на что также намекает частое использование В в переходах);
- Y может содержать концевые спиртовую, альдегидную или карбоксильную группы, а F может являться хлорированным производным карбоновой кислоты.

Массовая доля атомов хлора в F соответствует молярной массе  $M_r(F) = \frac{35.45}{0.6278}$ .  $n(Cl) = 56.47n(Cl)$  г/моль. Молярная масса F без атомов хлора –  $21n(Cl)$  г/моль. Очевидно, что  $n(Cl) > 1$ . При  $n(Cl) = 2$  молярная масса остатка равна 42 г/моль, что соответствует брутто-формулам F  $C_3H_6Cl_2$  и  $C_2H_2OCl_2$ . С учётом полученных ранее выводов можно заключить, что справедлива вторая брутто-формула, причём производным карбоновой кислоты в таком случае может являться только хлорангидрид монохлоруксусной кислоты. При  $n(Cl) = 3$  молярная масса остатка – 63 г/моль, однако такой массе из относительно адекватных вариантов соответствует только брутто-формула  $CH_3O_3Cl_3$ , которую также не получится представить в виде стабильной структуры.

Y может быть этанолом, ацетальдегидом или уксусной кислотой. Однако для этанола и ацетальдегида известны соединения, формально получаемые при отщеплении от них атомов водорода (ацетальдегид и кетен соответственно). По тем же соображениям можно отказаться от выбора олигофункциональных этиленгликоля, гликольальдегида, глиоксаля, гликолевой и глиоксиловой кислот. Значит, Y – уксусная кислота, а X – дегидроуксусная кислота.

Щелочной гидролиз F и последующее подкисление должны приводить к G – гликолевой кислоте. Гидроксикислоты склонны образовывать при нагревании циклические сложные эфиры (лактоны), причём образующийся цикл должен не испытывать угловых напряжений. В случае  $\alpha$ -гидроксикислот обычно происходит конденсация двух исходных молекул с образованием шестичленных 1,4-диоксан-2,5-дионов. Вещество N – простейший представитель таких соединений, 1,4-диоксан-2,5-дион. Вещество M, формально являющееся мономером N, крайне неустойчиво, в связи с чем можно предположить, что M – внутримолекулярный лактон гликолевой кислоты, оксиран-2-он.

