**Задание 11-1.** (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов)

1. Основным отличием конструкции классической лампы накаливания от представленной на картинке является наличие внутренней колбы (такая конструкция называется «двойная колба»). Внутри неё помещают небольшие количества **A** или **B**. Зная названия типов ламп, или рассчитав молярные массы **A** и **B** в п. 2, заполним пропуск <...> – «галоген».

2. Зная давление паров при известном объёме и температуре, можно найти молярные массы **A** и **B** по уравнению Менделеева-Клапейрона: $pV = (m/M)RT \rightarrow M = mRT/pV$;

$$M(\mathbf{A}) = (0,100 \text{ г} \cdot 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 373 \text{ К}) / (1,94 \text{ кПа} \cdot 1,00 \text{ л}) = 160 \text{ г/моль},$$

$$M(\mathbf{B}) = (0,100 \text{ г} \cdot 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 373 \text{ К}) / (1,22 \text{ кПа} \cdot 1,00 \text{ л}) = 254 \text{ г/моль}.$$

Тогда **A** – бром Br_2 , **B** – иод I_2 . Уравнение реакции: $[\mathbf{1}] \text{I}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{IBr}$, так как давление не зависит от степени превращения реагентов. Из трёх молекул, которые находятся в парах, полярной является лишь IBr , следовательно можем сразу найти его молярную долю (обозначим за x): $x/(1-x) = 3 \rightarrow x = 3 - 3x \rightarrow x = 0,75 = 75\%$.

Общее давление в сосуде равно $p_0(\text{I}_2) + p_0(\text{Br}_2) = 3,16 \text{ кПа}$. Поскольку реакция проводится при постоянном объёме, давление прямо пропорционально количеству вещества, и по уравнению реакции можно найти давления остальных компонентов:

$$p(\text{IBr}) = \chi(\text{IBr}) \cdot p_{\text{общ}} = 0,75 \cdot 3,16 = \underline{2,37 \text{ кПа}};$$

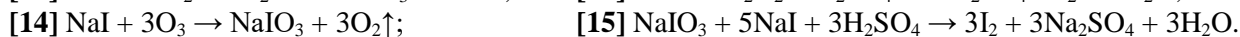
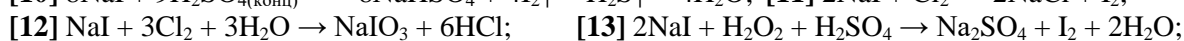
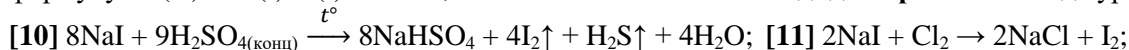
$$p(\text{I}_2) = p_0(\text{I}_2) - p(\text{IBr})/2 = \underline{0,035 \text{ кПа}} \text{ и } p(\text{Br}_2) = p_0(\text{Br}_2) - p(\text{IBr})/2 = \underline{0,755 \text{ кПа}}.$$

Соответствующие молярные доли:

$$\chi(\text{I}_2) = p(\text{I}_2)/p_{\text{общ}} = \mathbf{1,1\%}, \chi(\text{Br}_2) = p(\text{Br}_2)/p_{\text{общ}} = \mathbf{23,9\%} \text{ и } \chi(\text{IBr}) = \mathbf{75,0\%}.$$

3. Уравнения реакций [2–9]: [2] $2\text{Al} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{AlBr}_3$; [3] $2\text{Fe} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{FeBr}_3$; [4, 5] $2\text{P} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{PBr}_3$, $2\text{P} + 5\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{PBr}_5$; [6] $\text{Br}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{KBr} + \text{KBrO} + \text{H}_2\text{O}$; [7] $3\text{Br}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{50^\circ\text{C}} 5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; [8] $8\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 \rightarrow 6\text{NH}_4\text{Br} + \text{N}_2\uparrow$; [9] $2\text{Cs}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{Br}_2 + 4\text{CsOH} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Cs}_2\text{CrO}_4 + 6\text{CsBr} + 8\text{H}_2\text{O}$.

4. Определим формулу соли **C**; наиболее вероятно, что тяжёлый элемент – это иод, что позволяет найти её формулу: $M(\mathbf{C}) = M(\text{I})/\omega(\text{I}) = 127/0,8467 = 150 \text{ г/моль} \rightarrow \mathbf{C}$ – **иодид натрия NaI**. Тогда уравнения реакций:



5. Всего в 72 млн ламп содержится $11 \text{ мг} \cdot 72 \cdot 10^6 = 7,92 \cdot 10^8 \text{ мг} = \mathbf{7,92 \cdot 10^5 \text{ г иода}}$. В 1 л буровой воды иода (как элемента!) содержится $C(\text{NaI}) \cdot M(\text{I}) \cdot 1 \text{ л} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 127 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = \mathbf{0,03175 \text{ г}}$. Теперь, поделив массу иода в лампах на массовую концентрацию (г/л), найдём искомый объём буровой воды: $m_{\text{лампы}}(\text{I}_2)/C_{\text{м}}(\text{I}) \approx 7,92 \cdot 10^5 \text{ г} / 0,03175 \text{ г/л} \approx 25 \cdot 10^6 \text{ л} = \mathbf{25 \cdot 10^3 \text{ м}^3}$.

6. В галогенной лампе нить накаливания окружена иодом или бромом, которые реагируют с конденсировавшимся на стенках лампы вольфрамом, тем самым препятствуя его отложению на колбе. Причём этот процесс обратим, и полученные соединения вольфрама вновь распадаются на атомы на нити накаливания или в её окрестности под действием высокой температуры. В результате вольфрам возвращается на нить накаливания, что в конечном счёте и продлевает срок службы лампы.

Вещество **D** – WBr_5 (можно установить по массовой доле). Рассчитаем температуру сублимации WBr_5 , она определяется как температура, при которой ΔG° процесса $\text{WBr}_{5(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{WBr}_{5(\text{газ})}$ равна нулю (т.е. давление паров над твёрдой фазой равно атмосферному):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_{\text{суб}} \Delta S^\circ = 0 \rightarrow T_{\text{суб}} = \frac{\Delta_{\text{суб}} H^\circ}{\Delta_{\text{суб}} S^\circ} = \left(\frac{-199,16 - (-311,71) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{461,47 - 271,95 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}} \right) * 1000 \frac{\text{Дж}}{\text{кДж}} = 594 \text{ К}.$$

Для нахождения температуры разложения расчёт делается аналогично: $\text{WBr}_{5(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{W}_{(\text{тв})} + 5\text{Br}_{(\text{газ})}$,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_{\text{разл}} \Delta S^\circ = 0 \rightarrow T_{\text{разл}} = \frac{\Delta_{\text{разл}} H^\circ}{\Delta_{\text{разл}} S^\circ} = \left(\frac{5 \cdot 111,86 + 0 + 199,16 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{5 \cdot 175,02 + 32,66 - 461,47 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}} \right) * 1000 \frac{\text{Дж}}{\text{кДж}} = 1700 \text{ К}.$$

Система оценивания:

1.	Указание на двойную колбу и «галоген» – по 0,5 б.	0,5+0,5 = 1 б.
----	---	----------------

2.	Расчёт молярных масс A и B – по 0,5 б., формулы A и B , уравнение реакции [1], расчёт трёх мольных долей – по 1 б.	$2 \cdot 0,5 + 2 \cdot 1 + 1 + 3 \cdot 1 = 7$ б.
3.	Уравнения реакций [2–9] – по 1 б.	$8 \cdot 1 = 8$ б.
4.	Подтверждённая формула соли C и уравнения реакций [10–15] – по 1 б.	$1 + 6 \cdot 1 = 7$ б.
5.	Расчёт объёма буровой воды – 3 б.	3 б.
6.	Объяснение – 1 б., подтверждённая формула соли D 1 б., расчёт температур сублимации и разложения – по 1 б.	$1 + 1 + 2 \cdot 1 = 4$ б.
	Всего:	29 баллов

Задание 11-2. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)

1. Газоразрядные лампы используются для наружного освещения улиц и внутреннего освещения помещений, в автомобильных фарах, подводных фонарях, а также в декоративном освещении. Цветовая температура характеризует цвет абсолютно черного тела, нагретого до этой температуры. В быту цветовая температура характеризует тон, цвет и «горячесть» источника света, например свет с температурой 3000 К будет тёплым, а с увеличением температуры будет более холодным. Цветовую температуру солнечного излучения можно рассчитать по формуле Стефана-Больцмана: $T = \sqrt[4]{\frac{6,3 \cdot 10^7}{5,67 \cdot 10^{-8}}} = 5774$ К. Отметим, что эта температура очень близка к реальной температуре поверхности Солнца, поэтому его можно с хорошей точностью считать абсолютно черным телом.

2. Образование бурого газа указывает на реакцию образования диоксида азота, исходя из чего простые вещества **A** и **B** представляют собой азот и кислород. Тогда **A** – N_2 , **B** – O_2 (по сравнению их относительных масс). Уравнения реакций: [1] $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, [2] $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$; [3] $2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$. Тогда **соль 1** – $NaNO_2$ и **соль 2** – $NaNO_3$.

3. При пропускании разряда сначала образуется некоторое количество монооксида азота, который при охлаждении окисляется кислородом до диоксида. Рассчитаем молярную массу бурого газа для проверки этого предположения:

$$M = \Delta m(p-pa)/n = \Delta m(p-pa)/(V/V_m) = \Delta m(p-pa)/(pV/RT) = 3,14 \text{ г}/(100 \text{ кПа} \cdot 1,00 \text{ л}/(8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К})) = 77,81 \text{ г}/\text{моль}.$$

Это значительно отличается от ожидаемой молярной массы NO_2 (46 г/моль). Чем это объясняется? В интервале температур от -13 до 135 °С NO_2 в значительных количествах сосуществует со своим димером ($2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$), что и объясняет отклонение средней молярной массы в большую сторону. Зная этот факт, можно рассчитать состав бурого газа: $46\chi(NO_2) + 92\chi(N_2O_4) = 77,81$; $\chi(NO_2) + \chi(N_2O_4) = 1 \rightarrow \chi(NO_2) = 31\%$, $\chi(N_2O_4) = 69\%$.

Найдём количество вещества щёлочи в 100 г 42,8 % раствора NaOH:

$$n(NaOH) = m(NaOH)/M(NaOH) = (\omega(NaOH) \cdot m(p-pa))/M(NaOH) = 0,428 \cdot 100 \text{ г}/40 \text{ г}/\text{моль} = 1,07 \text{ моль}.$$

С химической точки зрения реакция N_2O_4 с NaOH аналогична реакции [3]:



Таким образом, количество вещества NaOH, затрачиваемое на обе реакции: $n(NaOH) = 2n(N_2O_4) + n(NO_2) = 1,07$ моль; также $n(NO_2)/n(N_2O_4) = \chi(NO_2)/\chi(N_2O_4) = 31/69$. Эти выражения образуют систему уравнений, которая решается следующим образом: $n(N_2O_4) = 69n(NO_2)/31 \rightarrow 138n(NO_2)/31 + n(NO_2) = 1,07 \rightarrow 5,45n(NO_2) = 1,07 \rightarrow n(NO_2) = 0,196$ моль, тогда $n(N_2O_4) = 69 \cdot 0,196 \text{ моль}/31 = 0,436$ моль. Оба вещества находятся в газовой фазе, тогда её объём:

$$V = (n(NO_2) + n(N_2O_4)) \cdot V_m = (n(NO_2) + n(N_2O_4)) \cdot (RT/p) = (0,196 \text{ моль} + 0,436 \text{ моль}) \cdot (8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К})/100 \text{ кПа} = 15,7 \text{ л}.$$

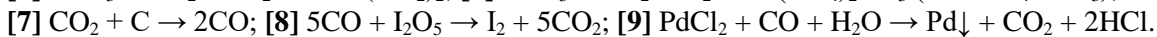
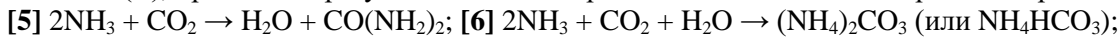
Можно заметить также, что на 1 моль димера нужно 2 моль щелочи, на 2 моль мономера нужно также 2 моль щелочи, а весят 1 моль димера столько же, сколько и 2 моль мономера, то есть на 1,07 моль NaOH нужно $m(NO_2 + N_2O_4) = 1,07 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г}/\text{моль} = 49,22$ г смеси. А по условию 1 литр смеси весит 3,14 г, что по пропорции даёт те же 15,7 литров смеси газов

4. Хорошо растворимый в воде и образующийся из **A** (азота) газ **X** – это аммиак NH_3 . Тогда простое вещество **C** – **водород H₂**. Уравнение реакции [4]: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

Рассчитаем массу аммиака, которая будет приходиться на раствор, содержащий 1000 г воды: $x/(1000+x) = 0,3 \rightarrow x = 428,57$ г аммиака. Значит в 1 литре воды растворяется $428,57/17 = 25,21$ моль или $25,21 \cdot 8,314 \cdot 298/101,325 = 25,21 \cdot 24,45 = 616,4$ л аммиака можно растворить в 1 л воды при 25 °С и нормальном давлении аммиака.

5. При нагревании цианата аммония образуется мочевины $CO(NH_2)_2$, которую как раз получают взаимодействием аммиака **X** с углекислым газом при нагревании под давлением, **D** – CO_2 . Ядовитый газ, образующийся из него при нагревании с углём **Y** – **CO**. Угарный газ, который получается при пропускании углекислого газа над

раскаленным углем, легко реагирует с оксидом иода(V) с образованием иода и с раствором хлорида палладия(II), при этом образуется мелкодисперсный осадок палладия. Уравнения реакций [5–9].



6. При взаимодействии аммиака с углекислым газом промежуточным веществом **М** является **карбамат аммония** – $\text{NH}_2\text{COO}^-\text{NH}_4^+$.

При взаимодействии 1 мг угарного газа с пентаоксидом иода образуется:

$$n(\text{I}_2) = m(\text{CO})/M(\text{CO}) \cdot 1/5 = 1 \text{ мг}/28 \text{ г/моль} \cdot 1/5 = 0,007143 \text{ ммоль иода,}$$

на его поглощение потребуется $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2n(\text{I}_2) = 0,01429$ ммоль тиосульфата натрия по уравнению реакции $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Такое количество вещества содержит $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01429 \text{ ммоль}/0,0500 \text{ М} = \mathbf{0,286 \text{ мл раствора}}$ тиосульфата натрия.

В 50,0 мг палладия содержится 0,4717 ммоль палладия, тогда масса угарного газа равна $m(\text{CO}) = n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) = n(\text{Pd}) \cdot M(\text{CO}) = 0,4717 \text{ ммоль} \cdot 28 \text{ г/моль} = 13,21 \text{ мг}$, что соответствует ПДК в $13,21/0,6605 = \mathbf{20 \text{ мг/м}^3}$ угарного газа.

