

Задача 1. Получение комплексов

1. Определить металл M_1 и сульфат A_1 можно через массовую долю металла. Для этого можно найти эквивалентную массу металла M_1 :

$$M_3(M_1) = \frac{M_3(SO_4)}{1 - \omega(M_1)} - M_3(SO_4) = \frac{48}{1 - 0,3793} - 48 = 29,33 \text{ г/моль}$$

При валентности равной двум молярная масса металла равна 58,66 г/моль, что соответствует никелю (молярная масса кобальта также близка к полученному значению, однако он не подходит по указанной окраске сульфата). Таким образом, металл $M_1 - Ni$, а соль $A_1 - NiSO_4$.

При прибавлении к сульфату никеля(II) концентрированного раствора аммиака получится аммиачный комплекс. Наиболее вероятно, что в координационной сфере будет шесть молекул аммиака (КЧ 6 типично для никеля(II)), а в качестве противоиона может выступать сульфат или гидроксид (т.к. комплекс получен в концентрированном растворе основания). Для установления формулы комплекса K_1 и определения противоиона следует найти молярную массу, воспользовавшись содержанием никеля:

$$M(K_1) = \frac{M(Ni)}{\omega(Ni)} = \frac{58,69}{0,3012} = 194,85 \text{ г/моль}$$

Единственный разумный вариант, подходящий под такую массу, это гидроксид гексаамминникеля(II). Т.к. с вычетом массы никеля и шести молекул аммиака получается около 34 г/моль, что соответствует двум гидроксогруппам. Таким образом, противоион – гидроксид, а формула комплекса $K_1 [Ni(NH_3)_6](OH)_2$.

Исходя из условия задачи, K_2 должен представлять собой цианидный комплекс, общую формулу которого можно записать как $K_x[M(CN)_y]$. Тогда атомная масса металла M_2 равна:

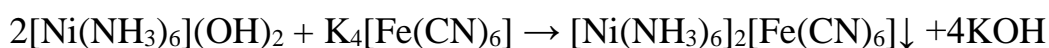
$$\begin{aligned} M(M_2) &= \frac{xM(K) + yM(CN)}{1 - \omega(M_2)} - (xM(K) + yM(CN)) \\ &= \frac{39,1x + 26,02y}{0,8484} - (39,1x + 26,02y) \end{aligned}$$

Формулу металла можно установить перебором числа ионов калия и цианид-ионов в составе комплекса, учитывая, что типичные координационные числа в цианидных комплексах 2, 4 и 6, а степень окисления металла должна быть от +1 до +3. Можно составить таблицу атомных весов металла для возможных комбинаций x и y :

	$y = 2$	$y = 4$	$y = 6$
$x = 1$	16,29 г/моль	25,58 г/моль	-
$x = 2$	-	32,57 г/моль	-
$x = 3$	-	39,55 г/моль	48,86 г/моль
$x = 4$	-	-	55,84 г/моль

Из всех приведенных комбинаций единственная разумная $x = 4$ и $y = 6$, где получается масса, соответствующая железу, при этом стехиометрия соответствует двухвалентному металлу, что хорошо согласуется и с упомянутым в условии задачи цветом сульфата. Таким образом, $\mathbf{M}_2 - \text{Fe}$, $\mathbf{A}_2 - \text{FeSO}_4$ и $\mathbf{K}_2 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

При взаимодействии растворов комплексов \mathbf{K}_1 и \mathbf{K}_2 наиболее вероятно, что протекает реакция ионного обмена (реакция обмена лигандов маловероятна с учетом того, что аммиачные комплексы не характерны для железа, а редокс процессы с участием комплексообразователей в данной паре также маловероятны):



Данное предположение можно проверить с помощью массовой доли железа в полученном комплексе. Она составляет:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{55,85}{55,85 + 58,69 \times 2 + 26,02 \times 6 + 17,03 \times 12} \times 100\% = 10,46\%$$

Полученное число согласуется с данными задачи. Значит, $\mathbf{K}_3 - [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