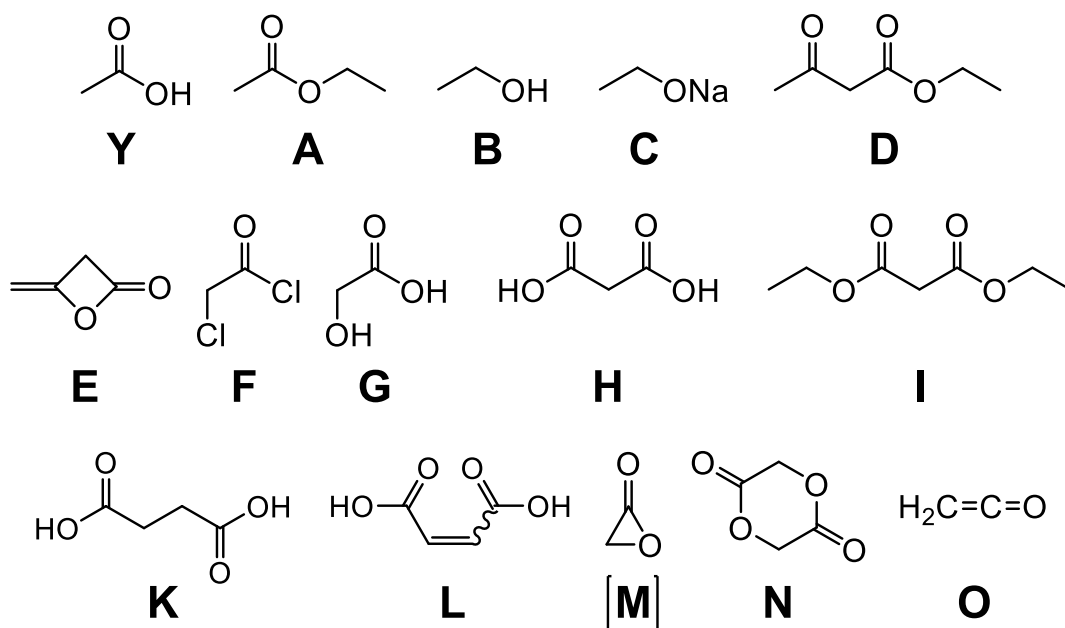


**L** является изомером **N** и, как следствие, также имеет брутто-формулу  $C_4H_4O_4$ . Полагая, что в восстановительное озонирование вовлекается двойная связь, а карбоксильные группы остаются неизменными, получим, что **L** – бут-2-ендиовая (малеиновая/фумаровая) кислота (засчитываются оба геометрических изомера). Тогда **K** – бутандиовая (янтарная) кислота, а **H** – продукт окисления промежуточно образующейся яблочной кислоты и ближайший гомолог **K**, что может соответствовать только малоновой кислоте. Вещество **I** – сложный эфир некоего спирта **B** и малоновой кислоты, диалкилмалонат (моноэфир при обработке эквимольным количеством реактива Гриньяра не изменял бы структуры).

Вернёмся к верхней части цепочки. Вещество **F** способно взаимодействовать с цинком и приводить к соединению **O**, которое можно получить и из уксусной кислоты под действием триалкилфосфоната. Следовательно, в состав **O** не входят Cl, Zn, P. Под действием цинка из **F** отщепляется  $ZnCl_2$ , а значит, образуется двойная связь либо происходит олигомеризация. Простейший продукт, получаемый таким образом, – кетен (внутримолекулярный ангидрид уксусной кислоты). Данный вариант легко проверяется дальнейшими реакциями вещества **O**: кетен способен димеризоваться (через [2+2]-циклоприсоединение) до дикетена E (относится к сложным эфирам), а также реагирует со спиртом **B** с образованием сложного эфира **A**, алкилацетата. Восстановлением алкилацетата с помощью  $LiAlH_4$  получают единственный органический продукт, что говорит о том, что этот продукт **B** – этанол. Тогда **A** – этилацетат, **C** – этилат (этоксид) натрия. Вещество **D**, получаемое из этилацетата конденсацией по Кляйзену, – ацетоуксусный эфир (этилацетоацетат). В самом деле, ацетоуксусный эфир также образуется и из дикетена под действием этанола (происходит переалкилирование). Помимо этого, ацетоуксусный эфир образуется и из **I** – диэтилмалоната под действием реактива Гриньяра.

Обе реакции получения **X** из **D** и **E** по сути являются основными конденсациями. А процесс дегидратации уксусной кислоты с участием  $PO(OR)_3$  до кетена значительно отличается от дегидратации (например, с  $P_4O_{10}$ ) с более привычным продуктом, уксусным ангидридом.

Структурные формулы веществ **A-O** и **Y**:

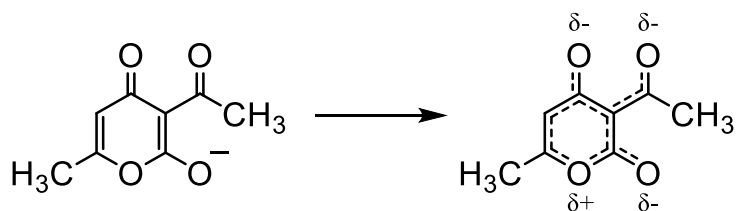


Торговое название **X** – «дегидроуксусная кислота».

2. **K** относится к классу дикарбоновых кислот, **M** – к классу сложных эфиров или лактонов, **O** – к классу кетенов.

3. Уксусная кислота и её соли применяются в качестве консервантов по причине проявления кислотно-основных свойств и отсутствия токсичности. Сама уксусная кислота, будучи слабой карбоновой кислотой, создаёт в водных растворах (рассолах) слабокислую среду, угнетающую жизнедеятельность болезнетворных бактерий.

Дегидроуксусная кислота, в соответствии с названием, также является кислотой, однако она проявляет кислотность за счёт единственной OH-группы. Образующийся анион стабилизируется как ароматической системой 4-пирона, так и ацетильным заместителем. Следовательно, причина – кислотность дегидроуксусной и уксусной кислот.