7. Запишем уравнение реакции сгорания смеси в общем виде: $\mathbf{G} + \mathbf{H} + 4\text{NaOH} + x\text{O}_2 \rightarrow \mathbf{I} + 2\text{H}_2\text{O}$. Пусть количества веществ **G** и **H** равны по 1 моль, тогда молярную массу **I** можно представить в виде $M(\mathbf{I}) = M(\mathbf{G}) + M(\mathbf{H}) + 2M(\text{Na}_2\text{O}) + 32x$. Получаем уравнение на привес массы: $M(\mathbf{I})/(M(\mathbf{G}) + M(\mathbf{H}) + 4M(\text{NaOH})) = 1,03461 \rightarrow 32x = 0,03461(M(\mathbf{G}) + M(\mathbf{H})) + 41,54$. Сумма молярных масс искомым веществ скорее всего является целым числом, как и коэффициент x перед O_2 в уравнении реакции. Отсюда простым перебором при $x = 2$ получаем $M(\mathbf{G}) + M(\mathbf{H}) = 649 \text{ г/моль}$. Желтый цвет пламени говорит о том, что скорее всего **E** – **Na**, тогда формулы искомым веществ представимы в виде $\mathbf{G} - \text{Na}\mathbf{E}_n$, $\mathbf{H} - \text{Na}\mathbf{E}_m$, где **E** – элемент, образующий простое вещество **F**, а n и m это индексы в соответствующих формулах, которые пока могут принимать как целые, так и дробные значения (например, если $\mathbf{G} - \text{Na}_3\mathbf{E}$, то $n = 1/3$). Запишем уравнение: $M(\mathbf{G}) + M(\mathbf{H}) = 46 + (n + m)M(\mathbf{E}) = 649 \rightarrow M(\mathbf{E}) = M(\mathbf{F}) = 603/(n + m)$. Заметим, что почти наверняка сумма $n + m \geq 3$, так как при меньших значениях суммы молярная масса **F** получается слишком большой. Как раз при $n + m = 3$ получаем $M(\mathbf{F}) = 201 \text{ г/моль}$ и **F** – **Hg**. Суммарно 1 моль **G** и 1 моль **H** содержат 3 моль атомов ртути и два моль атомов натрия, тогда **I** – Na_2HgO_2 . Также засчитывается как правильная и формула **I** – $\text{Na}_6\text{Hg}_3\text{O}_6$. Единственный вариант формул искомым веществ это **G** – **NaHg**, **H** – **NaHg**. Наличия люминофора требуют ртутные лампы, поскольку значительная часть фотонов, излучаемых атомами Hg в тлеющем разряде, относятся к жёсткому УФ-излучению, и для конвертации этих фотонов в фотоны с длинами волн видимого света внутреннюю сторону лампы покрывают слоем люминофора.

Система оценивания:

1.	Две области применения, цветовая температура – по 0,5 б., расчёт – 1 б.	$2 \cdot 0,5 + 0,5 + 1 = \mathbf{2,5 \text{ б.}}$
2.	Формулы веществ A , B , солей 1 и 2 – по 1 б., уравнения реакций [1–3] – по 1 б.	$4 \cdot 1 + 3 \cdot 1 = \mathbf{7 \text{ б.}}$
3.	Молярная масса бурого газа – 1 б., формулы веществ в составе газа – по 1 б., мольные доли – по 2 б., объём бурого газа – 3 б. (из них за количество NaOH – 1 б., решение системы уравнений – 2 б.; или за наличие любого другого правильного решения – полный балл)	$1 + 2 \cdot 1 + 2 \cdot 2 + 3 = \mathbf{10 \text{ б.}}$
4.	Формулы веществ C , X , уравнение реакции [4] – по 1 б., объём X растворимого в 1 л воды – 2 б. (из них за расчёт массы аммиака – 1 б., расчёт объёма – 1 б.)	$2 \cdot 1 + 1 + 2 = \mathbf{5 \text{ б.}}$
5.	Формулы веществ D , Y , уравнения реакций [5–9] – по 1 б.	$2 \cdot 1 + 5 \cdot 1 = \mathbf{7 \text{ б.}}$
6.	Формула вещества M – 1 б., удельный объём раствора тиосульфата натрия – 3 б. (из них за расчёт $n(\text{I}_2)$, $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – по 1 б.), ПДК угарного газа – 2 б. (из них за расчёт $m(\text{CO})$ и ПДК – по 1 б.)	$1 + 3 + 2 = \mathbf{6 \text{ б.}}$
7.	Формулы веществ E – I – по 2 б., указание на ртутные лампы – 0,5 б.	$5 \cdot 2 + 0,5 = \mathbf{10,5 \text{ б.}}$
	Всего:	48 баллов

Задание 11-3. (автор А.С. Чубаров)

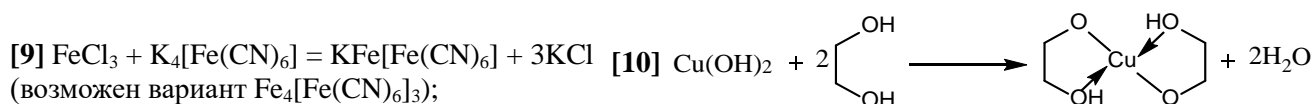
1. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксиалюминат натрия. **1** – внутренняя сфера; **2** – внешняя сфера; **3** – центральный атом (металл комплексообразователь); **4** – лиганд; **5** – координационное число.

Уравнения реакций [1]-[10]: [1] $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} = 3\text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3$; [2] $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$;

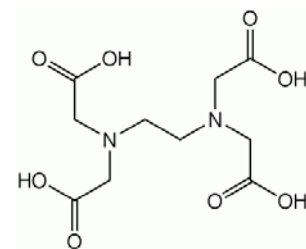
[3] $4\text{NaOH}_{(\text{изб.})} + \text{AlCl}_3 = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NaCl}$; при таком порядке добавления гидроксид-ион изначально находится в избытке; по этой причине гидроксид алюминия не успевает сформировать осадок (сразу же растворяется) – ответ на вопрос из текста задания; [4] $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 4\text{HCl}_{(\text{изб.})} = \text{NaCl} + \text{AlCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$;

[5] $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_{2(\text{изб.})} = \text{NaHCO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$; [6] $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{изб.})} = \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{OH})_3$;

[7] $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; [8] $\text{FeCl}_3 + 6\text{KSCN} = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] + 3\text{KCl}$, возможны $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_5]$, $\text{K}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_4]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SCN})_3]$; $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ не подходит, так как не является комплексной солью;



2. Для расчета молекулярной формулы соли **Y** необходимо массовые доли разделить на атомные массы элементов и найти наименьшее целое соотношение между ними. Получим соотношение $\text{Na} : \text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = 13.7/23 : 35.7/12 : 4.2/1 : 8.3/14 : 38.1/16 = 0,5956 : 2,975 : 4,2 : 0,593 : 2,38 = 1 : 5 : 7 : 1 : 4$ ($\text{NaC}_5\text{H}_7\text{NO}_4$). Так как в условии сказано, что соль динатриевая, получаем формулу $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$. В кислоте **Y** вместо катионов натрия будут атомы водорода. Следовательно, молекулярная формула **Y** $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$. Известно, что молекула кислоты **Y** симметричная, содержит 4 карбоксильные группы и не содержит связи N-N. Без 4 групп COOH получаем молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$. Для сохранения симметрии между атомами азота следует разместить две CH_2 -группы, в результате чего получаем формулу **Y**, изображенную на рисунке справа.



3. Уравнения реакций [11]-[14]: [11] $2\text{Cu} + 8\text{HCl}_{\text{конц., изб.}} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2[\text{CuCl}_4] + 2\text{H}_2\text{O}$; [12] $\text{I}_2 + \text{KI} = \text{K}[\text{I}_3]$; [13] $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; [14] $2\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 12\text{KCN} = 2\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6] + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH}$;

4. Хлорид **A** имеет формулу XCl_n , причем $W_{\text{X}} = 45,38\%$, тогда $M_{\text{X}}/(M_{\text{X}} + 35,5n) = 0,4538$, $M_{\text{X}} = 29,49n$. При $n=2$ $M_{\text{X}} = 59$, металл **X** = Co или Ni. По нечетному числу протонов в ядре и цветовой гамме подходит кобальт (оттенки розового для соединений). Синий CoCl_2 (хлорид кобальта(II)) поглощает воду из влажного воздуха, образуя кристаллогидрат $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Зная, что $W(\text{Co}) = 24,8\%$, составим уравнение $59/(59+71+18n) = 0,248$, откуда получим $n = 6$ и состав **B** $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – гексагидрат хлорида кобальта(II) или $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексааквакобальта(II).

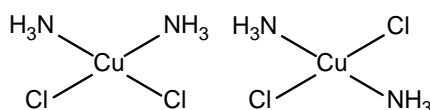
При взаимодействии CoCl_2 с газообразным аммиаком образуются аммиачные комплексы $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$. С учетом $W(\text{Cl}) = 30,6\%$ составим уравнение $71/(59+71+17n) = 0,306$, откуда получим $n = 6$ и состав **C** $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексаамминкобальта(II).

Получение вещества **D** осуществляется в водном растворе в присутствии кислорода, что наводит на мысль о возможном окислении кобальта до степени окисления +3. В связи с этим в состав комплекса для нейтрализации заряда должно входить три хлорид-иона. С учетом $W(\text{Cl}) = 42,5\%$, получим, что **D** – $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – хлорид хлоропентаамминкобальта(III). Один хлорид-ион войдет во внутреннюю сферу для сохранения КЧ 6.

Соединение **B** ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ или $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) относится к кристаллогидратам или аквакомплексам. В нем молекулы воды связаны с катионом Co^{3+} ковалентными связями, образующимися по донорно-акцепторному механизму (донор – атом кислорода, акцептор – катион металла).

Уравнения реакций [15]-[18]: [15] $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$); [16] $\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_3(\text{газ}) = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; [17] $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$; [18] $4\text{CoCl}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{O}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

5. Пространственное строение цис- и транс-изомеров $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (геометрия – квадрат):



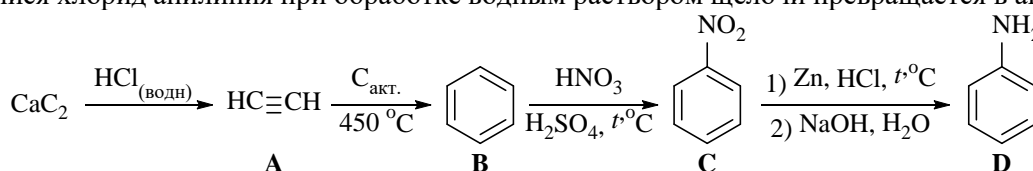
<p>6. Вещество E: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, геометрия октаэдр – хлорид дихлоротетраамминкобальта(III), изомеры цис- и транс-</p>	<p>Вещество F: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, геометрия октаэдр – трихлортриамминкобальт, изомеры граневой, гран- и реберный, реб- (или осевой, ос-)</p>

Система оценивания:

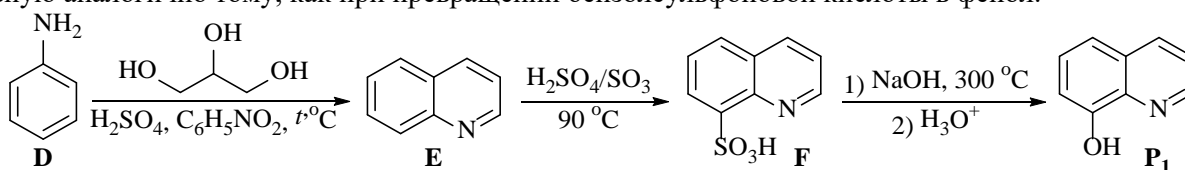
1. Название $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и частей комплекса 1-5 по 0,5 б., избыток гидроксид-иона 1 б., структурная формула продукта реакции [10] 2 б.	$0,5*6+1+2 = 6 \text{ б.}$
2. Молекулярная и структурная формула Y по 2,5 б.	$2,5*2 = 5 \text{ б.}$
1-4. Уравнения реакций [1]-[18] по 1 б.	$1*18 = 18 \text{ б.}$
4. Формулы веществ X, A-D , по 1 б., названия A-D , тип B , донорно-акцепторный механизм по 0,5 б.	$1*5+0,5*6 = 8 \text{ б.}$
5. Строение изомеров $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ по 0,5 б.	$0,5*2 = 1 \text{ б.}$
6. Коорд. формулы и названия E и F по 0,5 б., пространственные изомеры для E и F по 0,5 б.	$0,5*4+0,5*4 = 4 \text{ б.}$
Всего:	42 балла

Задание 11-4. (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов)

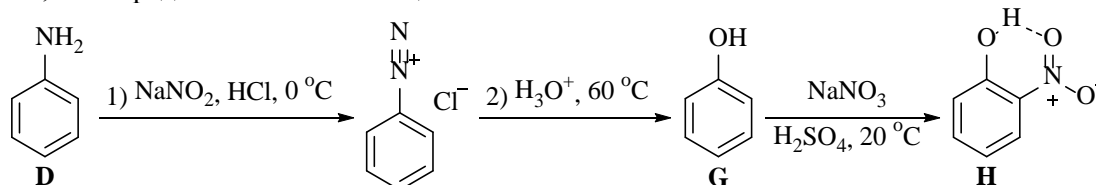
1. Первой стадией на представленной схеме является кислотный гидролиз карбида кальция, в его результате образуется ацетилен **A**. Нагревание ацетилена в присутствии активированного угля приводит к образованию бензола **B**. При его нагревании в смеси концентрированных азотной и серной кислот (также известной как *нитрующая смесь*) происходит нитрование ароматического кольца, в результате которого образуется нитробензол **C**. Его кипячение с цинком в кислой среде приводит к восстановлению нитрогруппы до аминогруппы, а образовавшийся хлорид анилина при обработке водным раствором щёлочи превращается в анилин **D**.



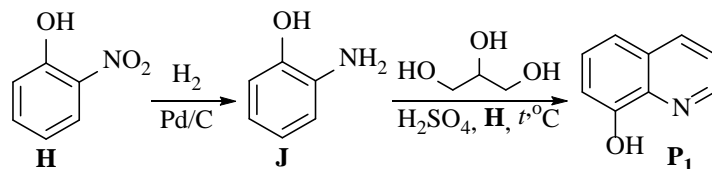
Результат взаимодействия анилина с глицерином в кислой среде в смеси с нитробензолом неясен, однако в качестве подсказки дана брутто-формула вещества **E**. Можно заметить, что она отличается от формулы конечного продукта **P₁** лишь на один атом кислорода. Тогда можно предположить, что продуктом реакции **D** → **E** является хинолин; это косвенно подтверждается использованием **E** в комбинации с палладием на сульфате бария при проведении реакции гидрирования ацетилена. Подобный метод получения хинолинов называется реакцией Скраупа; при её проведении вначале глицерин дегидратируется с образованием акролеина $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$, после чего к нему присоединяется молекула анилина. В результате образуется 1,2-дигидрохинолин, который под действием нитробензола окисляется до конечного продукта хинолина **E**. Определить направление протекания сульфирования **E** можно по структуре конечного вещества **P₁**, следовательно, веществом **F** является хинолин-8-сульфоновая кислота. На последней стадии сульфогруппу замещают на гидроксильную аналогично тому, как при превращении бензолсульфоновой кислоты в фенол.



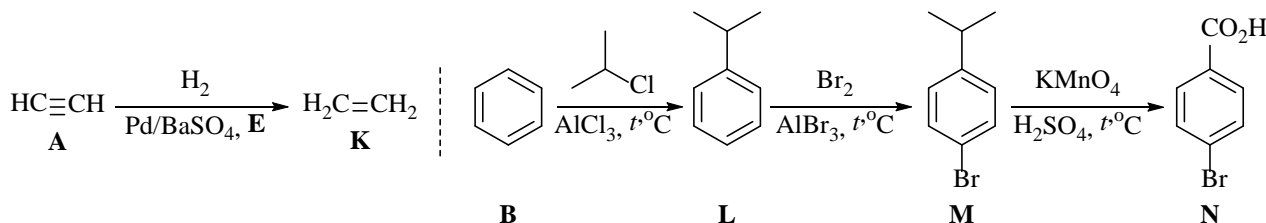
Альтернативный метод получения **P₁** начинается с генерации катиона фенилдиазония из анилина на холоду, поскольку соли диазония разлагаются при повышенных температурах. В результате нагревания образовавшегося хлорида фенилдиазония в водном растворе при 60 °С образуется фенол **G**. Поскольку бензольное кольцо в феноле содержит донорный заместитель, нитрование этого соединения проходит в более мягких условиях; OH-группа является *o,n*-ориентантом, из-за чего в ходе нитрования может образоваться два изомера: *o*-нитрофенол и *n*-нитрофенол. Из них лишь в *o*-изомере присутствует внутримолекулярная водородная связь, следовательно, он и представляет собой вещество **H**.