При взаимодействии металлов с угарным газом могут образоваться карбонилы металлов. Для определения формул \mathbf{K}_4 и \mathbf{K}_5 следует воспользоваться массовыми долями кислорода. С учетом того, что в карбонилах соотношение углерода к кислороду составляет 1:1, то массовые доли углерода будут равны:

$$\omega(\text{C}) = \frac{\omega(\text{O})}{M(\text{O})} \times M(\text{C})$$

Откуда получаем 28,13% и 30,66% для комплексов \mathbf{K}_4 и \mathbf{K}_5 соответственно. Остальная масса приходится на комплексообразователь, значит, массовая доля металла \mathbf{M}_1 в \mathbf{K}_4 составляет 34,39%, а металла \mathbf{M}_2 в $\mathbf{K}_5 - 28,50\%$. Из массовых долей можно получить формулы комплексов: $\mathbf{K}_4 - [\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $\mathbf{K}_5 - [\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

2. При растворении металлов в растворах цианидов обычно получают цианидные комплексы. При термическом разложении таких комплексов единственный газ, относящийся к «псевдогалогенам», который может получиться, – это дициан, т.е. $\mathbf{A}_3 - \text{C}_2\text{N}_2$.

Для установления металла M_3 и формулы K_6 можно поступить таким же образом, как в п. 1, обозначив за x число атомов натрия, а за y – число цианид-ионов. Тогда:

$$M(M_3) = \frac{xM(\text{Na}) + yM(\text{CN})}{1 - \omega(M_3)} - (xM(\text{Na}) + yM(\text{CN}))$$

$$= \frac{22,99x + 26,02y}{0,2758} - (22,99x + 26,02y)$$

Составим таблицу:

	$y = 2$	$y = 4$	$y = 6$
$x = 1$	197,02 г/моль	333,66 г/моль	-
$x = 2$	-	394,03 г/моль	-
$x = 3$	-	454,40 г/моль	591,05 г/моль
$x = 4$	-	-	651,41 г/моль

Из таблицы видно, что получается единственный разумный вариант 197,02 г/моль, что соответствует золоту. Таким образом, M_3 – Au и K_6 – Na[Au(CN)₂].

Из условия задачи ясно, что M_4 – это достаточно активный амфотерный металл. Для его установления можно поступить уже упомянутым способом, обозначив число ионов натрия за x , а число гидроксогрупп – за y . Тогда:

$$M(M_4) = \frac{xM(\text{Na}) + yM(\text{OH})}{1 - \omega(M_4)} - (xM(\text{Na}) + yM(\text{OH}))$$

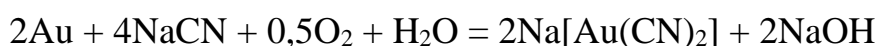
$$= \frac{22,99x + 17,01y}{0,6355} - (22,99x + 17,01y)$$

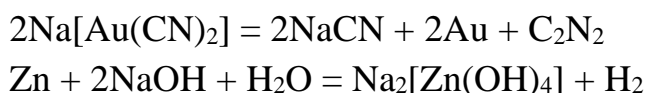
Координационное число два не характерно для гидроксокомплексов, поэтому

	$y = 4$	$y = 6$
$x = 1$	52,21 г/моль	-
$x = 2$	65,40 г/моль	-
$x = 3$	78,58 г/моль	98,10 г/моль
$x = 4$	-	111,28 г/моль

Единственный разумный вариант, соответствующий амфотерному металлу, это 65,40 г/моль. Значит, M_4 – Zn, а K_8 – Na₂[Zn(OH)₄]. При реакции цинка с цианидным комплексом золота получится цианидный комплекс цинка, K_7 – Na₂[Zn(CN)₄].

3. Уравнения реакций образования комплексов K_6 и K_8 , а также термического разложения K_6 :





Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **14 баллов** (по **1 баллу** за металлы **M₁** и **M₂**, а также за вещества **A₁** и **A₂**; по **2 балла** за формулу комплексов **K₁-K₅**, подтвержденную расчетом, если нет расчета – по **1 баллу** за правильную формулу).