4. По каскаду реакций кетен → дикетен → дегидроуксусная кислота видно, что для получения 1 моль **X** теоретически требуется затратить ровно 4 моль **O**. В реальности же требуется использовать некоторый избыток реагентов. С учётом выхода второй стадии требуется использовать  $2 \cdot 1 / 0.95 = 2.105$  моль **E**, а этому количеству **E** соответствует  $2 \cdot 2.105 / 0.99 = 4.253$  моль **O**. При этом на 1 г **X** будет приходиться  $4.253 / 4 = 1.063$  г **O**. Итого для получения 100 кг **X** потребуется 106.3 кг O.

#### Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Структурные формулы веществ <b>A-I</b> , <b>K-O</b> и <b>Y</b> Торговое название <b>X</b> <i>В качестве правильного ответа засчитываются и молекулярные формулы при условии, что из их записи можно построить единственно возможную структуру (например, <math>C_1CH_2COOH</math> или <math>CH_2(COOC_2H_5)_2</math>). Важно учитывать принцип двойного наказания</i>	По 0.75 балла 0.25 балла <b>Итого 11.5 баллов за пункт</b>
2	Верные названия классов <b>K</b> , <b>M</b> и <b>O</b>	По 0.5 балла <b>Итого 1.5 балла</b>
3	Упоминание кислотности <b>X</b> и <b>Y</b>	<b>1 балл</b>
4	Расчёт массы <b>O</b> (без расчёта – 0 баллов)	<b>1 балл</b>

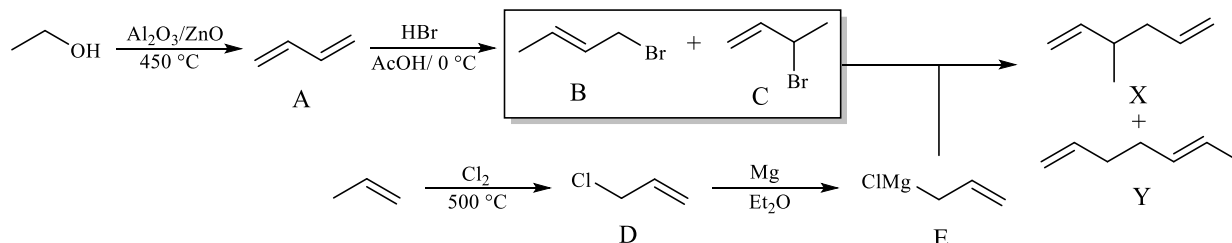
**Итого 15 баллов**

#### Решение задачи 10-5 (Болматенков Д.Н.)

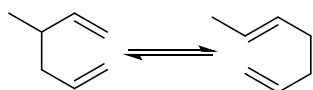
Реакция получения **A** – синтез Лебедева, используемый для получения бутадиена-1,3. Догадаться об увеличении числа атомов углерода в молекуле позволяет информация о наличии в веществах **B** и **C** центральной и терминальной двойной связи, что невозможно для молекулы из двух атомов углерода.

Бутадиен-1,3 способен присоединять электрофилы по механизму 1,2- или 1,4-присоединения. В первом случае в молекуле остаётся концевая двойная связь, во втором случае система двойных связей перестраивается с миграцией двойной связи в центр молекулы.

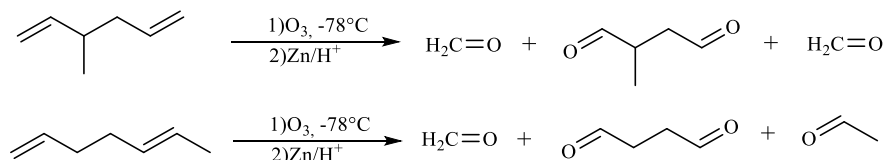
Хлорирование пропена при повышенной температуре приводит к продукту радикального замещения, содержащего хлор в  $\alpha$ -положении относительно двойной связи. Соединение **E** – соответствующий реактив Гриньяра. На стадии образования **X** и **Y** происходит отщепление соли магния и сочленение органических фрагментов. **X** – 3-метилгексадиен-1,5, а **Y** – гептадиен-1,6, существующий в виде цис- и транс-изомеров.