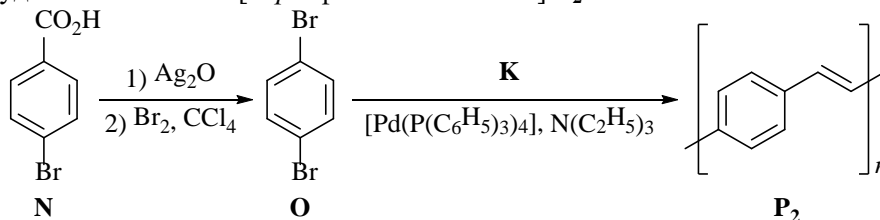
Гидрирование **H** на палладиевом катализаторе приводит к *o*-аминофенолу **J**, который реагирует с акролеином (образуется из глицерина и серной кислоты) и **H** в серной кислоте при нагревании. Данная реакция представляет собой синтез хинолинов по Скраупу, фактически она аналогична реакции **D** → **E**: *o*-нитрофенол используется вместо нитробензола в качестве окислителя 1,2-дигидрохинолинового интермедиата.



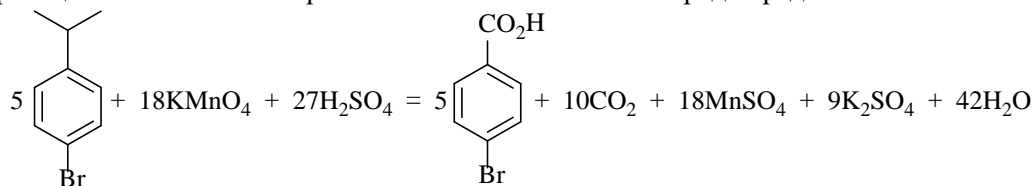
Продуктом гидрирования ацетилена **A** на отравленном палладиевом катализаторе (с добавкой хинолина **E**) является этилен **K**. В результате алкилирования бензола **B** по Фриделю-Крафтсу образуется кумол или изопропилбензол **L**. На однократное протекание алкилирования указывает использование **L** в качестве источника для получения фенола (см. кумольный способ). Затем проводят bromирование **L**, поскольку изопропильная группа является донором электронной плотности, а потому является *o,n*-ориентантом, в результате основным продуктом является 1-бром-4-изопропилбензол **M**, замещение атома водорода в *o*-положении затруднено стерически. Нагревание **M** в растворе перманганата калия в кислой среде ведёт к его окислению с образованием *n*-бромбензойной кислоты **N**.



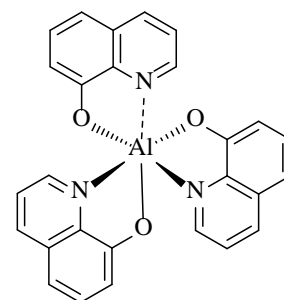
Введение **N** в реакцию с оксидом серебра(I) ведёт к образованию серебряной соли кислоты, которая затем при взаимодействии с бромом подвергается превращению по реакции Бородина-Хундиккера; согласно одному из предполагаемых механизмов, в ходе этой реакции образуется ацилгипобромит, который быстро распадается на углекислый газ и радикалы $R\cdot$ и $\cdot Br$; затем $R\cdot$ сталкивается с ацилгипобромитом, генерирует новые радикалы, а также образует продукт состава RBr . Догадываться об этом не следует, т.к. брутто-формула продукта реакции *n*-дибромбензола **O** приведена в условии, из чего однозначно устанавливается его структура. Затем **O** и этилен вводят в реакцию Хека – реакцию кросс-сочетания, которая используется для образования связи C–C между ароматическими фрагментами и алкенами; реагентами служат арилгалогениды и алкены. В данном случае продуктом будет являться поли[*para*-фенилен-винилен] **P2**.



2. Уравнение реакции окисления **M** перманганатом калия в кислой среде представлено ниже:



3. Структурная формула комплекса алюминия с 8-оксихинолинат-ионами приведена справа (данное вещество может существовать в виде четырёх изомеров – двух пар энантиомеров, на картинке приведён *гран*- Δ -изомер, также полным баллом оцениваются структуры *гран*- Δ -, *ос*- Δ - и *ос*- Δ -изомеров). Для того чтобы найти концентрацию ионов алюминия в фильтрате, нужно рассчитать равновесную концентрацию 8-оксихинолинат-иона (обозначим его как Ox^-): $[Al^{3+}] = \frac{5 \cdot 10^{-33}}{[Ox^-]^3}$.



Поскольку концентрация вещества 8-оксихинолина (HOx) в 100 раз превышает концентрацию хлорида алюминия, то его влиянием на pH раствора можно пренебречь и далее можно считать, что pH раствора задает только сам 8-оксихинолин.

Произведём ряд расчётов различной степени точности. Начальная концентрация 8-оксихинолина равна $0,725/0,050 \cdot 145 = 0,10$ М, запишем равновесия с участием 8-оксихинолина: $HOx \rightleftharpoons H^+ + Ox^-$; $HOx + H_2O \rightleftharpoons H_2Ox^+ + OH^-$.

Наиболее простое решение содержит в себе идею о том, что при достаточно близких K_a и K_b , а также с учетом их малой величины можно предположить, что наличие 8-оксихинолина в растворе не влияет на pH и его можно приравнять к 7,00. Также можно предположить, что $[HOx] \approx C(HOx) \approx 0,1$ М, принимая во внимание малые значения констант диссоциации и высокую концентрацию слабого электролита. Тогда $[Ox^-] =$

$\frac{K_a[\text{HOx}]}{[\text{H}^+]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{0,003} \text{ М}$. Такое приближение вполне справедливо: тогда наш ответ **pH = 7,00**. *Без обоснования использования приближения такой ответ засчитываться не будет.*

Задачу правильнее решать, зная приближенную формулу для расчёта pH амфолита:

$$\frac{pK_a(\text{H}_2\text{Ox}^+) + pK_a(\text{HOx})}{2} = \frac{4,908 + 9,824}{2} = \mathbf{7,366}$$
, что отлично сходится даже со стандартным решением

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\left(\sqrt{\frac{K_a(\text{H}_2\text{Ox}^+) \cdot (K_a(\text{HOx}) \cdot 0,1 + K_w)}{0,1 + K_a(\text{H}_2\text{Ox}^+)}}\right) = \mathbf{7,366}$$
. В этих случаях концентрация рассчитывается

исходя из уравнения материального баланса: $0,1 = [\text{HOx}] + [\text{Ox}^-] + [\text{H}_2\text{Ox}^+] = [\text{HOx}] + \frac{K_a \cdot [\text{HOx}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_b \cdot [\text{HOx}]}{[\text{OH}^-]} \rightarrow$
 $[\text{HOx}] = 0,0993 \text{ М}$. Отсюда следует $[\text{Ox}^-] = \frac{3,46 \cdot 10^{-4}}{0,003} \text{ М}$. За верный ответ также принимается расчёт с $[\text{Ox}^-] = \frac{3,48 \cdot 10^{-4}}{0,003} \text{ М}$, рассчитанный в приближении $[\text{HOx}] \approx C(\text{HOx}) \approx 0,1 \text{ М}$.

Однако наиболее честное решение предусматривает то, что в ходе реакции часть HOx депротонируется: $\text{Al}^{3+} + 3\text{HOx} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{Ox})_3] \downarrow + 3\text{H}^+$. Сравним количество выделившихся ионов водорода с количеством вещества 8-оксихинолина, оставшегося в растворе: $n_{\text{обр}}(\text{H}^+) \approx 3 \cdot 0,001 \text{ М} \cdot 0,05 \text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$. $n_{\text{ост}}(\text{HOx}) \approx (0,725 \text{ г}/145 \text{ г/моль}) - 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 4,85 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$; заметим, что эти количества сравнимы, что может отразиться на итоговом результате расчёта. Тогда начальная концентрация 8-оксихинолина равна $4,85 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/0,050 \text{ л} = 0,097 \text{ М}$ и $C_0(\text{H}^+) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/0,050 \text{ л} = 0,003 \text{ М}$. Наличие значимого количества протонов в растворе подавляет диссоциацию 8-оксихинолина как кислоты и протонирует его: $\text{HOx} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Ox}^+$.

Константа этого равновесия равна $K_H = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}^+]}{[\text{H}^+][\text{HOx}]} = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}^+][\text{OH}^-]}{K_w[\text{HOx}]} = \frac{K_b}{K_w} = 8,1 \cdot 10^4$. Пусть $x = [\text{H}_2\text{Ox}^+]$, тогда: $8,1 \cdot 10^4 = \frac{x}{(0,003-x)(0,097-x)}$. Отсюда $x = 0,00299961 \text{ М}$. Тогда концентрация аниона Ox^- равна: $[\text{Ox}^-] =$

$\frac{K_a[\text{HOx}]}{[\text{H}^+]} = \frac{3,62 \cdot 10^{-5}}{0,003} \text{ М}$. При этом **pH = 6,41**. Практически такой же ответ можно получить, предполагая, что все выделившиеся в ходе реакции осадения протоны будут протонировать 8-оксихинолин; тогда pH рассчитаем по уравнению Гендерсона-Хассельбаха: $\text{pH} = \text{pKa} + \lg([\text{HOx}]/[\text{H}_2\text{Ox}^+]) = 4,908 + \lg(0,094/0,003) \approx \mathbf{6,41}$.

Наконец, рассчитаем равновесную концентрацию ионов алюминия в растворе:

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{5 \cdot 10^{-33}}{[\text{Ox}^-]^3} = \mathbf{1,48 \cdot 10^{-21} \text{ М (pH = 7,00)}}$$
 или $\mathbf{1,21 \cdot 10^{-22} \text{ М (pH = 7,366)}}$ или $\mathbf{1,05 \cdot 10^{-19} \text{ М (pH = 6,41)}}$.

А еще можно посчитать константу равновесия следующего процесса:

$$\text{Al}^{3+} + 6\text{HOx} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{Ox})_3] + 3\text{H}_2\text{Ox}^+$$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}^+]^3}{[\text{HOx}]^6[\text{Al}^{3+}]} = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}^+]^3 [\text{Ox}^-]^3 [\text{H}^+]^3 [\text{OH}^-]^3}{[\text{HOx}]^6[\text{Al}^{3+}] [\text{Ox}^-]^3 [\text{H}^+]^3 [\text{OH}^-]^3} = \frac{K_a^3 K_b^3}{PPK_w^3} = \mathbf{3,6 \cdot 10^{17}}$$

Если в исходное выражение для константы подставить $[\text{H}_2\text{Ox}^+] = 0,003 \text{ М}$, $[\text{HOx}] = 0,094 \text{ М}$ (это соответствует полному протеканию данного процесса), то получится $[\text{Al}^{3+}] = \mathbf{1,09 \cdot 10^{-19} \text{ М}}$, при этом рассчитывать pH раствора вроде бы и не нужно. Этот расчёт, по сути, эквивалентен предыдущему (при учёте неполного протекания реакции ответы совпадут).

Можно рассчитать аналитическую концентрацию ионов алюминия с учетом образования им гидроксикомплексов. Информации о физико-химических константах β_i , характеризующих данные комплексы, в задаче нет, поэтому этот расчёт здесь приведён исключительно в образовательных целях. Из демонстрационного расчёта при pH = 6,41 находим, что аналитическая концентрация ионов алюминия хоть и выше на несколько порядков, всё равно крайне мала по сравнению с концентрацией других частиц в растворе.

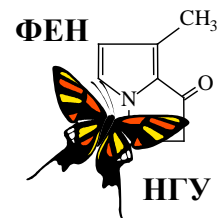
$$C(\text{Al}^{3+}) = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] =$$

$$= [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]\beta_1 + [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^2\beta_2 + [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3\beta_3 + [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4\beta_4 =$$

$$= [\text{Al}^{3+}](1 + 27 + 3311 + 16982 + 436) = 20757[\text{Al}^{3+}] = 20757 \cdot 1,05 \cdot 10^{-19} = 2,18 \cdot 10^{-15} \text{ М (при pH = 6,41)}.$$

Система оценивания:

1.	Структурные формулы А – Н, J – O – по 1,5 б.	14 · 1,5 = 21 б.
2.	Уравнение реакции – 1,5 б., из них 1 б. за верные продукты, 0,5 б. за верные коэффициенты	1,5 б.
3.	Структурная формула комплекса 8-оксихинолина с алюминием – 0,5 б., расчёт концентрации Al^{3+} в фильтрате – 3 б.	0,5 + 3 = 3,5 б.
	Всего:	26 баллов

**Задание 10-1.** (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов)

1. Основным отличием конструкции классической лампы накаливания от представленной на картинке является наличие внутренней колбы (такая конструкция называется «двойная колба»). Внутри неё помещают небольшие количества **A** или **B**. По описанию простых веществ можно установить, что **A** представляет собой бром (единственное простое вещество, являющееся жидкостью бурого цвета), **B**, в свою очередь – иод (устанавливается по характерному цвету паров простого вещества). Также, зная названия типов ламп, или рассчитав молярные массы **A** и **B** в п. 2, можно заполнить пропуск <...> – «галоген».

2. Зная давление 1 моль идеального газа при известных объёме и температуре, можно установить количества вещества газов в сосудах: $n(A)/1,94 \text{ кПа} = 1 \text{ моль}/3100 \text{ кПа} \rightarrow n(A) = 6,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$, аналогичным образом $n(B) = 3,94 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$; $M(A) = 160 \text{ г/моль}$, $M(B) = 254 \text{ г/моль}$.

Доказали расчётом, что **A** – бром **Br₂**, **B** – иод **I₂**. Уравнение реакции: $[1] \text{ I}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{IBr}$, так как давление не зависит от степени превращения реагентов. Из трёх молекул, которые находятся в парах, полярной является лишь **IBr**, следовательно можем сразу найти его мольную долю (обозначим за x): $x/(1-x) = 3 \rightarrow x = 0,75 = 75\%$. Общее давление в сосуде равно $p_0(\text{I}_2) + p_0(\text{Br}_2) = 3,16 \text{ кПа}$. Поскольку реакция проводится при постоянном объёме, давление прямо пропорционально количеству вещества, и по уравнению реакции можно найти давления остальных компонентов:

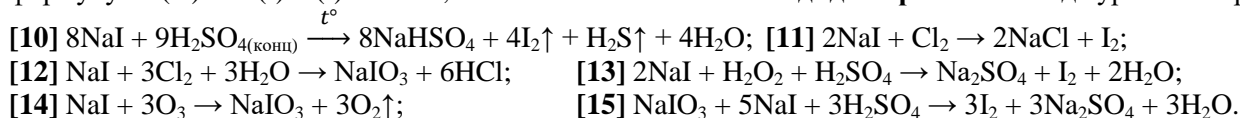
$$p(\text{IBr}) = \chi(\text{IBr}) \cdot p_{\text{общ}} = 0,75 \cdot 3,16 = \underline{2,37 \text{ кПа}};$$
$$p(\text{I}_2) = p_0(\text{I}_2) - p(\text{IBr})/2 = \underline{0,035 \text{ кПа}} \text{ и } p(\text{Br}_2) = p_0(\text{Br}_2) - p(\text{IBr})/2 = \underline{0,755 \text{ кПа}}.$$

Соответствующие мольные доли:

$$\chi(\text{I}_2) = p(\text{I}_2)/p_{\text{общ}} = \underline{1,1\%}, \chi(\text{Br}_2) = p(\text{Br}_2)/p_{\text{общ}} = \underline{23,9\%} \text{ и } \chi(\text{IBr}) = \underline{75,0\%}.$$

3. Уравнения реакций [2–9]: [2] $2\text{Al} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{AlBr}_3$; [3] $2\text{Fe} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{FeBr}_3$; [4, 5] $2\text{P} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{PBr}_3$, $2\text{P} + 5\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{PBr}_5$; [6] $\text{Br}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{KBr} + \text{KBrO} + \text{H}_2\text{O}$; [7] $3\text{Br}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{50^\circ\text{C}} 5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; [8] $8\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 \rightarrow 6\text{NH}_4\text{Br} + \text{N}_2\uparrow$; [9] $2\text{Cs}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{Br}_2 + 4\text{CsOH} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Cs}_2\text{CrO}_4 + 6\text{CsBr} + 8\text{H}_2\text{O}$.

