**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 **Br<sub>2</sub>**, **B** – иод **I<sub>2</sub>**. 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:

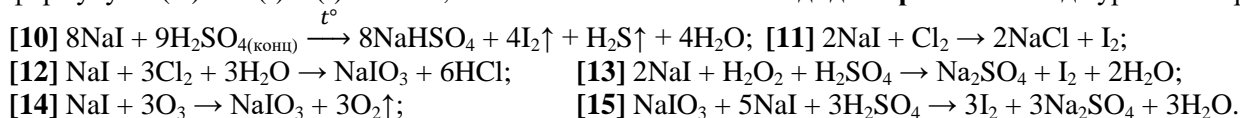
$$p(\text{IBr}) = \chi(\text{IBr}) \cdot p_{\text{общ}} = 0,75 \cdot 3,16 = \underline{2,37 \text{ кПа}};$$
$$p(\text{I}_2) = p_0(\text{I}_2) - p(\text{IBr})/2 = \underline{0,035 \text{ кПа}} \text{ и } p(\text{Br}_2) = p_0(\text{Br}_2) - p(\text{IBr})/2 = \underline{0,755 \text{ кПа}}.$$

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:



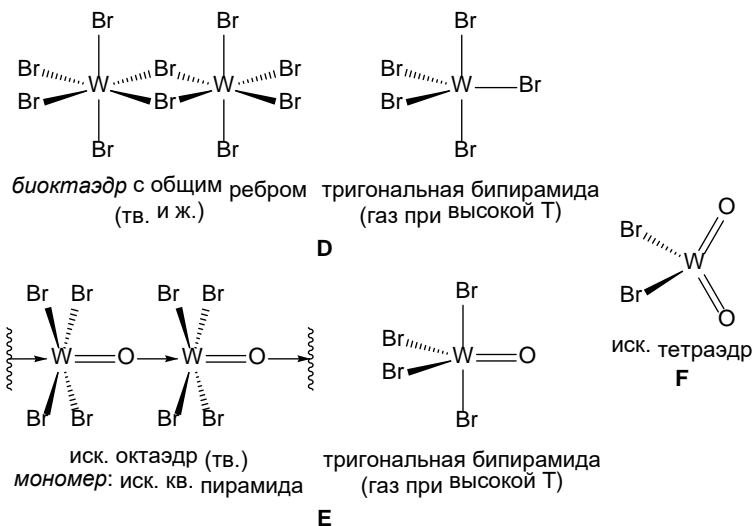
5. Всего в 72 млн ламп содержится  $11 \text{ мг} \cdot 72 \cdot 10^6 = 7,92 \cdot 10^8 \text{ мг} = \underline{7,92 \cdot 10^5 \text{ г иода}}$ . В 1 л буровой воды иода (как элемента!) содержится  $C(\text{NaI}) \cdot M(\text{I}) \cdot 1 \text{ л} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 127 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = \underline{0,03175 \text{ г}}$ . 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 <b>A</b> и <b>B</b> – по 0,5 б., формулы <b>A</b> и <b>B</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 <b>C</b> 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 <b>D</b> – <b>F</b> – по 1 б., пространственное строение и названия геометрических фигур <b>D</b> – <b>F</b> – по 1 б.	3·1+3·1+3·1 = 9 б.
	<b>Всего:</b>	<b>36 баллов</b>

**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** –  $\text{N}_2$ , **B** –  $\text{O}_2$  (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** –  $\text{NaNO}_2$  и **соль 2** –  $\text{NaNO}_3$ .

