**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:

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

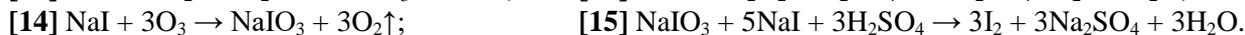
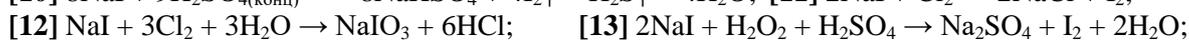
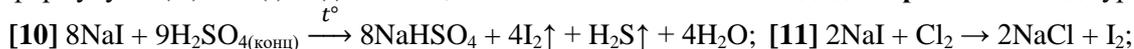
$$p(\text{I}_2) = p_0(\text{I}_2) - p(\text{IBr})/2 = \underline{0,035 \text{ кПа}} \text{ и } p(\text{Br}_2) = p_0(\text{Br}_2) - p(\text{IBr})/2 = \underline{0,755 \text{ кПа}}.$$

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:

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

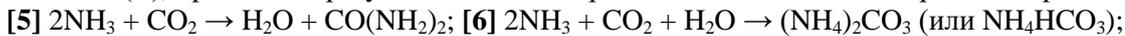
Можно заметить также, что на 1 моль димера нужно 2 моль щелочи, на 2 моль мономера нужно также 2 моль щелочи, а весят 1 моль димера столько же, сколько и 2 моль мономера, то есть на 1,07 моль NaOH нужно $m(NO_2 + N_2O_4) = 1,07 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г}/\text{моль} = 49,22$ г смеси. А по условию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

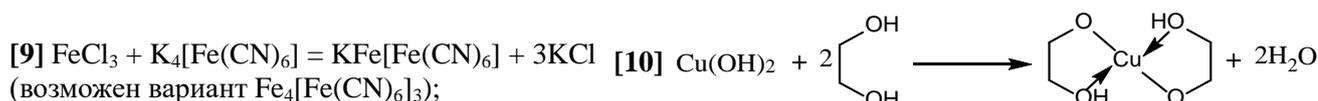
1. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксиалюминат натрия. **1** – внутренняя сфера; **2** – внешняя сфера; **3** – центральный атом (металл комплексообразователь); **4** – лиганд; **5** – координационное число.

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

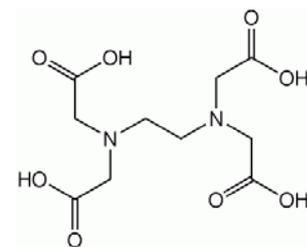
[3] $4\text{NaOH}_{(\text{изб.})} + \text{AlCl}_3 = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NaCl}$; при таком порядке добавления гидроксид-ион изначально находится в избытке; по этой причине гидроксид алюминия не успевает сформировать осадок (сразу же растворяется) – ответ на вопрос из текста задания;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

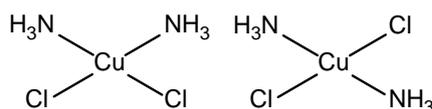
При взаимодействии CoCl_2 с газообразным аммиаком образуются аммиачные комплексы $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$. С учетом $W(\text{Cl}) = 30,6\%$ составим уравнение $71/(59+71+17n) = 0,306$, откуда получим $n = 6$ и состав **C** $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$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

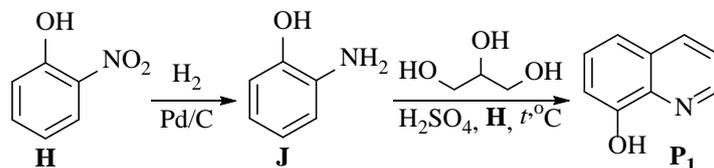
Соединение **B** ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ или $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) относится к кристаллогидратам или аквакомплексам. В нем молекулы воды связаны с катионом Co^{3+} ковалентными связями, образующимися по донорно-акцепторному механизму (донор – атом кислорода, 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] $4\text{CoCl}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{O}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