4. Определим формулу соли **C**; наиболее вероятно, что тяжёлый элемент – это иод, что позволяет найти её формулу: $M(\text{C}) = M(\text{I})/\omega(\text{I}) = 127/0,8467 = 150 \text{ г/моль} \rightarrow \text{C} - \text{иодид натрия NaI}$. Тогда уравнения реакций:



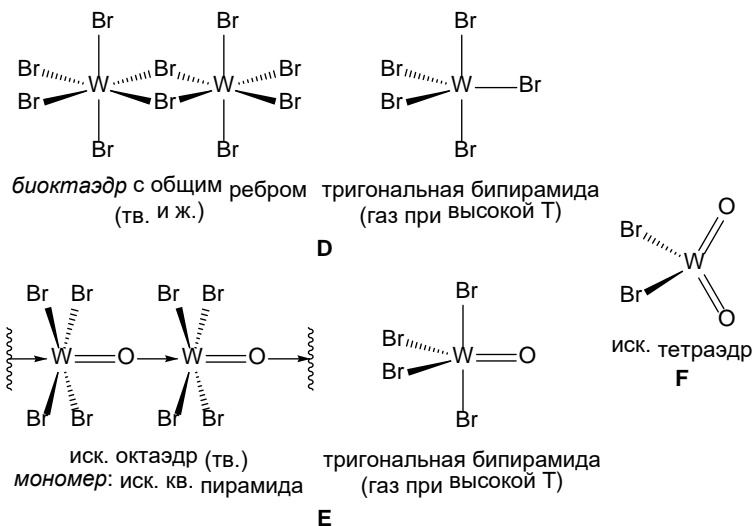
5. Всего в 72 млн ламп содержится $11 \text{ мг} \cdot 72 \cdot 10^6 = 7,92 \cdot 10^8 \text{ мг} = \underline{7,92 \cdot 10^5 \text{ г иода}}$. В 1 л буровой воды иода (как элемента!) содержится $C(\text{NaI}) \cdot M(\text{I}) \cdot 1 \text{ л} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 127 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = \underline{0,03175 \text{ г}}$. Теперь, поделив массу иода в лампах на массовую концентрацию (г/л), найдём искомый объём буровой воды: $m_{\text{лампы}}(\text{I}_2)/C_{\text{м}}(\text{I}) \approx 7,92 \cdot 10^5 \text{ г}/0,03175 \text{ г/л} \approx 25 \cdot 10^6 \text{ л} = \underline{25 \cdot 10^3 \text{ м}^3}$.

6. В галогенной лампе нить накаливания окружена иодом или бромом, которые реагируют с конденсировавшимся на стенках лампы вольфрамом, тем самым препятствуя его отложению на колбе. Поскольку этот процесс обратим, полученные соединения вольфрама вновь распадаются на атомы на нити накаливания или в её окрестности под действием высокой температуры. В результате вольфрам возвращается на нить накаливания, что в конечном счёте и продлевает срок службы лампы.

7. Формулы веществ можно установить по массовой доле вольфрама. Предположим, что для всех веществ в 1 формульной единице содержится по 1 атому вольфрама:

$$M(\text{D}) = M(\text{W})/\omega(\text{W}) = 184 \text{ г/моль}/0,3151 = 583,9 \approx 584 \text{ г/моль} = 184 + 5 \cdot 80 \rightarrow \text{D} - \text{WBr}_5;$$
$$M(\text{E}) = M(\text{W})/\omega(\text{W}) = 184 \text{ г/моль}/0,3538 = 520,1 \approx 520 \text{ г/моль} = 184 + 4 \cdot 80 + 16 \rightarrow \text{E} - \text{WOBr}_4;$$
$$M(\text{F}) = M(\text{W})/\omega(\text{W}) = 184 \text{ г/моль}/0,4894 = 376,0 \text{ г/моль} = 184 + 2 \cdot 80 + 2 \cdot 16 \rightarrow \text{F} - \text{WO}_2\text{Br}_2.$$

Пространственное строение этих молекул следующее (для **D** и **E** принимаются два возможных варианта):



Система оценивания:

1.	Указание на двойную колбу и «галоген» – по 0,5 б.	0,5+0,5 = 1 б.
2.	Расчёт молярных масс A и B – по 0,5 б., формулы A и B , уравнение реакции [1], расчёт трёх мольных долей – по 1 б.	2·0,5+2·1+1+3·1 = 7 б.
3.	Уравнения реакций [2–9] – по 1 б.	8·1 = 8 б.
4.	Подтверждённая формула соли C и уравнения реакций [10–15] – по 1 б.	1+6·1 = 7 б.
5.	Расчёт объёма буровой воды – 3 б.	3 б.
6.	Объяснение – 1 б.	1 б.
7.	Брутто-формулы D – F – по 1 б., пространственное строение и названия геометрических фигур D – F – по 1 б.	3·1+3·1+3·1 = 9 б.
	Всего:	36 баллов

Задание 10-2. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)

1. Газоразрядные лампы используются для наружного освещения улиц и внутреннего освещения помещений, в автомобильных фарах, подводных фонарях, а также в декоративном освещении. Цветовая температура характеризует цвет абсолютно черного тела, нагретого до этой температуры. В быту цветовая температура характеризует тон, цвет и «горячесть» источника света, например свет с температурой 3000 К будет тёплым, а с увеличением температуры будет более холодным. Цветовую температуру солнечного излучения можно рас-

считать по формуле Стефана-Больцмана: $T = \sqrt[4]{\frac{6,3 \cdot 10^7}{5,67 \cdot 10^{-8}}} = 5774 \text{ К}$. Отметим, что эта температура очень близка к реальной температуре поверхности Солнца, поэтому его можно с хорошей точностью считать абсолютно черным телом.

2. Образование бурого газа указывает на реакцию образования диоксида азота, исходя из чего простые вещества **A** и **B** представляют собой азот и кислород. Тогда **A** – N_2 , **B** – O_2 (по сравнению их относительных масс). Уравнения реакций : [1] $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$, [2] $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$; [3] $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Тогда **соль 1** – NaNO_2 и **соль 2** – NaNO_3 .

3. При пропускании разряда сначала образуется некоторое количество монооксида азота, который при охлаждении окисляется кислородом до диоксида. Рассчитаем молярную массу бурого газа для проверки этого предположения: $M = \Delta m(p\text{-ра})/n = \Delta m(p\text{-ра})/(V/V_m) = \Delta m(p\text{-ра})/(pV/RT) =$

$$= 3,14 \text{ г}/(100 \text{ кПа} \cdot 1,00 \text{ л}/(8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К})) = 77,81 \text{ г}/\text{моль}.$$

Это значительно отличается от ожидаемой молярной массы NO_2 (46 г/моль). Чем это объясняется? В интервале температур от -13 до $135 \text{ }^\circ\text{C}$ NO_2 сосуществует со своим димером ($2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$), что и объясняет отклонение средней молярной массы в большую сторону. Зная этот факт, можно рассчитать состав бурого газа: $46\chi(\text{NO}_2) + 92\chi(\text{N}_2\text{O}_4) = 77,81$; $\chi(\text{NO}_2) + \chi(\text{N}_2\text{O}_4) = 1 \rightarrow \chi(\text{NO}_2) = 31 \%$, $\chi(\text{N}_2\text{O}_4) = 69 \%$.

Найдём количество вещества щёлочи в 100 г 42,8 % раствора NaOH :

$$n(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/M(\text{NaOH}) = (\omega(\text{NaOH}) \cdot m(p\text{-ра}))/M(\text{NaOH}) = 0,428 \cdot 100 \text{ г}/40 \text{ г}/\text{моль} = 1,07 \text{ моль}.$$

С химической точки зрения реакция N_2O_4 с NaOH аналогична реакции [3]:



Таким образом, количество вещества NaOH , затрачиваемое на обе реакции: $n(\text{NaOH}) = 2n(\text{N}_2\text{O}_4) + n(\text{NO}_2) = 1,07 \text{ моль}$; также $n(\text{NO}_2)/n(\text{N}_2\text{O}_4) = \chi(\text{NO}_2)/\chi(\text{N}_2\text{O}_4) = 31/69$. Эти выражения образуют систему уравнений, которая решается следующим образом: $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 69n(\text{NO}_2)/31 \rightarrow 138n(\text{NO}_2)/31 + n(\text{NO}_2) = 1,07 \rightarrow$

$5,45n(\text{NO}_2) = 1,07 \rightarrow n(\text{NO}_2) = 0,196$ моль, тогда $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 69 \cdot 0,196$ моль/31 = 0,436 моль. Оба вещества находятся в газовой фазе, тогда её объём: $V = (n(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4)) \cdot V_m = (n(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4)) \cdot (RT/p) =$
 $= (0,196 \text{ моль} + 0,436 \text{ моль}) \cdot (8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К})/100 \text{ кПа} = \mathbf{15,7 \text{ л}}$.

Можно заметить также, что на 1 моль димера нужно 2 моль щелочи, на 2 моль мономера нужно также 2 моль щелочи, а весят 1 моль димера столько же, сколько и 2 моль мономера, то есть на 1,07 моль NaOH нужно $m(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4) = 1,07 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г/моль} = 49,22 \text{ г}$ смеси. А по условию 1 литр смеси весит 3,14 г, что по пропорции даёт те же 15,7 литров смеси газов

4. Хорошо растворимый в воде и образующийся из А (азота) газ X – это аммиак NH_3 . Тогда простое вещество С – водород H_2 . Уравнение реакции [4]: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

Рассчитаем массу аммиака, которая будет приходиться на раствор, содержащий 1000 г воды: $x/(1000+x) = 0,3 \rightarrow x = \mathbf{428,57 \text{ г аммиака}}$. Значит в 1 литре воды растворяется $428,57/17 = 25,21$ моль или $25,21 \cdot 8,314 \cdot 298/101,325 = 25,21 \cdot 24,45 = \mathbf{616,4 \text{ л аммиака}}$ можно растворить в 1 л воды при 25 °С и нормальном давлении аммиака.

5. При нагревании цианата аммония образуется мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, которую как раз получают взаимодействием аммиака X с углекислым газом при нагревании под давлением, D – CO_2 . Ядовитый газ, образующийся из него при нагревании с углём Y – CO. Угарный газ, который получается при пропускании углекислого газа над раскалённым углём, легко реагирует с оксидом иода(V) с образованием иода и с раствором хлорида палладия(II), при этом образуется мелкодисперсный осадок палладия. Уравнения реакций [5–9].

[5] $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; [6] $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (или NH_4HCO_3);

[7] $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$; [8] $5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{I}_2 + 5\text{CO}_2$; [9] $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd} \downarrow + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$.

6. При взаимодействии аммиака с углекислым газом промежуточным веществом M является карбамат аммония – $\text{NH}_2\text{COO}^-\text{NH}_4^+$.

При взаимодействии 1 мг угарного газа с пентаоксидом иода образуется:

$$n(\text{I}_2) = m(\text{CO})/M(\text{CO}) \cdot 1/5 = 1 \text{ мг}/28 \text{ г/моль} \cdot 1/5 = 0,007143 \text{ ммоль иода},$$

на его поглощение потребуется $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2n(\text{I}_2) = 0,01429$ ммоль тиосульфата натрия по уравнению реакции $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Такое количество вещества содержит $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01429 \text{ ммоль}/0,0500 \text{ М} = \mathbf{0,286 \text{ мл раствора}}$ тиосульфата натрия.

В 50,0 мг палладия содержится 0,4717 ммоль палладия, тогда масса угарного газа равна $m(\text{CO}) = n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) = n(\text{Pd}) \cdot M(\text{CO}) = 0,4717 \text{ ммоль} \cdot 28 \text{ г/моль} = 13,21 \text{ мг}$, что соответствует ПДК в $13,21/0,6605 = \mathbf{20 \text{ мг/м}^3 \text{ CO}}$.

7. Запишем уравнение реакции сгорания смеси в общем виде: $\text{G} + \text{H} + 4\text{NaOH} + x\text{O}_2 \rightarrow \text{I} + 2\text{H}_2\text{O}$. Пусть количества веществ G и H равны по 1 моль, тогда молярную массу I можно представить в виде $M(\text{I}) = M(\text{G}) + M(\text{H}) + 2M(\text{Na}_2\text{O}) + 32x$. Получаем уравнение на привес массы: $M(\text{I})/(M(\text{G}) + M(\text{H}) + 4M(\text{NaOH})) = 1,03461 \rightarrow 32x = 0,03461(M(\text{G}) + M(\text{H})) + 41,54$. Сумма молярных масс искомым веществ скорее всего является целым числом, как и коэффициент x перед O_2 в уравнении реакции. Отсюда простым перебором при $x = 2$ получаем $M(\text{G}) + M(\text{H}) = 649 \text{ г/моль}$. Желтый цвет пламени говорит о том, что скорее всего E – Na, тогда формулы искомым веществ представимы в виде G – $\text{Na}_n\text{Э}$, H – $\text{Na}_m\text{Э}$, где Э – элемент, образующий простое вещество F, а n и m это индексы в соответствующих формулах, которые пока могут принимать как целые, так и дробные значения (например, если G – $\text{Na}_3\text{Э}$, то $n = 1/3$). Запишем уравнение: $M(\text{G}) + M(\text{H}) = 46 + (n + m)M(\text{Э}) = 649 \rightarrow M(\text{Э}) = M(\text{F}) = 603/(n + m)$. Заметим, что почти наверняка сумма $n + m \geq 3$, так как при меньших значениях суммы молярная масса F получается слишком большой. Как раз при $n + m = 3$ получаем $M(\text{F}) = 201 \text{ г/моль}$ и F – Hg. Суммарно 1 моль G и 1 моль H содержат 3 моль атомов ртути и два моль атомов натрия, тогда I – Na_2HgO_2 . Также засчитывается как правильная и формула I – $\text{Na}_6\text{Hg}_3\text{O}_6$. Единственный вариант формул искомым веществ это G – NaHg, H – NaHg₂. Наличия люминофора требуют ртутные лампы, поскольку значительная часть фотонов, излучаемых атомами Hg в тлеющем разряде, относятся к жёсткому УФ-излучению, и для конвертации этих фотонов в фотоны с длинами волн видимого света внутреннюю сторону лампы покрывают слоем люминофора.