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  $\text{NO}_2$  (46 г/моль). Чем это объясняется? В интервале температур от  $-13$  до  $135 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{NO}_2$  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  $\text{NaOH}$ :

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

С химической точки зрения реакция  $\text{N}_2\text{O}_4$  с  $\text{NaOH}$  аналогична реакции [3]:



Таким образом, количество вещества  $\text{NaOH}$ , 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  $\text{NH}_3$ . Тогда простое вещество С – водород  $\text{H}_2$ . 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 –  $\text{CO}_2$ . 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  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ );

[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 искомого вещества скорее всего является целым числом, как и коэффициент x перед  $\text{O}_2$  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 искомого 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 –  $\text{Na}_2\text{HgO}_2$ . Также засчитывается как правильная и формула I –  $\text{Na}_6\text{Hg}_3\text{O}_6$ . Единственный вариант формул искомого веществ это G – NaHg, H – NaHg<sub>2</sub>. 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 <b>М</b> – 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 <b>Е</b> – <b>И</b> – по 2 б., указание на ртутные лампы – 0,5 б.	$5 \cdot 2 + 0,5 = 10,5$ б.
<b>Всего:</b>		<b>48 баллов</b>

### 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 успеваеет 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.

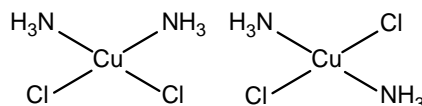
Соединение **В** ( $[Co(H_2O)_6]Cl_2$  или  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) относится к кристаллогидратам или аквакомплексам. В нем молекулы воды связаны с катионом  $Co^{3+}$  ковалентными связями, образующимися по донорно-акцепторному механизму (донор – атом кислорода, акцептор – катион металла).

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

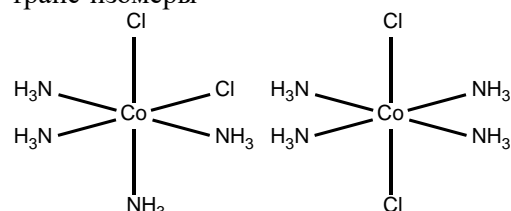
[15]  $CoCl_2 + 6NH_{3(газ)} = [Co(NH_3)_6]Cl_2$ ; [16]  $[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl + [Co(NH_3)_6](NO_3)_2$ ;

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

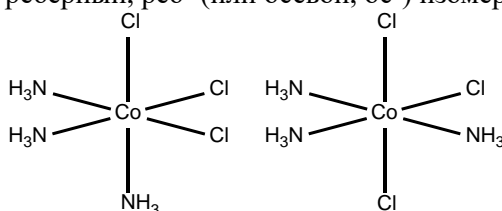
4. Пространственное строение цис- и транс-изомеров  $[Cu(NH_3)_2Cl_2]$  (геометрия – квадрат):



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



Вещество **Ф**:  $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ , 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.
<b>Всего:</b>	<b>42 балла</b>

**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:

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

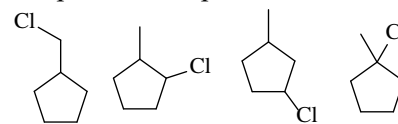
Рассчитаем теперь длину волны фотона, которой достаточно для разрыва связей с данными энергиями:  $E_{св} = hc/\lambda \rightarrow \lambda = hc/E_{св}$ . Тогда ( $hc = 1,989 \cdot 10^{-25}$  Дж·м):

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

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

3. При хлорировании метана образуются следующие продукты:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и хлороводород  $\text{HCl}$ . 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:

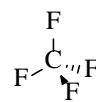
$$\chi(P_1) : \chi(P_2) : \chi(P_3) = k_1 \cdot N_1 : k_2 \cdot N_2 : k_3 \cdot N_3 \rightarrow k_1 : k_2 : k_3 = \chi(P_1)/N_1 : \chi(P_2)/N_2 : \chi(P_3)/N_3.$$

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  $\mathbf{3 > 2 \approx 2' > 1}$ .

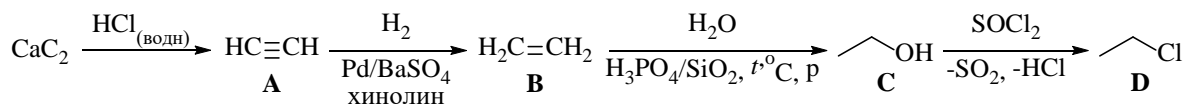
6. а) да, б) нет. Для реакции а) основным продуктом будет тетрафторметан  $\text{CF}_4$ , его структурная формула приведена справа. Помимо него в незначительных количествах образуются продукты не-



полного фторирования и деструкции 2-метилбутана.