2. Ответ на второй вопрос – **8 баллов** (по **1 баллу** за металлы **M₃** и **M₄**, а также за формулы газа **A₃** и комплекса **K₇**; по **2 балла** за формулу комплексов **K₆** и **K₈**, подтвержденную расчетом, если нет расчета – по **1 баллу** за правильную формулу).

3. Уравнения трех реакций – **3 балла** (по **1 баллу** за уравнение с правильными коэффициентами).

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Друзья и соседи

1. Металлы лучше определять, опираясь на чистые продукты галогенирования. Металл **X** определим по продукту хлорирования **X₃**: из 3,000 г **X** получено 9,136 г **X₃**, то есть массовая доля хлора равна $(9,136 - 3,000)/9,136 = 0,6716$. Поскольку в общем виде хлорид имеет формулу **XCl_n**, то:

$$0,6716 = \frac{35,45n}{35,45n+x}$$

Из данного соотношения получим $x = 17,33n$. Единственный разумный вариант получается при $n = 3$: $x = 51,99$, **X** – Cr, **X₃** – CrCl₃.

По массе бромида хрома получим, что массовая доля хрома в нем равна $3/16,887 = 0,1777$, а значит молярная масса CrBr_n равна $52/0,1777 = 292,7$, что соответствует CrBr₃ (вещество **X₄**).

Для смеси фторидов и смеси иодидов найдем усредненные по смеси формулы CrHal_x, учитывая, что x окажется дробным, так как будет найден как среднее для смеси.

Для фтора: массовая доля хрома в смеси CrF_x равна $3/7,558 = 0,3969$, средняя молярная масса CrF_x равна $52/0,3969 = 131 = 52 + 19x$, $x = 4,16$. Значит, это смесь фторидов CrF₄ и CrF₅ (CrF₆ неустойчив).

Для иода: массовая доля хрома в смеси CrI_y равна $3/22,422 = 0,1338$, средняя молярная масса CrI_y равна $52/0,1338 = 388,6 = 52 + 126,9y$, $y = 2,65$. Значит, это смесь иодидов CrI₂ и CrI₃.

Итак, **X** – Cr, **X₁** и **X₂** – CrF₄ и CrF₅, **X₃** – CrCl₃, **X₄** – CrBr₃, **X₅** и **X₆** – CrI₂ и CrI₃.

Соседом хрома по подгруппе является только **молибден (Y)**.

Состав фторида, хлорида и бромида, а также смеси иодидов определим аналогично, используя массовые доли молибдена в чистых веществах и смесях.

Для фторида: $\omega(\text{Mo}) = 2/4,376 = 0,4570$, $M(\text{MoF}_n) = 95,95/0,457 = 209,94$,
Y₁ – MoF₆.

Для хлорида: $\omega(\text{Mo}) = 2/5,695 = 0,3512$, $M(\text{MoCl}_n) = 95,95/0,3512 = 273,22$,
Y₂ – MoCl₅.

Для бромида: $\omega(\text{Mo}) = 2/8,662 = 0,2309$, $M(\text{MoBr}_n) = 95,95/0,2309 = 415,56$,
Y₃ – MoBr₄.

Для смеси иодидов: $\omega(\text{Mo}) = 2/9,498 = 0,2106$, $M_{\text{ср}}(\text{MoI}_x) = 455,67$, $x = 2,83$,
смесь **Y₄ и Y₅ – MoI₂ и MoI₃**.

2. Поскольку решение Айдара в действительности также заключалось бы в переборе возможных степеней окисления металла, то длительность его решения обусловлена тем, что молибден имеет более высокие степени окисления в галогенидах, а потому его перебор был дольше.