Система оценивания:

1.	Две области применения, цветовая температура – по 0,5 б., расчёт – 1 б.	$2 \cdot 0,5 + 0,5 + 1 = \mathbf{2,5 \text{ б.}}$
2.	Формулы веществ А, В, солей 1 и 2 – по 1 б., уравнения реакций [1–3] – по 1 б.	$4 \cdot 1 + 3 \cdot 1 = \mathbf{7 \text{ б.}}$
3.	Молярная масса бурого газа – 1 б., формулы веществ в составе газа – по 1 б., мольные доли – по 2 б., объём бурого газа – 3 б. (из них за количество NaOH – 1 б., решение системы уравнений – 2 б.; или за наличие любого другого правильного решения – полный балл)	$1 + 2 \cdot 1 + 2 \cdot 2 + 3 = \mathbf{10 \text{ б.}}$
4.	Формулы веществ С, X, уравнение реакции [4] – по 1 б., объём X растворимого в 1 л воды – 2 б. (из них за расчёт массы аммиака – 1 б., расчёт объёма – 1 б.)	$2 \cdot 1 + 1 + 2 = \mathbf{5 \text{ б.}}$
5.	Формулы веществ D, Y, уравнения реакций [5–9] – по 1 б.	$2 \cdot 1 + 5 \cdot 1 = \mathbf{7 \text{ б.}}$

6.	Формула вещества М – 1 б., удельный объём раствора тиосульфата натрия – 3 б. (из них за расчёт $n(I_2)$, $n(Na_2S_2O_3)$, $V(Na_2S_2O_3)$ – по 1 б.), ПДК угарного газа – 2 б. (из них за расчёт $m(CO)$ и ПДК – по 1 б.)	$1+3+2 = 6$ б.
7.	Формулы веществ Е – Г – по 2 б., указание на ртутные лампы – 0,5 б.	$5 \cdot 2 + 0,5 = 10,5$ б.
Всего:		48 баллов

Задание 10-3. (автор А.С. Чубаров)

1. $Na[Al(OH)_4]$ – тетрагидроксоалюминат натрия. **1** – внутренняя сфера; **2** – внешняя сфера; **3** – центральный атом (металл комплексообразователь); **4** – лиганд; **5** – координационное число.

Уравнения реакций [1]-[9]: [1] $AlCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + Al(OH)_3$; [2] $Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$;

[3] $4NaOH_{(изб.)} + AlCl_3 = Na[Al(OH)_4] + 3NaCl$; при таком порядке добавления гидроксид-ион изначально находится в избытке; по этой причине гидроксид алюминия не успеваает сформировать осадок (сразу же растворяется) – ответ на вопрос из текста задания; [4] $Na[Al(OH)_4] + 4HCl_{(изб.)} = NaCl + AlCl_3 + 4H_2O$;

[5] $Na[Al(OH)_4] + CO_{2(изб.)} = NaHCO_3 + Al(OH)_3$; [6] $Na[Al(OH)_4] + NH_4Cl_{(изб.)} = NaCl + NH_3 + H_2O + Al(OH)_3$;

[7] $Na[Al(OH)_4] \xrightarrow{t, ^\circ C} NaAlO_2 + 2H_2O$; [8] $FeCl_3 + 6KSCN = K_3[Fe(SCN)_6] + 3KCl$, возможны $K_2[Fe(H_2O)(SCN)_5]$, $K[Fe(H_2O)_2(SCN)_4]$, $[Fe(H_2O)_3(SCN)_3]$; $Fe(SCN)_3$ не подходит, так как не является комплексной солью;

[9] $FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6] + 3KCl$ (возможен вариант $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$);

2. Уравнения реакций [10]-[13]: [10] $2Cu + 8HCl_{конц., изб.} + O_2 = 2H_2[CuCl_4] + 2H_2O$; [11] $I_2 + KI = K[I_3]$;

[12] $AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$; [13] $2MnSO_4 + H_2O_2 + 12KCN = 2K_3[Mn(CN)_6] + 2K_2SO_4 + 2KOH$;

3. Хлорид **А** имеет формулу XCl_n , причем $W_X = 45,38\%$, тогда $M_X/(M_X + 35,5n) = 0,4538$, $M_X = 29,49n$. При $n=2$ $M_X = 59$, металл **X** = Co или Ni. По нечетному числу протонов в ядре и цветовой гамме подходит кобальт (оттенки розового для соединений). Синий $CoCl_2$ (хлорид кобальта(II)) поглощает воду из влажного воздуха, образуя кристаллогидрат $CoCl_2 \cdot nH_2O$. Зная, что $W(Co) = 24,8\%$, составим уравнение $59/(59+71+18n) = 0,248$, откуда получим $n = 6$ и состав **В** $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – гексагидрат хлорида кобальта(II) или $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ – хлорид гексааквакобальта(II).

При взаимодействии $CoCl_2$ с газообразным аммиаком образуются аммиачные комплексы $CoCl_2 \cdot nNH_3$. С учетом $W(Cl) = 30,6\%$ составим уравнение $71/(59+71+17n) = 0,306$, откуда получим $n = 6$ и состав **С** $CoCl_2 \cdot 6NH_3$ или $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ – хлорид гексаамминкобальта(II).

Получение вещества **Д** осуществляется в водном растворе в присутствии кислорода, что наводит на мысль о возможном окислении кобальта до степени окисления +3. В связи с этим в состав комплекса для нейтрализации заряда должно входить три хлорид-иона. С учетом $W(Cl) = 42,5\%$, получим, что **Д** – $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ или $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ – хлорид хлоропентаамминкобальта(III). Один хлорид-ион войдет во внутреннюю сферу для сохранения КЧ 6.

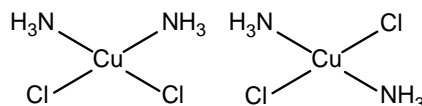
Соединение **В** ($[Co(H_2O)_6]Cl_2$ или $CoCl_2 \cdot 6H_2O$) относится к кристаллогидратам или аквакомплексам. В нем молекулы воды связаны с катионом Co^{3+} ковалентными связями, образующимися по донорно-акцепторному механизму (донор – атом кислорода, акцептор – катион металла).

Уравнения реакций [14]-[17]: [14] $CoCl_2 + 6H_2O = CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ($[Co(H_2O)_6]Cl_2$);

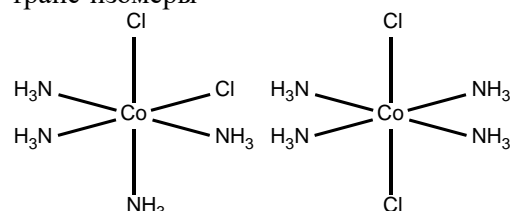
[15] $CoCl_2 + 6NH_{3(газ)} = [Co(NH_3)_6]Cl_2$; [16] $[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl + [Co(NH_3)_6](NO_3)_2$;

[17] $4CoCl_2 + 16NH_3 + O_2 + 4NH_4Cl = 4[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2H_2O$.

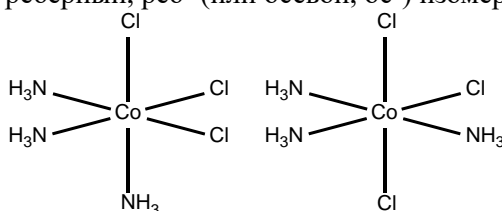
4. Пространственное строение цис- и транс-изомеров $[Cu(NH_3)_2Cl_2]$ (геометрия – квадрат):



5. Вещество **Е**: $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, геометрия октаэдр – хлорид дихлоротетраамминкобальта(III), цис- и транс-изомеры



Вещество **Г**: $[Co(NH_3)_3Cl_3]$, геометрия октаэдр – трихлоротриамминкобальт, граневой, гран- и реберный, реб- (или осевой, ос-) изомеры



Система оценивания:

1. Название $Na[Al(OH)_4]$ и частей комплекса 1-5 по 0,5 б., избыток гидроксид-иона 1 б.	$0,5 \cdot 6 + 1 = 4$ б.
1-3. Уравнения реакций [1]-[17] по 1 б.	$1 \cdot 17 = 17$ б.
3. Формулы веществ X, A-D по 1 б., названия A-D, тип B, донорно-акцепторный механизм по 1 б.	$1 \cdot 5 + 1 \cdot 6 = 11$ б.
4. Строение изомеров $[Cu(NH_3)_2Cl_2]$ по 1 б.	$1 \cdot 2 = 2$ б.
5. Координационные формулы и названия E и F по 1 б., пространственные изомеры для E и F по 1 б.	$1 \cdot 4 + 1 \cdot 4 = 8$ б.
Всего:	42 балла

Задание 10-4. (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов)

1. Размерность постоянной Планка можно определить из уравнения: $h = \lambda E/c \rightarrow [h] = [\lambda E/c] = \text{м} \cdot \text{Дж}/(\text{м}/\text{с}) = \text{Дж} \cdot \text{с}$. Границы диапазона длин волн видимого света составляют примерно 350-750 нм (допустима нижняя граница 350-400 нм, верхняя – 725-775 нм).

2. Пересчитаем мольные энергии связей в расчёте на одну молекулу: $E_{св} = E_{св.мольн.}/N_A$. Тогда энергии связей в одиночных молекулах:

$$\begin{aligned} \text{при } N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}: E_{св}(\text{Cl-Cl}) &= 3,97 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}, E_{св}(\text{Br-Br}) = 3,16 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; \\ \text{при } N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}: E_{св}(\text{Cl-Cl}) &= 3,970 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}, E_{св}(\text{Br-Br}) = 3,156 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}. \end{aligned}$$

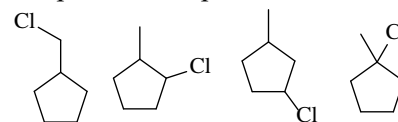
Рассчитаем теперь длину волны фотона, которой достаточно для разрыва связей с данными энергиями: $E_{св} = hc/\lambda \rightarrow \lambda = hc/E_{св}$. Тогда ($hc = 1,989 \cdot 10^{-25}$ Дж·м):

$$\lambda(\text{Cl-Cl}) = (1,989 \cdot 10^{-25} \text{ Дж} \cdot \text{м}) / (3,97 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}) = \mathbf{501 \text{ нм}}, \lambda(\text{Br-Br}) = (1,989 \cdot 10^{-25} \text{ Дж} \cdot \text{м}) / (3,16 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}) = \mathbf{629 \text{ нм}};$$

если использовать результаты расчёта $E_{св}$ с $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹: $\lambda(\text{Cl-Cl}) = \mathbf{501 \text{ нм}}, \lambda(\text{Br-Br}) = \mathbf{630 \text{ нм}}$.

3. При хлорировании метана образуются следующие продукты: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 и хлороводород HCl . Хорошо известно, что хлороводород является газом (соляной кислотой правильно называть лишь его водный раствор), следовательно (исходя из молекулярной массы продуктов), вторым газообразным соединением является хлорметан. Уравнение реакции: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$.

4. Структурные формулы продуктов монохлорирования изображены справа. Рассмотрим вначале в общем виде решение задачи о нахождении соотношения констант скоростей:



$$r_i = dc(P_i)/dt \rightarrow r_1 : r_2 : r_3 = dc(P_1)/dt : dc(P_2)/dt : dc(P_3)/dt = c(P_1) : c(P_2) : c(P_3) = n(P_1) : n(P_2) : n(P_3) = \chi(P_1) : \chi(P_2) : \chi(P_3).$$

Также $r_1 : r_2 : r_3 = k_1 \cdot c_{анк} \cdot N_1 : k_2 \cdot c_{анк} \cdot N_2 : k_3 \cdot c_{анк} \cdot N_3 = k_1 \cdot N_1 : k_2 \cdot N_2 : k_3 \cdot N_3$. Тогда имеем:

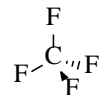
$$\chi(P_1) : \chi(P_2) : \chi(P_3) = k_1 \cdot N_1 : k_2 \cdot N_2 : k_3 \cdot N_3 \rightarrow k_1 : k_2 : k_3 = \chi(P_1)/N_1 : \chi(P_2)/N_2 : \chi(P_3)/N_3.$$

Для решения нашей задачи осталось понять, какие доли соответствуют каким продуктам. Исходя из того, что два продукта находятся в эквимольном соотношении, $k_1 \cdot N_1 = k_m \cdot N_m$; это выполнимо для $k_1 = k_m = k_2$, тогда $N_1 = N_m = 4$. Тогда меньше всего продукта замещения у первичного атома углерода, оставшееся значение соответствует продукту замещения у третичного атома углерода. Тогда:

$$3 : 15,2 : 15,2 : 5 = 3k_1 : 4k_2 : 4k_2 : k_3 \rightarrow k_1 : k_2 : k_3 = \mathbf{1 : 3,8 : 5}.$$

5. Бромирование протекает избирательнее, чем хлорирование: в то время как для хлорирования $k_1 < k_2 < k_3$, для реакции бромирования $k_1 \ll k_2 \ll k_3$ (константы скорости отличаются друг от друга на порядок-два). Обозначим продукт первичного замещения как **1**, третичного – как **3**, продукты вторичного – как **2** и **2'**. Тогда получим ряд $\mathbf{3 > 2 \approx 2' > 1}$.

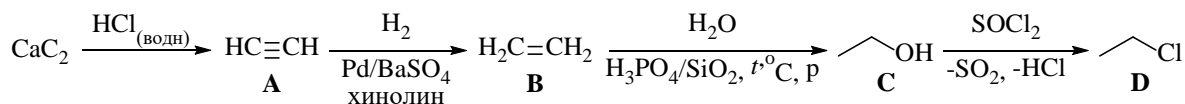
6. а) да, б) нет. Для реакции а) основным продуктом будет тетрафторметан CF_4 , его структурная формула приведена справа. Помимо него в незначительных количествах образуются продукты не-



полного фторирования и деструкции 2-метилбутана.

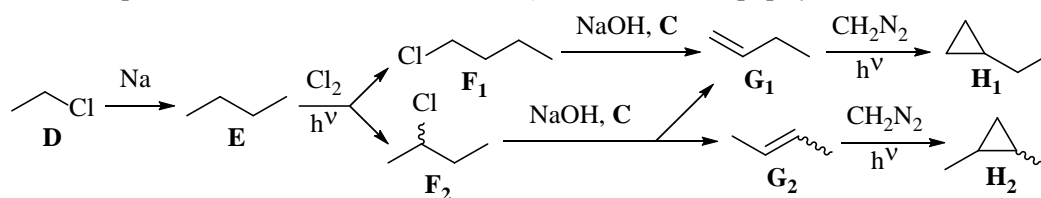
7. Химически инертный газ **Y** – это N_2 , по материальному балансу реакционноспособная частица **X** – карбен CH_2 . Уравнение реакции распада: $\text{CH}_2\text{N}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2 + \text{N}_2$.

Первой стадией на представленной схеме является кислотный гидролиз карбида кальция, в его результате образуется ацетилен (**A**). При его восстановлении водородом на палладиевом катализаторе, нанесённом на сульфат бария и отравленном хинолином, образуется этилен (**B**). Отсутствие дальнейшего гидрирования этилена частично можно объяснить тем, что наличие каталитических ядов в системе (в данном случае это могут быть хинолин, Pb^{2+} или различные формы серы) ведёт к тому, что этилен хуже адсорбируется на поверхности катализатора. Также отравление препятствует транспорту атомов водорода, растворённого в палладии к поверхности. Поскольку ацетилен восстанавливается адсорбированным водородом, а этилен – растворённым, в данных условиях этилен не может быть каталитически восстановлен водородом. Затем происходит кислотная гидратация этилена, приводящая к этанолу (**C**). Затем действием тионилхлорида на этанол получают хлорэтан (**D**), о чём можно догадаться по материальному балансу, указывающему на побочные продукты реакции.