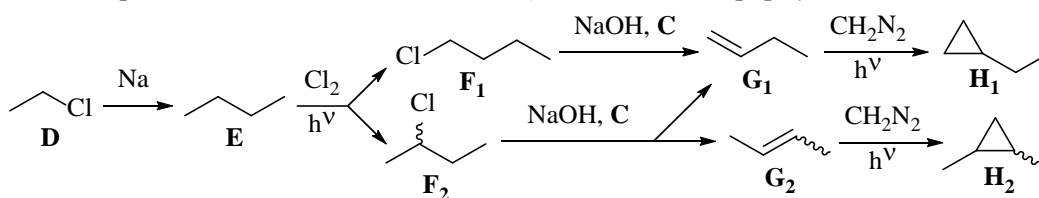
7. Химически инертный газ **Y** – это  $\text{N}_2$ , по материальному балансу реакционноспособная частица **X** – карбен  $\text{CH}_2$ . Уравнение реакции распада:  $\text{CH}_2\text{N}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2 + \text{N}_2$ .

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,  $\text{Pb}^{2+}$  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.

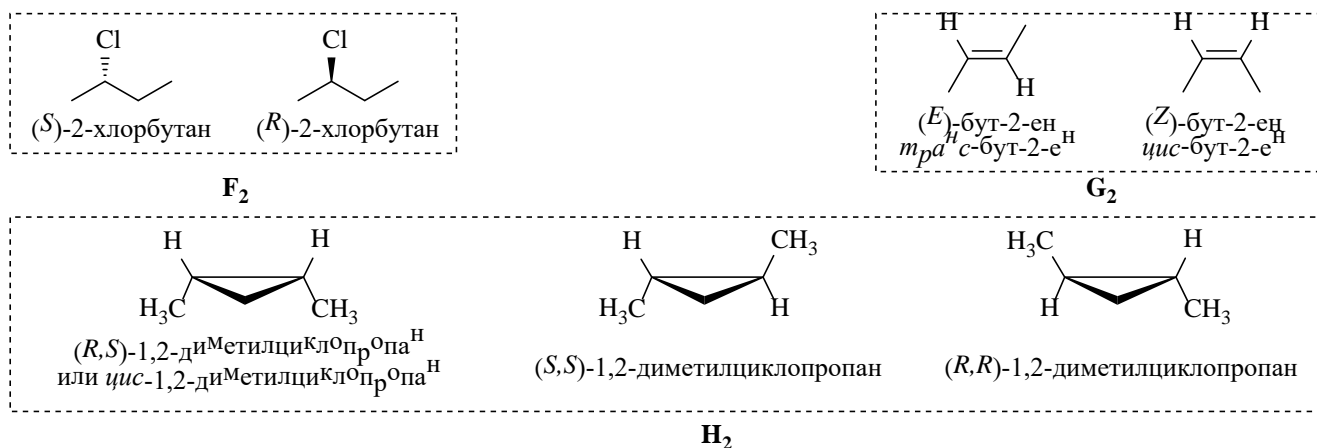


Хлорэтан затем вводят в реакцию Вюрца, в результате чего можно получить бутан (E). Его хлорирование на свету приводит к образованию двух продуктов: 1-хлорбутана и 2-хлорбутана. Обработка их спиртовым раствором щёлочи приводит к элиминированию HCl и образованию алкенов. Так как из F<sub>1</sub> образуется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

Структурные формулы веществ F<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> оцениваются полным баллом без указания стереохимии. Если явно указано, что при образовании F<sub>2</sub> образуется лишь один из оптических изомеров, то 0 б. за структуру (но полный балл за указание на существование пространственных изомеров). При образовании G<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>).



Для справки на рисунке ниже приведены структурные формулы пространственных изомеров F<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>.



#### 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 <sub>3</sub> 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 <sub>1</sub> – H <sub>1</sub> и F <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> – по 1 б., пространственная изомерия для F <sub>2</sub> и G <sub>2</sub> – по 0,5 б.	2·0,5+11·1+2·0,5 = 13 б.
	<b>Всего:</b>	<b>33 балла</b>