3. Количество хрома, подвергшегося окислению: $n = 3/52 = 0,05769$ моль. Пусть из них x моль превратилось в CrI₂, тогда $0,05769 - x$ моль превратилось в CrI₃. Тогда:

$$305,8x + (0,05769 - x) \cdot 432,7 = 22,442.$$

Решением данного уравнения является $x = 0,0199$ моль.

$$m(\text{CrI}_2) = 305,8x = \mathbf{6,073 \text{ г.}}$$

$$m(\text{CrI}_3) = 22,442 - 6,073 = \mathbf{16,369 \text{ г.}}$$

4. Иод в степени окисления +5 в щелочной среде образует иодат натрия, NaIO₃. Хром в высшей степени окисления в щелочной среде образует хромат натрия, Na₂CrO₄. При уравнивании стоит учесть, что CrI₂ суммарно теряет 16 электронов как восстановитель, а CrI₃ – 21 электрон.

Уравнения реакций:



5. Хром, согласно условию, окисляется до хрома в степени окисления +3, то есть до оксида Cr₂O₃. Айдар выбирал между окислением молибдена до Mo₂O₃ и до MoO₃, при этом масса смеси однозначно свидетельствует в пользу MoO₃: это означает, что масса смеси, указанная в условии, не может соответствовать смеси Cr₂O₃ с Mo₂O₃, но может соответствовать смеси Cr₂O₃ с MoO₃.

Возможные значения массы смеси оксидов, образующихся из 10,00 г смеси хрома с молибденом, ограничены значениями для чистого хрома и чистого молибдена.

Рассчитаем массовые доли металлов в оксидах:

$$\omega(\text{Cr в Cr}_2\text{O}_3) = 52 \cdot 2 / 152 = 0,6842,$$

$$\omega(\text{Mo в Mo}_2\text{O}_3) = 95,95 \cdot 2 / 239,9 = 0,7999,$$

$$\omega(\text{Mo в MoO}_3) = 95,95 / 143,95 = 0,6666.$$

Тогда 10 г смеси хрома с молибденом при превращении в смесь Cr_2O_3 с Mo_2O_3 образуют смесь оксидов массой от $10/0,7999 = 12,50$ г до $10/0,6842 = 14,61$ г. А при превращении в смесь Cr_2O_3 с MoO_3 смесь оксидов массой от 14,61 г до $10/0,6666 = 15,00$ г.

Значит, масса, указанная в условии, попадает в диапазон **от 14,61 г до 15,00 г**.

6. По условию, Ильдар перепутал металлы в формулах оксидов, то есть считал, что образуется смесь CrO_3 с Mo_2O_3 . И Ильдар, и Айдар могли записать уравнения для количества вещества хрома и молибдена в смеси: если в 10 г смеси было x моль хрома и y моль молибдена, то:

$$52x + 95,95y = 10,00.$$

Второе уравнение у них было разным. В решении Айдара: образовалось $0,5x$ моль Cr_2O_3 и y моль MoO_3 общей массой m , то есть:

$$152 \cdot 0,5x + 143,95y = m.$$

В решении Ильдара образовалось x моль CrO_3 и $0,5y$ моль Mo_2O_3 , то есть:

$$100x + 0,5y \cdot 239,9 = m.$$

С учетом того, что ответ у ребят получился одинаковый, то обозначения в этих уравнениях можно считать совпадающими. Значит, можно решить систему из трех уравнений с тремя неизвестными. Получим: $x = 0,0676$ моль, $y = 0,0676$ моль, $m = 14,87$ г.

Система оценивания:

1. Формулы X_{1-6} , Y_{1-5} – по 1 баллу. Всего 11 баллов. Металлы X и Y отдельно не оцениваются.

2. Упоминание перебора и более высокой степени окисления молибдена – по 0.5 балла. Всего 1 балл.

3. Массы компонентов – по 2 балла. Всего 4 балла.

4. 2 уравнения реакций по 2 балла. Всего 4 балла. С неверными коэффициентами – по 1 баллу.

5. Диапазон масс – 2 балла.