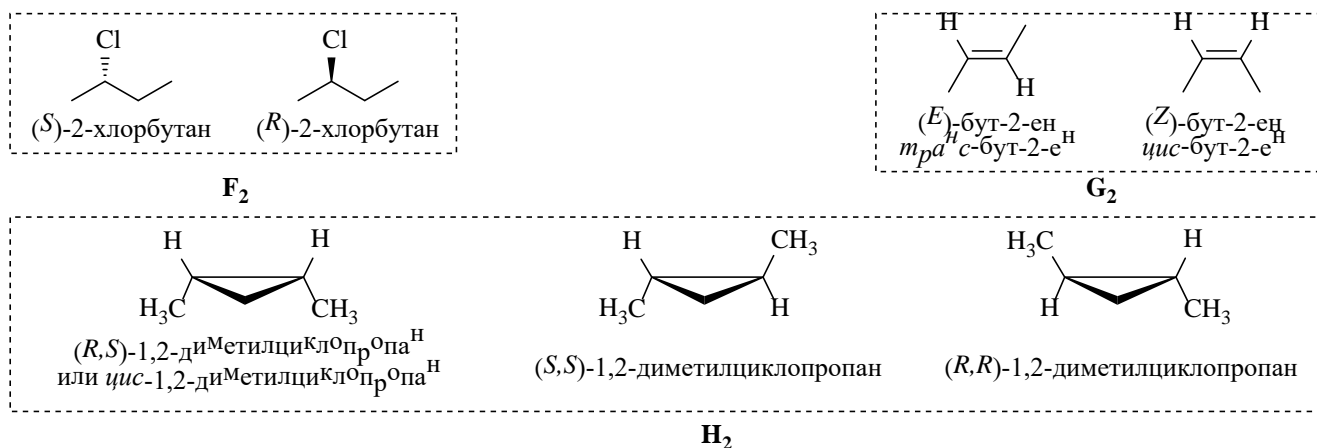


Хлорэтан затем вводят в реакцию Вюрца, в результате чего можно получить бутан (E). Его хлорирование на свету приводит к образованию двух продуктов: 1-хлорбутана и 2-хлорбутана. Обработка их спиртовым раствором щёлочи приводит к элиминированию HCl и образованию алкенов. Так как из F₁ образуется только G₁, а из F₂ – и G₂ (основной), и G₁ (побочный), зная правило Зайцева, можно сделать вывод о том, что F₁ – 1-хлорбутан и G₁ – бутен-1, а F₂ – 2-хлорбутан и G₂ – бутен-2 (F₂ и G₂ могут существовать в виде пространственных изомеров). Введение G₁ и G₂ в реакцию с диазометаном приводит к образованию соответствующих замещённых циклопропанов H₁ (этилциклопропан) и H₂ (1,2-диметилциклопропан). Следует отметить, что H₂ также может существовать в виде пространственных изомеров (геометрических и оптических).

Структурные формулы веществ F₂ – H₂ оцениваются полным баллом без указания стереохимии. Если явно указано, что при образовании F₂ образуется лишь один из оптических изомеров, то 0 б. за структуру (но полный балл за указание на существование пространственных изомеров). При образовании G₂ соотношение (E)- и (Z)-изомеров в смеси продуктов зависит от температуры проведения реакции (как правило, преимущественно образуется (E)-изомер из-за его большей термодинамической устойчивости); указание структурной формулы любого изомера оценивается полным баллом (аналогично для формулы H₂).

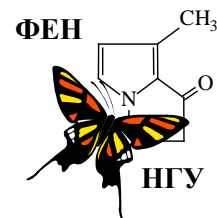


Для справки на рисунке ниже приведены структурные формулы пространственных изомеров F₂ – H₂.



Система оценивания:

1.	Нахождение размерности h – 1 б., верхняя и нижняя границы – по 0,5 б.	1+2·0,5 = 2 б.
2.	Расчёт длин волн – по 1 б.	2·1 = 2 б.
3.	Формулы продуктов реакции хлора с метаном – по 0,5 б., верное указание на CH ₃ Cl и HCl – по 0,5 б., уравнение реакции – 0,5 б.	5·0,5+2·0,5+0,5 = 4 б.
4.	Структурные формулы монохлорпроизводных – по 1 б. (за каждую неправильную структуру –1 б., но не менее 0 б. за вопрос), связь констант k_i с $\chi(P_i)/N_i$ – 2 б., расчёт соотношения – 2 б.	4·1+2+2 = 8 б.
5.	Указание верного ряда	2 б.
6.	Ответы для а) (да + структурная формула – 1 б.) и б) (нет) – по 0,5 балла	2·0,5+1 = 2 б.
7.	Формулы X и Y – по 0,5 б., структурные формулы A – E, F ₁ – H ₁ и F ₂ – H ₂ – по 1 б., пространственная изомерия для F ₂ и G ₂ – по 0,5 б.	2·0,5+11·1+2·0,5 = 13 б.
	Всего:	33 балла

**Задание 9-1. (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов)**

1. Основным отличием конструкции классической лампы накаливания от представленной на картинке является наличие внутренней колбы (такая конструкция называется «двойная колба»). Внутри неё помещают небольшие количества **A** или **B**. По описанию простых веществ можно установить, что **A** представляет собой бром (единственное простое вещество, являющееся жидкостью бурого цвета), **B**, в свою очередь – иод (устанавливается по характерному цвету паров простого вещества). Также, зная названия типов ламп, или рассчитав порядковые номера элементов, образующих **A** и **B**, в п. 2, можно заполнить пропуск <...> – «галоген».

2. Порядковый номер элемента в составе **A** представим как $\overline{xy} = 10x + y$, тогда порядковый номер элемента в составе **B** – $\overline{yx} = 10y + x$. Зная, что $\overline{xy} + \overline{yx} = 10(x + y) + (x + y) = 88$, можно получить достаточно простое условие $x + y = 8$. Поскольку x и y – это цифры, то $x, y > 0$, следовательно необходимо проверить лишь три пары элементов с порядковыми номерами (17;71), (26;62) и (35;53) – этому соответствуют пары элементов (Cl;Lu), (Fe;Sm) и (Br;I). Исходя из описания внешнего вида и агрегатных состояний веществ **A** и **B** при н. у. можно установить, что искомая пара элементов – (Br;I), вещества **A** – бром Br_2 и **B** – иод I_2 .

Уравнение реакции [1]: $\text{I}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{IBr}$, степени окисления $\text{I}^+ \text{Br}^-$.

3. Уравнения реакций [2–9]: [2] $2\text{Al} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{AlBr}_3$; [3] $2\text{Fe} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{FeBr}_3$; [4, 5] $2\text{P} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{PBr}_3$, $2\text{P} + 5\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{PBr}_5$; [6] $\text{Br}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{KBr} + \text{KBrO} + \text{H}_2\text{O}$; [7] $3\text{Br}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{50^\circ\text{C}} 5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; [8] $8\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 \rightarrow 6\text{NH}_4\text{Br} + \text{N}_2\uparrow$; [9] $2\text{Cs}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{Br}_2 + 4\text{CsOH} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Cs}_2\text{CrO}_4 + 6\text{CsBr} + 8\text{H}_2\text{O}$.

4. Иод был впервые открыт в 1811 году фабрикантом мыла и селитры Бернаром Куртуа. Определим формулу соли **C**; наиболее вероятно, что тяжёлый элемент – это иод (т.к. из неё получают простое вещество **B**), что позволяет найти её формулу: $M(\text{C}) = M(\text{I})/\omega(\text{I}) = 127/0,8467 = 150$ г/моль \rightarrow **C** – **иодид натрия NaI**. Тогда уравнения реакций: [10] $2\text{NaI} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{I}_2$; [11] $\text{NaI} + 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaIO}_3 + 6\text{HCl}$.

Установить состав продукта реакции [11] можно по массовой доле: $M_9 = \frac{n \cdot M_r(\text{O})}{\omega(\text{O})} = \frac{16n \text{ г/моль}}{0,2424} = 66$ г/моль. Для того, чтобы в молярную массу продукта уложилась масса хотя бы одного эквивалента иода должно выполняться условие $n \geq 3$; при $n = 3$ имеем $M_9 = 198$ г/моль = $3 \cdot 16 + 127 + 23 \rightarrow$ формула продукта **NaIO₃**.

5. Всего в 72 млн ламп содержится $11 \text{ мг} \cdot 72 \cdot 10^6 = 7,92 \cdot 10^8$ мг = **$7,92 \cdot 10^5$ г иода**. В 1 л буровой воды иода (как элемента!) содержится $C(\text{NaI}) \cdot M(\text{I}) \cdot 1 \text{ л} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 127 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = \mathbf{0,03175 \text{ г}}$. Теперь, поделив массу иода в лампах на массовую концентрацию (г/л), найдём искомый объём буровой воды: $m_{\text{лампы}}(\text{I}_2)/C_m(\text{I}) \approx 25 \cdot 10^6 \text{ л} = \mathbf{25 \cdot 10^3 \text{ м}^3}$.

6. В галогенной лампе нить накаливания окружена иодом или бромом, которые реагируют с конденсировавшимся на стенках лампы вольфрамом, тем самым препятствуя его отложению на колбе. Причём этот процесс обратим, и полученные соединения вольфрама вновь распадаются на атомы на нити накаливания под действием высокой температуры. В результате вольфрам возвращается на нить накаливания, что в конечном счёте и продлевает срок службы лампы.

Формула вещества **D** – **WBr₅**, что подтверждается расчётом по массовой доле: $M(\text{D}) = M(\text{W})/\omega(\text{W}) = 184/0,3151 = 584$ г/моль = $184 + 5 \cdot 80$.

7. Установим формулы веществ **E** и **F**: $M(\text{E}) = M(\text{C})/\omega(\text{C}) = 12/0,1263 = 95$ г/моль = $12 + 80 + 3$; $M(\text{F}) = M(\text{C})/\omega(\text{C}) = 12/0,0690 = 174$ г/моль = $12 + 2 \cdot 80 + 2$. Различия в 3 и 2 г/моль объясняются наличием атомов водорода (можно установить, т.к. известна информация о получении **E** и **F** из метана), тогда **E** – **бромметан CH₃Br** и **F** – **дибромметан CH₂Br₂**.

Всего в 72 млн лампах содержится $n(\text{Br}) = (7 \text{ мг} \cdot 72 \cdot 10^6)/(80 \text{ г/моль}) = \mathbf{6,3 \cdot 10^3}$ моль атомов брома. Так как в лампе CH_3Br и CH_2Br_2 находятся в мольном соотношении 1 : 4, можно найти минимальное количество метана, из которого можно произвести достаточное количество такой смеси: $5\text{CH}_4 + 9\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + 4\text{CH}_2\text{Br}_2 + 9\text{HBr} \rightarrow n(\text{CH}_4) = 5n(\text{CH}_3\text{Br}) = 5 \cdot (1/9)n(\text{Br}) = 5/9 \cdot 6,3 \cdot 10^3 \text{ моль} = \mathbf{3,5 \cdot 10^3}$ моль метана. Тогда объём попутного нефтяного газа равен: $V(\text{п.г.}) = n(\text{п.г.}) \cdot V_M = n(\text{CH}_4)/\chi(\text{CH}_4) \cdot V_M = 3,5 \cdot 10^3 \text{ моль}/0,64 \cdot 22,4 \text{ л/моль} = \mathbf{1,225 \cdot 10^5 \text{ л}} = \mathbf{122,5 \text{ м}^3}$. Учитывая, что в России утилизируют путём сжигания десятки миллиардов кубометров попутного нефтяного газа в год, такое количество является ничтожным (*а представьте, сколько всего можно было бы произвести, если бы его не сжигали?*).

Система оценивания:

1.	Указание на двойную колбу и «галоген» – по 1 б.	1+1 = 2 б.
2.	Пара элементов – 1 б., формулы A и B – по 1 б., уравнение реакции [1] – 1 б.,	1+2·1+1+2·0,5 = 6 б.

	степени окисления – по 0,5 б.	
3.	Уравнения реакций [2–9] – по 1 б.	8·1 = 8 б.
4.	Подтверждённая формула соли С и уравнения реакций [10, 11] – по 1 б.	1+2·1 = 3 б.
5.	Расчёт объёма буровой воды – 4 б.	4 б.
6.	Объяснение и формула D – по 1 б.	1+1 = 2 б.
7.	Формулы E и F – по 1 б., расчёт объёма ПНГ – 4 б.	2·1+4 = 6 б.
	Всего:	31 балл

Задание 9-2. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)

1. Газоразрядные лампы используются для наружного освещения улиц и внутреннего освещения помещений, в автомобильных фарах, подводных фонарях, а также в декоративном освещении. Цветовая температура характеризует цвет абсолютно черного тела, нагретого до этой температуры. В быту цветовая температура характеризует тон, цвет и «горячесть» источника света, например свет с температурой 3000 К будет тёплым, а с увеличением температуры будет более холодным. Цветовую температуру солнечного излучения можно рассчитать по формуле Стефана-Больцмана: $T = \sqrt[4]{\frac{6,3 \cdot 10^7}{5,67 \cdot 10^{-8}}} = 5774 \text{ К}$. Отметим, что эта температура очень близка к реальной температуре поверхности Солнца, поэтому его можно с хорошей точностью считать абсолютно черным телом.

2. Определим газ A_3 : $M(A_3) = M(N)/\omega(N) = 14 \text{ г/моль}/0,8235 = 17 \text{ г/моль} = 14 + 3 \cdot 1$; A_3 – **аммиак NH_3** . Так как он образован взаимодействием простых веществ А и С, то они представляют собой азот N_2 и водород H_2 . Если С – это азот, то молярная масса бурого газа окажется равна 644 г/моль; если С – это водород, то молярная масса бурого газа окажется равна 46 г/моль. Реалистичен только второй вариант, значит, А – N_2 азот и С – H_2 водород. Наконец, определим вещество В: $M(B) = m(B) \cdot N_A = 5,32 \cdot 10^{-23} \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 32,0 \text{ г/моль}$; значит, В – **кислород O_2** . При пропускании разряда через смесь азота и кислорода образуется оксид азота(II) NO – A_1 . При температуре ниже 500 °С оксид азота(II) взаимодействует с кислородом с образованием бурого газа – оксида азота(IV) NO_2 – A_2 .

Уравнения реакций [1–4]: [1] $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, [2] $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$; [3] $4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$; [4] $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

Рассчитаем массу аммиака, которая будет приходиться на раствор, содержащий 1000 г воды: $x/(1000+x) = 0,428 \rightarrow x = 748,25 \text{ г аммиака}$. Значит в 1 литре воды растворится $748,25/17 = 44,01$ моль или $44,01 \cdot 22,4 = 985,8 \text{ л аммиака}$ можно растворить в 1 л воды при 0 °С и нормальном давлении аммиака.

Рассчитаем концентрацию азотной кислоты: $\omega(HNO_3) = m(HNO_3)/[m(NO_2)+m(O_2)+m(H_2O)] = n(NO_2) \cdot M(HNO_3)/[m(NO_2)+m(O_2)+m(H_2O)] = m(NO_2)/M(NO_2) \cdot M(HNO_3)/[m(NO_2)+n(NO_2) \cdot M(O_2)/4+m(H_2O)] = 26,087 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль}/[1200 \text{ г} + 208,70 \text{ г} + 1000 \text{ г}] = 68,21\%$.

При полной нейтрализации азотной кислоты происходит реакция [5]: $HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$. Так как в ходе этой реакции образуется вода, рассчитаем её общую массу в растворе после проведения реакции:

Часть воды прореагировала в реакции [3], её там осталось не 1000 г, а $m(H_2O) = 1000 - 0,5 \cdot 26,087 \cdot 18 = 765,2 \text{ г}$.

Итого масса воды в растворе: $m(H_2O) = m_0(H_2O) + \Delta m(H_2O) = 765,2 + 26,087 \cdot 18 = 1234,8 \text{ г}$. В таком количестве воды можно растворить $1234,8 \text{ г} \cdot 91,6 \text{ г}/100 \text{ г} = 1131,1 \text{ г}$ нитрата натрия. Масса образующегося в реакции [5] нитрата натрия равна $n(HNO_3) \cdot M(NaNO_3) = 26,087 \text{ моль} \cdot 85 \text{ г/моль} = 2217,4 \text{ г}$. Так как $2217,4 \text{ г} > 1131,1 \text{ г}$, нитрат натрия выпадет в осадок.