Полученные соединения способны превращаться друг в друга по реакции, известной как перегруппировка Коупа:



При восстановительном озонлизе происходит расщепление двойных связей  $C=C$  с образованием фрагментов  $C=O$  на месте разрыва. В случае озонлиза **X** и **Y** можно ожидать образование следующих продуктов:



При этом на 4 остатка двойных связей присоединяется 4 атома кислорода, так что происходящие превращения могут быть переданы брутто-реакцией:



что позволяет найти массу исходного вещества, зная массу смеси продуктов:

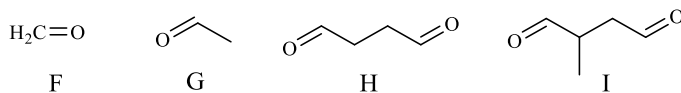
$$m(\text{прод.}) = 3.45 + 3.74 + 7.31 + 1.50 = 16.00 \text{ г}$$

$$m(C_7H_{12}) = 16.00 \cdot 96 / 160 = 9.60 \text{ г}$$

Теперь проведём идентификацию соединений. При озонлизе **X** образуется 2 моль формальдегида и 1 моль 2-метилбутандиаль, а при озонлизе **Y** – 1 моль формальдегида, 1 моль бутандиаль и 1 моль ацетальдегида. Отсюда следует, что отношение массы бутандиаль к массе ацетальдегида не будет зависеть от соотношения **X** и **Y** в смеси и будет определяться только отношением молярных масс этих соединений, то есть  $m(C_4H_8O_2)/m(CH_3CHO) = M(C_4H_8O_2)/M(CH_3CHO) = 86/44 = 1.955$ .

По данным таблицы видно, что такое соотношение масс дают вещества **H** и **G**. Тогда **H** – бутандиаль, **G** – ацетальдегид.

Оставшиеся вещества – формальдегид и 2-метилбутандиаль. Чтобы облегчить задачу, найдём массу формальдегида, которая образовалась из **Y**. Используя те же идеи, что и ранее, можно показать, что  $m_1(\text{CH}_2\text{O})/m(\text{CH}_3\text{CHO}) = M(\text{CH}_2\text{O})/M(\text{CH}_3\text{CHO}) = 30/44 = 0.682$ , где  $m_1$  – масса формальдегида, образующаяся из **Y**. Из этого соотношения  $m_1(\text{CH}_2\text{O}) = 2.55$  г. На этом этапе уже понятно, что формальдегид обозначен буквой **F**, поскольку масса **H** меньше 2.55 г.



После идентификации всех веществ можно рассчитать количество вещества каждого продукта в системе и вычислить массу исходной навески, однако ранее это уже было сделано более быстрым способом.

Константа равновесия изомеризации может быть найдена через отношение мольных долей или количеств вещества продукта и реагента:

$$K = \frac{\chi_Y}{\chi_X} = \frac{n_Y}{n_X}$$

Количества вещества удобнее всего считать по продуктам **H** и **I**:

$$n(\text{H}) = 7.31/86 = 0.085 \text{ моль}$$

$$n(\text{I}) = 1.50/100 = 0.015 \text{ моль}$$

Тогда константа равновесия изомеризации равна:

$$K = \frac{n_Y}{n_X} = \frac{0.085}{0.015} = 5.67$$

Поскольку константа равновесия практически не зависит от температуры, можно сказать, что энтальпия реакции близка к нулю, то есть  $\Delta_r H^\circ \approx 0$ . С другой стороны, логарифм константы равновесия связан со стандартной энергией Гиббса реакции:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

С учётом практически нулевой энтальпии реакции имеем:

$$-RT \ln K \approx -T\Delta_r S^\circ \quad \Delta_r S^\circ \approx R \ln K = 8.314 \cdot \ln(5.67) = 14.4 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{K}^{-1}$$

#### Система оценивания:

№	Содержание	Балл
1	Структурные формулы <b>A-E</b> , <b>X</b> и <b>Y</b>	По 0.5 балла, итого 3.5 балла
2	Структуры 4-х продуктов озонлиза без соотнесения (неправильное соотнесение не штрафуются) Верное соотнесение продуктов озонлиза с обозначениями	По 0.5 балла за структуру, итого 2 балла По 0.5 балла за верное соотнесение «структура - буква», итого 2 балла
3	Масса навески	2 балла
4	Константа равновесия реакции	2.5 балла
5	Изменение энтальпии и изменение энтропии реакции	По 1.5 балла, итого 3 балла

**Итого 15 баллов**