6. Масса смеси – 3 балла.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. Скованные одной цепью

1. Реакция 4 получается сложением реакции 3 и реакции, обратной реакции 1:



Значит,

$$\Delta H_4 = \Delta H_3 - \Delta H_1 = -189,3 - 242 = -431,3 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогично, реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ является суммой реакций 2 и 3, значит,

$$\Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_2 = -189,3 + 4,7 = -184,6 \text{ кДж/моль.}$$

2. Энергия связи в Cl_2 соответствует реакции $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$, то есть $E_{\text{св}}(\text{Cl}_2) = \Delta H_1 = 242 \text{ кДж/моль.}$

Энергия связи в HCl соответствует реакции $\text{HCl} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot$, то есть $E_{\text{св}}(\text{HCl}) = -\Delta H_4 = 431,3 \text{ кДж/моль.}$

Энергию связи в молекуле водорода можно выразить из реакции 2:

$$\Delta H_2 = E_{\text{св}}(\text{H}_2) - E_{\text{св}}(\text{HCl})$$

$$E_{\text{св}}(\text{H}_2) = \Delta H_2 + E_{\text{св}}(\text{HCl}) = 4,7 + 431,3 = 436 \text{ кДж/моль.}$$

3. Водород наиболее тяжело реагирует с **йодом**. Это связано с тем, что связь H-I наименее прочная среди галогеноводородов, и продукт слишком неустойчив.

4. Наиболее активно водород реагирует с **фтором**. Это связано с низкой энергией связи в молекуле F_2 (поэтому реакция протекает без дополнительного инициирования) и высокой прочностью связи H-F .

5. 1) Рассчитаем число поглощенных смесью фотонов:

$$N = \frac{E}{E_{\phi}} = \frac{0,2}{6,2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,02 \cdot 10^{17}.$$

Поскольку каждый фотон вызывает образование 2 атомов хлора, то

$$N_{\text{Cl}} = 2N = 4,04 \cdot 10^{19}.$$

2) Поскольку каждый атом хлора вступает в реакцию обрыва цепи с вероятностью 0,05%, вероятность его участия в реакции продолжения цепи составляет 99,95%, то есть на 1 стадию обрыва цепи в среднем будет приходиться $99,95/0,05 = 1999$ стадий продолжения цепи. Значит, в среднем каждый активный атом хлора продолжит цепь 1999 раз, поэтому длина цепи составляет **1999**.

Примечание: За ответ 2000, учитывающий в длине цепи также стадию обрыва цепи, ставится полный балл.

3) За каждый цикл цепи выделяется, согласно механизму, 2 молекулы HCl , значит, в среднем каждый образовавшийся активный атом хлора вызовет образование $1999 \cdot 2 = 3998$ молекул HCl .

$$N_{\text{HCl}} = 3998N_{\text{Cl}} = 1,61 \cdot 10^{21}$$

$$n_{\text{HCl}} = N_{\text{HCl}} / N_{\text{A}} = 0,00267 \text{ моль}$$

$$m_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}}M_{\text{HCl}} = \mathbf{0,0976 \text{ г} = \mathbf{97,6 \text{ мг.}}$$

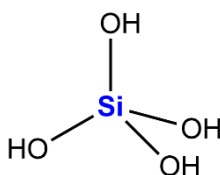
Система оценивания:

1. Две энтальпии по **3 балла**. Всего **6 баллов**.
2. Энергии связи в Cl_2 и HCl – по **1 баллу**, энергия связи в H_2 – **2 балла**.
Всего **4 балла**.
3. Выбор галогена и объяснение – по **1,5 балла**. Всего **3 балла**.
4. Выбор галогена и объяснение – по **1,5 балла**. Всего **3 балла**.
5. Расчет числа атомов хлора – **3 балла**. (если рассчитано число фотонов, но неверно рассчитано число атомов хлора – **1,5 балла**). Расчет длины цепи – **3 балла**. Расчет массы HCl – **3 балла**. Всего **9 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. – Красиво? – Si!

1. Структурная формула H_4SiO_4 :



Форма аниона, исходя из модели Гиллеспи – **тетраэдрическая**.