3. Белый осадок является солью кальция, следовательно, газ D – кислотный оксид. Установим молярную массу осадка: $M(\text{осадка}) = m(\text{осадка})/n(\text{осадка}) = x \cdot m(\text{осадка})/n(D) = x \cdot m(\text{осадка})/(V(D)/V_M) = 99,9x \approx 100x \text{ г/моль}$. При $x = 1$ на анион приходится 60 г/моль, что соответствует карбонат-иону CO_3^{2-} . Действительно, карбонат кальция $CaCO_3$ – D_1 нерастворим в воде; тогда газ D – **углекислый газ CO_2** . Карбонат кальция растворяется при пропускании избытка углекислого газа с образованием гидрокарбоната кальция $Ca(HCO_3)_2$ – D_2 . На углекислый газ также указывает описание реакции [8], где говорится об образовании ядовитого угарного газа CO – D_3 при реакции D с углём.

Уравнения реакций [6–10]:

[6] $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$; [7] $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$; [8] $CO_2 + C \rightarrow 2CO$;

[9] $5CO + I_2O_5 \rightarrow I_2 + 5CO_2$; [10] $PdCl_2 + CO + H_2O \rightarrow Pd \downarrow + CO_2 + 2HCl$.

В 50,0 мг палладия содержится 0,4717 ммоль палладия, тогда масса угарного газа равна $m(CO) = n(CO) \cdot M(CO) = n(Pd) \cdot M(CO) = 0,4717 \text{ ммоль} \cdot 28 \text{ г/моль} = 13,21 \text{ мг}$, что соответствует ПДК в $13,21/0,6605 = 20 \text{ мг/м}^3$ угарного газа.

4. Формулы веществ D_4 – D_6 : D_4 – $CO(NH_2)_2$ мочевины, D_5 – $(NH_4)_2CO_3$, D_6 – HCN . Уравнения реакций [11–14]: [11] $2NH_3 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO(NH_2)_2$; [12] $2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$ (или NH_4HCO_3);

[13] $CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{Ni, t^\circ} CH_4 + 2H_2O$; [14] $2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{Pt, t^\circ} 2HCN + 6H_2O$.

При проведении реакции [14] поддержание высокой температуры осуществляется благодаря побочному процессу горения смеси метана с кислородом *in situ*.

5. Запишем уравнение реакции сгорания смеси в общем виде: $G + H + 4NaOH + xO_2 \rightarrow I + 2H_2O$.

Пусть количества веществ **G** и **H** равны по 1 моль, тогда молярную массу **I** можно представить в виде $M(I) = M(G) + M(H) + 2M(Na_2O) + 32x$. Получаем уравнение на привес массы: $M(I)/(M(G) + M(H) + 4M(NaOH)) = 1,03461 \rightarrow 32x = 0,03461(M(G) + M(H)) + 41,54$. Сумма молярных масс искомым веществ скорее всего является целым числом, как и коэффициент x перед O_2 в уравнении реакции. Отсюда простым перебором при $x = 2$ получаем $M(G) + M(H) = 649$ г/моль. Желтый цвет пламени говорит о том, что скорее всего **E** – **Na**, тогда формулы искомым веществ представимы в виде **G** – $Na\mathcal{E}_n$, **H** – $Na\mathcal{E}_m$, где \mathcal{E} – элемент, образующий простое вещество **F**, а n и m это индексы в соответствующих формулах, которые пока могут принимать как целые, так и дробные значения (например, если **G** – $Na_3\mathcal{E}$, то $n = 1/3$). Запишем уравнение: $M(G) + M(H) = 46 + (n + m)M(\mathcal{E}) = 649 \rightarrow M(\mathcal{E}) = M(F) = 603/(n + m)$. Заметим, что почти наверняка сумма $n + m \geq 3$, так как при меньших значениях суммы молярная масса **F** получается слишком большой. Как раз при $n + m = 3$ получаем $M(F) = 201$ г/моль и **F** – **Hg**. Суммарно 1 моль **G** и 1 моль **H** содержат 3 моль атомов ртути и два моль атомов натрия, тогда **I** – **Na₂HgO₂**. Также засчитывается как правильная и формула **I** – **Na₆Hg₃O₆**. Единственный вариант формул искомым веществ это **G** – **NaHg**, **H** – **NaHg₂**.

Система оценивания:

1.	Две области применения – по 0,5 б., расчёт – 1 б., цветовая температура 1 б.	$2 \cdot 0,5 + 1 + 1 = 3$ б.
2.	Формулы $A_1 - A_3$, $A - C$ – по 1 б., уравнения реакций [1–5] – по 1 б., расчёт объёма аммиака – 2 б., массовой доли азотной кислоты – 2 б., выпадение осадка с расчётом – 2 б. (не учтена дополнительная H_2O – 1 б., без расчёта – 0 б.)	$6 \cdot 1 + 5 \cdot 1 + 2 + 2 + 2 = 17$ б.
3.	Формулы $D, D_1 - D_3$ – по 1 б., уравнения реакций [6–10] – по 1 б., ПДК угарного газа – 2 б.	$1 \cdot 4 + 5 \cdot 1 + 2 = 11$ б.
4.	Формулы веществ $D_4 - D_6$, Уравнения реакций [11–14] и ответ на вопрос – по 1 б.	$3 \cdot 1 + 4 \cdot 1 + 1 = 8$ б.
5.	Формулы веществ $E - I$ – по 2 б.	$5 \cdot 2 = 10$ б.
	Всего:	49 баллов

Задание 9-3. (автор А.С. Чубаров)

1. $Na[Al(OH)_4]$ – тетрагидроксоалюминат натрия. **1** – внутренняя сфера; **2** – внешняя сфера; **3** – центральный атом (металл комплексообразователь); **4** – лиганд; **5** – координационное число.

Уравнения реакций [1]-[9]: [1] $AlCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + Al(OH)_3$; [2] $Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$;

[3] $4NaOH_{(изб.)} + AlCl_3 = Na[Al(OH)_4] + 3NaCl$; при таком порядке добавления гидроксид-ион изначально находится в избытке; по этой причине гидроксид алюминия не успевает сформировать осадок (сразу же растворяется) – ответ на вопрос из текста задания; [4] $Na[Al(OH)_4] + 4HCl_{(изб.)} = NaCl + AlCl_3 + 4H_2O$;

[5] $Na[Al(OH)_4] + CO_{2(изб.)} = NaHCO_3 + Al(OH)_3$; [6] $Na[Al(OH)_4] + NH_4Cl_{(изб.)} = NaCl + NH_3 + H_2O + Al(OH)_3$;

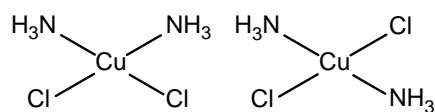
[7] $Na[Al(OH)_4] \xrightarrow{t, ^\circ C} NaAlO_2 + 2H_2O$; [8] $FeCl_3 + 6KSCN = K_3[Fe(SCN)_6] + 3KCl$, возможны $K_2[Fe(H_2O)(SCN)_5]$, $K[Fe(H_2O)_2(SCN)_4]$, $[Fe(H_2O)_3(SCN)_3]$; $Fe(SCN)_3$ не подходит, так как не является комплексной солью;

[9] $FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6] + 3KCl$ (возможен вариант $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$);

2. Уравнения реакций [10]-[13]: [10] $2Cu + 8HCl_{конц., изб.} + O_2 = 2H_2[CuCl_4] + 2H_2O$; [11] $I_2 + KI = K[I_3]$;

[12] $AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$; [13] $2MnSO_4 + H_2O_2 + 12KCN = 2K_3[Mn(CN)_6] + 2K_2SO_4 + 2KOH$;

3. Пространственное строение цис- и транс-изомеров $[Cu(NH_3)_2Cl_2]$ (геометрия – квадрат):



4. Хлорид **A** имеет формулу XCl_n , причем $W_X = 45,38\%$, тогда $M_X/(M_X + 35,5n) = 0,4538$, $M_X = 29,49n$. При $n=2$ $M_X = 59$, металл **X** = **Co** или **Ni**. По нечетному числу протонов в ядре и цветовой гамме подходит кобальт (оттенки розового для соединений). Синий $CoCl_2$ (хлорид кобальта(II)) поглощает воду из влажного воздуха, образуя кристаллогидрат $CoCl_2 \cdot nH_2O$. Зная, что $W(Co) = 24,8\%$, составим уравнение $59/(59+71+18n) = 0,248$, откуда получим $n = 6$ и состав **B** $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – гексагидрат хлорида кобальта(II) или $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ – хлорид гексааквакобальта(II).

При взаимодействии CoCl_2 с газообразным аммиаком образуются аммиачные комплексы $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$. С учетом $W(\text{Cl}) = 30,6\%$ составим уравнение $71/(59+71+17n) = 0,306$, откуда получим $n = 6$ и состав $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексаамминкобальта(II).

Получение вещества **D** осуществляется в водном растворе в присутствии кислорода, что наводит на мысль о возможном окислении кобальта до степени окисления +3. В связи с этим в состав комплекса для нейтрализации заряда должно входить три хлорид-иона. С учетом $W(\text{Cl}) = 42,5\%$, получим, что **D** – $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – хлорид хлоропентаамминкобальта(III). Один хлорид-ион войдет во внутреннюю сферу для сохранения КЧ 6. Это подтверждается тем, что нитрат серебра осаждает только два эквивалента хлорид-ионов.

Соединение **B** ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ или $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) относится к кристаллогидратам или аквакомплексам. В нем молекулы воды связаны с катионом Co^{3+} ковалентными связями, образующимися по донорно-акцепторному механизму (донор – атом кислорода, акцептор – катион металла).

Уравнения реакций [14]-[18]: [14] $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$);

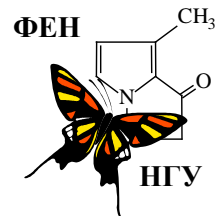
[15] $\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_3(\text{газ}) = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; [16] $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$;

[17] $4\text{CoCl}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{O}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

[18] $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$.

Система оценивания:

1. Название $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и частей комплекса 1-5 по 1 б., избыток гидроксид-иона 1 б.	$1 \cdot 6 + 1 = 7 \text{ б.}$
1-2. Уравнения реакций [1]-[13] по 1 б.	$1 \cdot 13 = 13 \text{ б.}$
3. Строение изомеров $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ по 1 б.	$1 \cdot 2 = 2 \text{ б.}$
4. Формулы веществ X , A-D , по 1 б., названия A-D , тип B , донорно-акцепторный механизм по 1 б. Уравнения реакций [14]-[18] по 1 б.	$1 \cdot 5 + 1 \cdot 6 + 1 \cdot 5 = 16 \text{ б.}$
Всего:	38 баллов

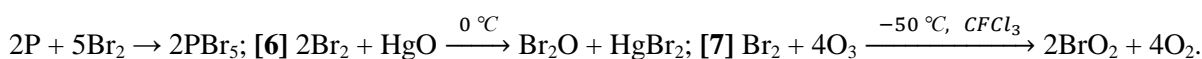
**Задание 8-1.** (авторы И.А. Трофимов, А.С. Романов)

1. Основным отличием конструкции классической лампы накаливания от представленной на картинке является наличие внутренней колбы (такая конструкция называется «двойная колба»). Внутри неё помещают небольшие количества **A** или **B**. По описанию простых веществ можно установить, что **A** представляет собой бром (единственное простое вещество, являющееся жидкостью бурого цвета), **B**, в свою очередь – иод (устанавливается по характерному цвету паров простого вещества). Также, зная названия типов ламп, или рассчитав порядковые номера элементов, образующих **A** и **B**, в п. 2, можно заполнить пропуск <...> – «галоген».

2. Порядковый номер элемента в составе **A** представим как $\bar{x}y = 10x + y$, тогда порядковый номер элемента в составе **B** – $\bar{y}x = 10y + x$. Зная, что $\bar{x}y + \bar{y}x = 10(x + y) + (x + y) = 88$, можно получить достаточно простое условие $x + y = 8$. Поскольку x и y – это цифры, то $x, y > 0$, следовательно необходимо проверить лишь три пары элементов с порядковыми номерами (17;71), (26;62) и (35;53) – этому соответствуют пары элементов (Cl;Lu), (Fe;Sm) и (Br;I). Исходя из описания внешнего вида и агрегатных состояний веществ **A** и **B** при н. у. можно установить, что искомая пара элементов – (Br;I), вещества **A** – бром **Br₂** и **B** – иод **I₂**.

Уравнение реакции [1]: $I_2 + Br_2 \rightarrow 2IBr$, степени окисления $I^{+1}Br^{-1}$.

3. Уравнения реакций [2–7]: [2] $2Al + 3Br_2 \rightarrow 2AlBr_3$; [3] $2Fe + 3Br_2 \rightarrow 2FeBr_3$; [4, 5] $2P + 3Br_2 \rightarrow 2PBr_3$,



Молекулы, содержащие нечётное количество электронов в своём составе (как следствие, содержат один неспаренный электрон), называются **радикалами**. Стоит отметить, что молекулы, содержащие чётное количество электронов, также могут содержать в составе неспаренные электроны (например, если неспаренные электроны находятся на двух атомах).

4. Иод был впервые открыт в 1811 году фабрикантом мыла и селитры Бернаром Куртуа. Определим формулу соли **C**: $M(C) = M(Na)/\omega(Na) = 23/0,1533 = 150$ г/моль \rightarrow **C** – **йодид натрия NaI**. Тогда уравнения реакций: [8] $2NaI + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + I_2$; [9] $NaI + 3Cl_2 + 3H_2O \rightarrow NaIO_3 + 6HCl$.

Установить состав продукта реакции [9] можно по массовой доле: $M_9 = \frac{n \cdot M_r(O)}{\omega(O)} = \frac{16n \text{ г/моль}}{0,2424} = 66 \text{ г/моль}$. Для того, чтобы в молярную массу продукта уложилась масса хотя бы одного эквивалента иода должно выполняться условие $n \geq 3$; при $n = 3$ имеем $M_9 = 198 \text{ г/моль} = 3 \cdot 16 + 127 + 23 \rightarrow$ формула продукта **NaIO₃**.

5. Всего в 72 млн ламп содержится $11 \text{ мг} \cdot 72 \cdot 10^6 = 7,92 \cdot 10^8 \text{ мг} = 7,92 \cdot 10^5 \text{ г}$ иода. В 1 л буровой воды иода (как элемента!) содержится $C(NaI) \cdot M(I) \cdot 1 \text{ л} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 127 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = 0,03175 \text{ г}$. Теперь, поделив массу иода в лампах на массовую концентрацию (г/л), найдём искомый объём буровой воды: $m_{\text{лампы}}(I_2)/C_{\text{м}}(I) \approx 25 \cdot 10^6 \text{ л} = 25 \cdot 10^3 \text{ м}^3$.

6. В галогенной лампе нить накаливания окружена иодом или бромом, которые реагируют с конденсировавшимся на стенках лампы вольфрамом, тем самым препятствуя его отложению на колбе. Причём этот процесс обратим, и полученные соединения вольфрама вновь распадаются на атомы на нити накаливания под действием высокой температуры. В результате вольфрам возвращается на нить накаливания, что в конечном счёте и продлевает срок службы лампы.

Формула вещества **D** – **WBr₅**, что подтверждается расчётом по массовой доле: $M(D) = M(W)/\omega(W) = 184/0,3151 = 584 \text{ г/моль} = 184 + 5 \cdot 80$.

7. Установим формулы веществ **E** и **F**: $M(E) = M(C)/\omega(C) = 12/0,1263 = 95 \text{ г/моль} = 12 + 80 + 3$; $M(F) = M(C)/\omega(C) = 12/0,0690 = 174 \text{ г/моль} = 12 + 2 \cdot 80 + 2$. Различия в 3 и 2 г/моль объясняются наличием атомов водорода (можно установить, т.к. известна информация о получении **E** и **F** из метана), тогда **E** – **бромметан CH₃Br** и **F** – **дибромметан CH₂Br₂**.