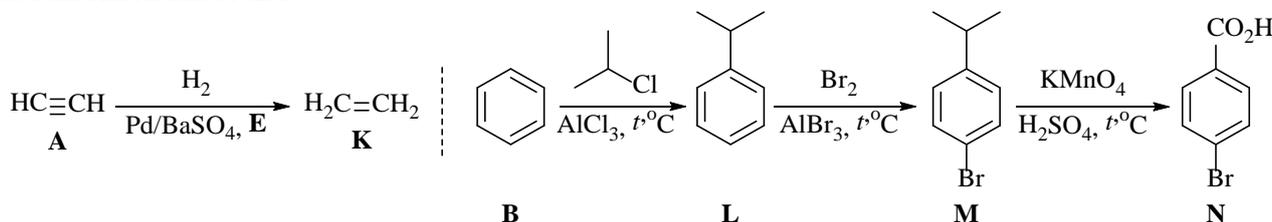
5. Пространственное строение цис- и транс-изомеров $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (геометрия – квадрат):



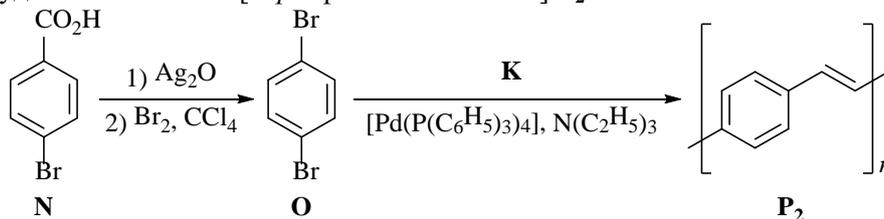
<p>6. Вещество E: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, геометрия октаэдр – хлорид дихлоротетраамминкобальта(III), изомеры цис- и транс-</p>	<p>Вещество F: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, геометрия октаэдр – трихлоротриамминкобальт, изомеры граневой, гран- и реберный, реб- (или осевой,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



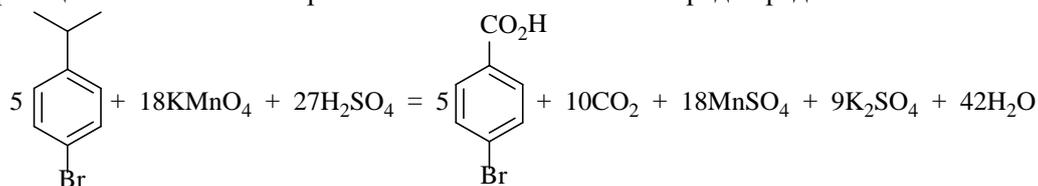
Продуктом гидрирования ацетилена **A** на отравленном палладиевом катализаторе (с добавкой хинолина **E**) является этилен **K**. В результате алкилирования бензола **B** по Фриделю-Крафтсу образуется кумол или изопропилбензол **L**. На однократное протекание алкилирования указывает использование **L** в качестве источника для получения фенола (см. кумольный способ). Затем проводят бромирование **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:

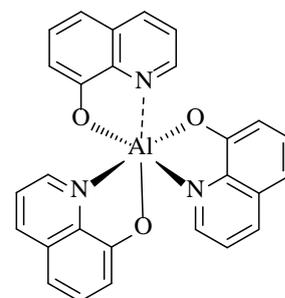


3. Структурная формула комплекса алюминия с 8-оксихинолинат-ионами приведена справа (данное вещество может существовать в виде четырёх изомеров – двух пар энантиомеров, на картинке приведён *гран*- Δ -изомер, также полным баллом оцениваются структуры *гран*- Δ -, *ос*- Δ - и *ос*- Δ -изомеров). Для того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

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: $\text{HOx} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ox}^-$; $\text{HOx} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Ox}^+ + \text{OH}^-$.

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 $[\text{HOx}] \approx C(\text{HOx}) \approx 0,1$ М, принимая во внимание малые значения констант диссоциации и высокую концентрацию слабого электролита. Тогда $[\text{Ox}^-] =$



$\frac{K_a[\text{HOx}]}{[\text{H}^+]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{0,003} \text{ М}$. 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