2. Поскольку все атомы кислорода являются либо мостиковыми, либо концевыми (то есть присутствуют в виде OH -групп), можно все формулы записать в виде $\text{Si}_n(\text{OH})_m\text{O}_p$, тогда p будет числом мостиковых атомов кислорода, а m – числом концевых. Также для заполнения пропусков понадобится учесть нейтральность молекул: $4n = m + 2p$.

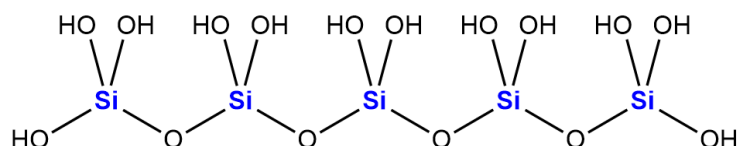
В таблице ниже заполненные пропуски выделены жирным и красным цветом. Для удобства также представлена запись всех кислот в виде $\text{Si}_n(\text{OH})_m\text{O}_p$ (она не оценивается).

№	Молекула	Альтернативная запись	Число мостиковых атомов кислорода	Число концевых атомов кислорода
1	H ₆ Si ₂ O ₇	Si ₂ (OH) ₆ O	1	6
2	H ₈ Si ₃ O ₁₀	Si ₃ (OH) ₈ O ₂	2	8
3	H₆Si₃O₉	Si ₃ (OH) ₆ O ₃	3	6
4	H₁₀Si₄O₁₃	Si ₄ (OH) ₁₀ O ₃	3	10
5	H ₈ Si ₄ O ₁₂	Si ₄ (OH) ₈ O ₄	4	8
6	H₄Si₄O₁₀	Si ₄ (OH) ₄ O ₆	6	4
7	H₁₀Si₅O₁₅	Si ₅ (OH) ₁₀ O ₅	5	10
8	H₈Si₈O₂₀	Si ₈ (OH) ₈ O ₁₂	12	8

Каждая клетка, содержащая пропуски, оценивается независимо.

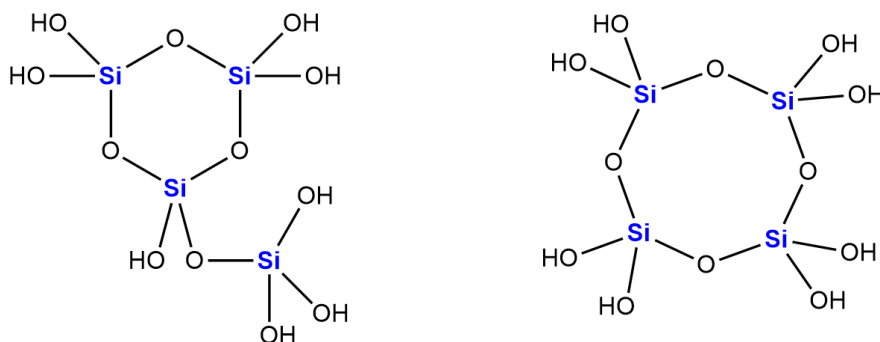
3. Видно, что молекулы H₆Si₂O₇, H₈Si₃O₁₀ и H₁₀Si₄O₁₃ отличаются на группу «H₂SiO₃» (такая группа, на которую отличаются гомологи в ряду, называется гомологической разностью). Значит, следующий член этого ряда – **H₁₂Si₅O₁₆**.

Такая молекула, исходя из нашего подхода в п. 2, содержит 12 OH-групп и 4 мостиковых атома кислорода, которые и соединяют 5 атомов кремния. Структурная формула:



4. Видно, что молекула H₈Si₄O₁₂ содержит цикл, поскольку на 4 атома кремния приходится 4 мостиковых атома кислорода. В таком случае 2 изомера отличаются размером цикла: в одном он шестичленный и содержит 1 атом кремния в ответвлении от цикла, а в другом – восьмичленный и включает все 4 атома кремния.