Всего в 72 млн лампах содержится $n(Br) = (7 \text{ мг} \cdot 72 \cdot 10^6)/(80 \text{ г/моль}) = 6,3 \cdot 10^3$ моль атомов брома. Так как в лампе **CH₃Br** и **CH₂Br₂** находятся в мольном соотношении 1 : 4, можно найти минимальное количество метана, из которого можно произвести достаточное количество такой смеси: $5CH_4 + 9Br_2 \rightarrow CH_3Br + 4CH_2Br_2 + 9HBr \rightarrow n(CH_4) = 5n(CH_3Br) = 5 \cdot (1/9)n(Br) = 5/9 \cdot 6,3 \cdot 10^3 \text{ моль} = 3,5 \cdot 10^3$ моль метана. Тогда объём попутного нефтяного газа равен: $V(\text{п.г.}) = n(\text{п.г.}) \cdot V_M = n(CH_4)/\chi(CH_4) \cdot V_M = 3,5 \cdot 10^3 \text{ моль}/0,64 \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 1,225 \cdot 10^5 \text{ л} = 122,5 \text{ м}^3$. Учитывая, что в России утилизируют путём сжигания десятки миллиардов кубометров попутного

нефтяного газа в год, такое количество является ничтожным (*а представьте, сколько всего можно было бы произвести, если бы его не сжигали?*).

Система оценивания:

1.	Указание на двойную колбу и «галоген» – по 1 б.	1+1 = 2 б.
2.	Пара элементов – 1 б., формулы A и B – по 1 б., уравнение реакции [1] – 1 б., степени окисления – по 0,5 б.	1+2·1+1+2·0,5 = 5 б.
3.	Уравнения реакций [2–7] – по 1 б., название «радикалы» – 1 б.	6·1+1 = 7 б.
4.	Подтверждённая формула соли C и уравнения реакций [8,9] – по 1 б.	1+2·1 = 3 б.
5.	Расчёт объёма буровой воды – 4 б.	4 б.
6.	Объяснение и формула D – по 1 б.	1+1 = 2 б.
7.	Формулы E и F – по 1 б., расчёт объёма ПНГ – 4 б.	2·1+4 = 6 б.
	Всего:	29 баллов

Задание 8-2. (авторы А.С. Романов, И.А. Трофимов)

1. Газоразрядные лампы используются для наружного освещения улиц и внутреннего освещения помещений, в автомобильных фарах, подводных фонарях, а также в декоративном освещении. Цветовая температура характеризует цвет абсолютно черного тела, нагретого до этой температуры. В быту цветовая температура характеризует тон, цвет и «горячесть» источника света, например свет с температурой 3000 К будет тёплым, а с увеличением температуры будет более холодным. Цветовую температуру солнечного излучения можно считать по формуле Стефана-Больцмана: $T = \sqrt[4]{\frac{6,3 \cdot 10^7}{5,67 \cdot 10^{-8}}} = 5774 \text{ К}$. Отметим, что эта температура очень близка к реальной температуре поверхности Солнца, поэтому его можно с хорошей точностью считать абсолютно черным телом.

2. Определим газ **A₃**: $M(\text{A}_3) = M(\text{N})/\omega(\text{N}) = 14 \text{ г/моль}/0,8235 = 17 \text{ г/моль} = 14 + 3 \cdot 1$; **A₃** – **аммиак NH₃**. Так как он образован взаимодействием простых веществ **A** и **C**, то они представляют собой азот N₂ и водород H₂. Если **C** – это азот, то молярная масса бурого газа окажется равна 644 г/моль; если **C** – это водород, то молярная масса бурого газа окажется равна 46 г/моль. Реалистичен только второй вариант, значит, **A** – **N₂ азот** и **C** – **H₂ водород**. Наконец, определим вещество **B**: $M(\text{B}) = m(\text{B}) \cdot N_A = 5,32 \cdot 10^{-23} \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 32,0 \text{ г/моль}$; значит, **B** – **кислород O₂**. При пропускании разряда через смесь азота и кислорода образуется оксид азота(II) **NO** – **A₁**. При температуре ниже 500 °С оксид азота(II) взаимодействует с кислородом с образованием бурого газа – оксида азота(IV) **NO₂** – **A₂**.

Уравнения реакций [1–4]: [1] $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$, [2] $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$; [3] $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_3$; [4] $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

Рассчитаем массу аммиака, которая будет приходиться на раствор, содержащий 1000 г воды: $x/(1000+x) = 0,428 \rightarrow x = 748,25 \text{ г аммиака}$. Значит в 1 литре воды растворяется $748,25/17 = 44,01 \text{ моль}$ или $44,01 \cdot 22,4 = 985,8 \text{ л аммиака}$ можно растворить в 1 л воды при 0 °С и нормальном давлении аммиака.

Рассчитаем концентрацию азотной кислоты: $\omega(\text{HNO}_3) = m(\text{HNO}_3)/[m(\text{NO}_2)+m(\text{O}_2)+m(\text{H}_2\text{O})] = n(\text{NO}_2) \cdot M(\text{HNO}_3)/[m(\text{NO}_2)+m(\text{O}_2)+m(\text{H}_2\text{O})] = m(\text{NO}_2)/M(\text{NO}_2) \cdot M(\text{HNO}_3)/[m(\text{NO}_2)+n(\text{NO}_2) \cdot M(\text{O}_2)/4+m(\text{H}_2\text{O})] = 26,087 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль}/[1200 \text{ г} + 208,70 \text{ г} + 1000 \text{ г}] = 68,21\%$.

При полной нейтрализации азотной кислоты происходит реакция [5]: $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Так как в ходе этой реакции образуется вода, рассчитаем её общую массу в растворе после проведения реакции:

Часть воды прореагировала в реакции [3], её там осталось не 1000 г, а $m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 - 0,5 \cdot 26,087 \cdot 18 = 765,2 \text{ г}$.

Вода образуется в реакции [5], итого масса воды в растворе: $m(\text{H}_2\text{O}) = m_0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta m(\text{H}_2\text{O}) = 765,2 + 26,087 \cdot 18 = 1234,8 \text{ г}$. В таком количестве воды можно растворить $1234,8 \text{ г} \cdot 91,6 \text{ г/100 г} = 1131,1 \text{ г}$ нитрата натрия. Масса образующегося в реакции [5] нитрата натрия равна $n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{NaNO}_3) = 26,087 \text{ моль} \cdot 85 \text{ г/моль} = 2217,4 \text{ г}$. Так как $2217,4 \text{ г} > 1131,1 \text{ г}$, нитрат натрия выпадет в осадок.

3. Белый осадок является солью кальция, следовательно, газ **D** – кислотный оксид. Установим молярную массу осадка: $M(\text{осадка}) = m(\text{осадка})/n(\text{осадка}) = x \cdot m(\text{осадка})/n(\text{D}) = x \cdot m(\text{осадка})/(V(\text{D})/V_M) = 99,9x \approx 100x \text{ г/моль}$. При $x = 1$ на анион приходится 60 г/моль, что соответствует карбонат-иону CO₃²⁻. Действительно, карбонат кальция CaCO₃ – **D₁** нерастворим в воде; тогда газ **D** – **углекислый газ CO₂**. Карбонат кальция растворяется при пропускании избытка углекислого газа с образованием гидрокарбоната кальция Ca(HCO₃)₂ – **D₂**. На углекислый газ также указывает описание реакции [8], где говорится об образовании ядовитого угарного газа CO – **D₃** при реакции **D** с углём.

Уравнения реакций [6–10]:

[6] $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$; [7] $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; [8] $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$;

[9] $5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{I}_2 + 5\text{CO}_2$; [10] $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd} \downarrow + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$.

В 50,0 мг палладия содержится 0,4717 ммоль палладия, тогда масса угарного газа равна $m(\text{CO}) = n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) = n(\text{Pd}) \cdot M(\text{CO}) = 0,4717 \text{ ммоль} \cdot 28 \text{ г/моль} = 13,21 \text{ мг}$, что соответствует ПДК в $13,21/0,6605 = 20 \text{ мг/м}^3$ угарного газа.

4. Запишем уравнение реакции сгорания смеси в общем виде: $\mathbf{G} + \mathbf{H} + 4\text{NaOH} + x\text{O}_2 \rightarrow \mathbf{I} + 2\text{H}_2\text{O}$. Пусть количества веществ \mathbf{G} и \mathbf{H} равны по 1 моль, тогда молярную массу \mathbf{I} можно представить в виде $M(\mathbf{I}) = M(\mathbf{G}) + M(\mathbf{H}) + 2M(\text{Na}_2\text{O}) + 32x$. Получаем уравнение на привес массы: $M(\mathbf{I})/(M(\mathbf{G}) + M(\mathbf{H}) + 4M(\text{NaOH})) = 1,03461 \rightarrow 32x = 0,03461(M(\mathbf{G}) + M(\mathbf{H})) + 41,54$. Сумма молярных масс искоемых веществ скорее всего является целым числом, как и коэффициент x перед O_2 в уравнении реакции. Отсюда простым перебором при $x = 2$ получаем $M(\mathbf{G}) + M(\mathbf{H}) = 649 \text{ г/моль}$. Желтый цвет пламени говорит о том, что скорее всего $\mathbf{E} - \text{Na}$, тогда формулы искоемых веществ представимы в виде $\mathbf{G} - \text{Na}\mathbf{E}_n$, $\mathbf{H} - \text{Na}\mathbf{E}_m$, где \mathbf{E} – элемент, образующий простое вещество \mathbf{F} , а n и m это индексы в соответствующих формулах, которые пока могут принимать как целые, так и дробные значения (например, если $\mathbf{G} - \text{Na}_3\mathbf{E}$, то $n = 1/3$). Запишем уравнение: $M(\mathbf{G}) + M(\mathbf{H}) = 46 + (n + m)M(\mathbf{E}) = 649 \rightarrow M(\mathbf{E}) = M(\mathbf{F}) = 603/(n + m)$. Заметим, что почти наверняка сумма $n + m \geq 3$, так как при меньших значениях суммы молярная масса \mathbf{F} получается слишком большой. Как раз при $n + m = 3$ получаем $M(\mathbf{F}) = 201 \text{ г/моль}$ и $\mathbf{F} - \text{Hg}$. Суммарно 1 моль \mathbf{G} и 1 моль \mathbf{H} содержат 3 моль атомов ртути и два моль атомов натрия, тогда $\mathbf{I} - \text{Na}_2\text{HgO}_2$. Также засчитывается как правильная и формула $\mathbf{I} - \text{Na}_6\text{Hg}_3\text{O}_6$. Единственный вариант формул искоемых веществ это $\mathbf{G} - \text{NaHg}$, $\mathbf{H} - \text{NaHg}_2$.

Система оценивания:

1.	Две области применения – по 0,5 б., расчёт – 1 б.	2·0,5+1 = 2 б.
2.	Формулы $A_1 - A_3$, $A - C$ – по 1 б., уравнения реакций [1–5] – по 1 б., расчёт объёма аммиака – 2 б., массовой доли азотной кислоты – 2 б., выпадение осадка с расчётом – 2 б. (не учтена дополнительная H_2O – 1 б., без расчёта – 0 б.)	6·1+5·1+2+2+2 = 17 б.
3.	Формулы $D, D_1 - D_3$ – по 1 б., уравнения реакций [6–10] – по 1 б., ПДК угарного газа – 2 б.	1·4+5·1+2 = 11 б.
4.	Формулы веществ $E - I$ – по 2 б.	5·2 = 10 б.
	Всего:	40 баллов

Задание 8-3. (автор А.С. Чубаров)

1. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат натрия. **1** – внутренняя сфера; **2** – внешняя сфера; **3** – центральный атом (металл комплексобразователь); **4** – лиганд; **5** – координационное число.

Уравнения реакций [1]-[9]: [1] $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} = 3\text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3$; [2] $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$;

[3] $4\text{NaOH}_{(\text{изб.})} + \text{AlCl}_3 = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NaCl}$; при таком порядке добавления гидроксид-ион изначально находится в избытке; по этой причине гидроксид алюминия не успевает сформировать осадок (сразу же растворяется) – ответ на вопрос из текста задания; [4] $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 4\text{HCl}_{(\text{изб.})} = \text{NaCl} + \text{AlCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$;

[5] $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_{2(\text{изб.})} = \text{NaHCO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$; [6] $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{изб.})} = \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{OH})_3$;

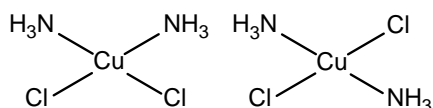
[7] $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; [8] $\text{FeCl}_3 + 6\text{KSCN} = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] + 3\text{KCl}$, возможны $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_5]$, $\text{K}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_4]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SCN})_3]$; $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ не подходит, так как не является комплексной солью;

[9] $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$ (возможен вариант $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$);

2. Уравнения реакций [10]-[13]: [10] $2\text{Cu} + 8\text{HCl}_{\text{конц., изб.}} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2[\text{CuCl}_4] + 2\text{H}_2\text{O}$; [11] $\text{I}_2 + \text{KI} = \text{K}[\text{I}_3]$;

[12] $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; [13] $2\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 12\text{KCN} = 2\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6] + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH}$;

3. Пространственное строение цис- и транс-изомеров $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (геометрия – квадрат):



4. Хлорид \mathbf{A} имеет формулу XCl_n , причем $W_{\text{X}} = 45,38 \%$, тогда $M_{\text{X}}/(M_{\text{X}} + 35,5n) = 0,4538$, $M_{\text{X}} = 29,49n$. При $n=2$ $M_{\text{X}} = 59$, металл $\mathbf{X} = \text{Co}$ или Ni . По названию духа кобальда и из абзаца про Вернера и примеры комплексов несложно догадаться, что речь идет о кобальте. Синий CoCl_2 (хлорид кобальта(II)) поглощает воду из влажного воздуха, образуя кристаллогидрат $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Зная, что $W(\text{Co}) = 24,8 \%$, составим уравнение $59/(59+71+18n) = 0,248$, откуда получим $n = 6$ и состав $\mathbf{B} \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – гексагидрат хлорида кобальта(II) или $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексааквакобальта(II).

При взаимодействии CoCl_2 с газообразным аммиаком образуются аммиачные комплексы $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$. С учетом $W(\text{Cl}) = 30,6\%$ составим уравнение $71/(59+71+17n) = 0,306$, откуда получим $n = 6$ и состав C $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексаамминкобальта(II).

Получение вещества **D** осуществляется в водном растворе в присутствии кислорода, что наводит на мысль о возможном окислении кобальта до степени окисления +3. В связи с этим в состав комплекса для нейтрализации заряда должно входить три хлорид-иона. С учетом $W(\text{Cl}) = 42,5\%$, получим, что **D** – $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – хлорид хлоропентаамминкобальта(III). Один хлорид-ион войдет во внутреннюю сферу для сохранения КЧ 6. Это подтверждается тем, что нитрат серебра осаждает только два эквивалента хлорид-ионов.

Соединение **B** ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ или $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) относится к кристаллогидратам или аквакомплексам. В нем молекулы воды связаны с катионом Co^{3+} ковалентными связями, образующимися по донорно-акцепторному механизму (донор – атом кислорода, акцептор – катион металла).

Уравнения реакций [14]-[18]: [14] $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$);

[15] $\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_3(\text{газ}) = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; [16] $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$;

[17] $4\text{CoCl}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{O}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

[18] $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$.

Система оценивания:

1. Название $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и частей комплекса 1-5 по 1 б., избыток гидроксид-иона 1 б.	$1 \cdot 6 + 1 = 7 \text{ б.}$
1-2. Уравнения реакций [1]-[13] по 1 б.	$1 \cdot 13 = 13 \text{ б.}$
3. Строение изомеров $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ по 1 б.	$1 \cdot 2 = 2 \text{ б.}$
4. Формулы веществ X , A-D , по 1 б., названия A-D , тип B , донорно-акцепторный механизм по 1 б. Уравнения реакций [14]-[18] по 1 б.	$1 \cdot 5 + 1 \cdot 6 + 1 \cdot 5 = 16 \text{ б.}$
Всего:	38 баллов