Структурные формулы изомеров:

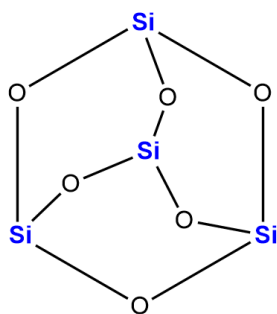


5. Аналогично, молекулы H₁₀Si₅O₁₅ должны быть циклическими. Для такого состава возможен десятичленный цикл, включающий все 5 атомов кремния; восьмичленный цикл, включающий 4 атома кремния и имеющий ответвление из 1 атома кремния; шестичленный цикл, включающий 3 атома кремния и либо 1 ответвление из 2 атомов Si, либо 2 ответвления из 1 атома кремния (причем, либо

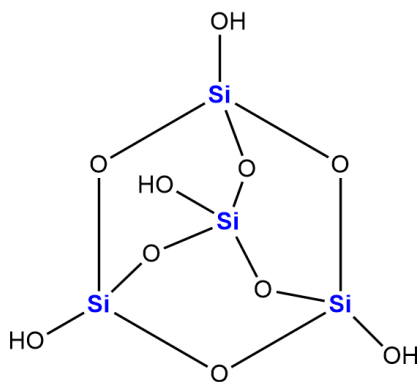
при одном и том же, либо при различных атомах кремния в цикле). Итого получается **4 изомера**.

Примечание: Заметим, что для изомера с шестичленным циклом и 2 ответвлениями при разных атомах цикла формально возможна стереоизомерия, аналогичная стереоизомерии диметилциклопропанов. Если участник олимпиады упомянет этот тип изомерии и даст ответ 5 или 6 (с учетом энантиомеров), то ответ все еще считается верным. Ответы 5 или 6 без соответствующей аргументации не считаются верными.

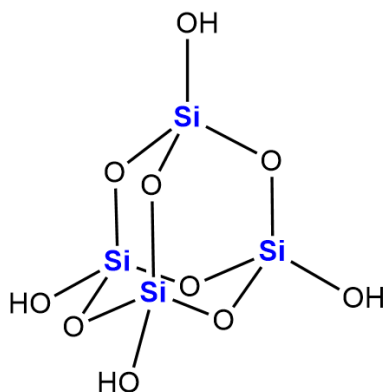
6. 4 атома кремния и 6 мостиковых атомов кислорода можно упаковать в следующую систему, в которой все циклы – шестичленные:



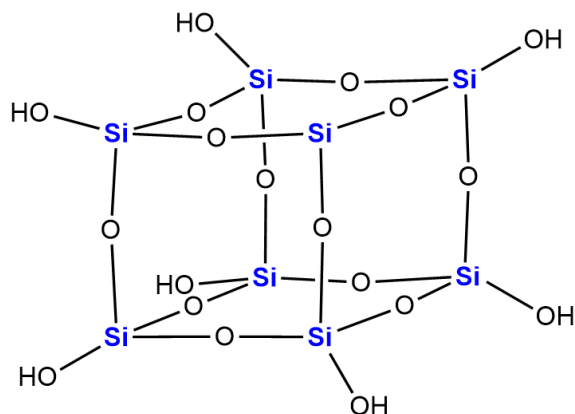
Если завершить эту структуру OH-группами, то получится молекула $H_4Si_4O_{10}$:



Такая структура принимается как верная. В действительности молекула, конечно, не плоская, а имеет форму, аналогичную, например, молекуле P_4O_{10} :



7. Структурная формула молекулы №8:



Система оценивания:

1. Структурная формула и указание формы – по **1 баллу**. Всего **2 балла**.
2. Каждая клетка, содержащая пропуск – по **1 баллу**. Всего **13 баллов**.
3. Молекулярная и структурная формулы – по **1 баллу**. Всего **2 балла**.
4. Структурные формулы 2 изомеров – по **1 баллу**. Всего **2 балла**.
5. Число изомеров – **2 балла**.
6. Структурная формула – **2 балла**.
7. Структурная формула – **2 балла**.

ИТОГО: 25 баллов.