

Константы

Число Авогадро, N_A	6.022×10^{23} моль ⁻¹
Элементарный заряд, e	1.602×10^{-19} Кл
Универсальная газовая постоянная, R	8.314 Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Постоянная Фарадея, F	$96\,485$ Кл моль ⁻¹
Постоянная Планка, h	6.626×10^{-34} Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{\circ C} + 273.15$
Ангстрем, Å	1×10^{-10} м
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6}$ м

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Республиканская олимпиада по химии

Заключительный этап (2022-2023).

Официальный комплект решений 9-класса.

Содержание

Предисловие	3
Задача №1. Кристаллы и проволока (6%)	4
Задача №2. Неизвестный элемент (8%)	5
Задача №3. Серый полупроводник (10%)	6
Задача №4. Электролиз (10%)	7
Задача №5. Старинная монета (10%)	9
Задача №6. Неизвестные соединения и комплексы (12%)	10
Задача №7. Цикл Борна-Фаянса-Габера (14%)	12

Обращение председателя:

Уважаемые участники заключительного этапа!

Поздравляю вас с завершением очередного цикла республиканских олимпиад по химии! Впервые за три года вы вновь смогли собраться в одном месте, попробовать свои силы в решении нестандартных и сложных задач и познакомиться с другими школьниками, которые точно так же любят химию и готовы уделять ей свое свободное время. Уверен, многие из вас приехали с боевым настроем, нацелившись на получение золотой медали или проход в сборную РК. Хотел напомнить, что все туры прошли, надеюсь вы смогли показать все, что знаете (а ведь это самое главное, ваша медаль - побочный эффект), а значит сейчас самое время оглянуться и лучше познакомиться с теми, кто так же как и вы, нервно, ждет своих результатов. Другие участники должны быть соперниками только во время тура, в остальное время - это ваши ближайшие единомышленники. Надеюсь вы сможете создать крепкие товарищеские связи, которые сохраните и после выпуска из школы.

Искренне надеюсь, что вам понравились задания республиканских олимпиад в этом году. Как вы могли заметить, мы старались делать комплекты более сбалансированными, что, на практике, подразумевало присутствие и легких задач, и задач средней сложности и задач, которые будут дифференцировать лучших и самых лучших. В этом году мы хотели особенно отметить вашу способность читать, воспринимать и анализировать графическую информацию. Надеюсь нам удалось сделать комплект достаточно легким, чтобы вы не боялись взяться за решение задач, но достаточно сложным, чтобы вызвать у вас интерес и заставить напрячь извилины. Как и на районном и областном этапе, у нас действует форма обратной связи opros.qazcho.kz - пожалуйста заполните ее. В ближайшее время я проведу совокупный анализ результатов по всем трем этапам и опубликую интересные наблюдения.

Позвольте отдельно отметить всю команду Коллегии [QazChO](https://qazcho.kz), которая работала над комплектами заданий и решений в этом году. Особенная благодарность заместителю председателя Коллегии Молдагулову Галымжану за то, что он педантично вычитывал все комплекты на ошибки и опечатки (может быть такие остались, но их было гораздо больше). Спасибо Жаксылыкову Азамату за то, что создал шаблон ITX для наших комплектов - надеюсь, что вы получаете такое же эстетическое удовольствие от наших комплектов, какое получаю я. Спасибо Жумагулову Нурболату и Торебеккызы Аяулым за перевод заданий и решений на казахский язык. И конечно же спасибо всем 13 составителям этого цикла (над заданиями заключительного этапа работали рекордные 11 человек!).

Составители заданий в цикле РО 2022-2023:

Аманжолов Азим	Жаксылыков Азамат	Курамшин Болат	Молдагулов Галымжан
Бегдаир Санжар	Загрибельный Богдан	Мадиева Малена	Мужубаев Абилямсансур
Бекхожин Жанибек	Касьянов Артем	Мельниченко Даниил	Тайшыбай Айдын
Галикберова Милана			

Конечно, всегда есть что-то, что можно улучшить. Именно это постоянное ощущение того, что ты сделал не все, что мог и двигало мной последние 4 года. Я хотел сохранить (и улучшить) те олимпиады по химии, которые дали старт моей карьере и помогли поступить в МГУ. Несмотря на то, что я всегда старался поступать наиболее правильно (насколько я это понимал в любой отдельно взятый момент времени), оглядываясь назад, нельзя не ужаснуться количеству ошибок, которые были сделаны на моем пути. И я всегда понимал, что каждая такая ошибка могла стоить школьнику шанса поступить в хороший вуз. Поэтому хочется воспользоваться моментом и попросить прощения у всех, кто ощутил эти ошибки на себе.

К сожалению, на этом подходит к концу мое участие в олимпийском движении и исполнение обязанностей председателя [QazChO](https://qazcho.kz). Надеюсь, что вы свяжете свою дальнейшую жизнь с наукой (и может даже химией) и желаю вам удачи в процессе поступления в вузы. Если вы захотите обсудить химию как науку или попросить совета с после-олимпиадной жизнью, вы всегда сможете найти меня на форуме Спроси (ask.bc-pf.org). Продолжайте стремиться к звездам!

Моргунов Антон, председатель Коллегии QazChO

Задача №1. Кристаллы и проволока

Автор: Мадиева М.

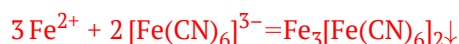
1.1 (2 балла)

Красная кровяная соль - реагент на обнаружение ионов Fe^{2+} . Соответственно, проволока была железная. После реакции, пластинка увеличилась в массе, значит произошла реакция вытеснения металла, атомная масса которого больше атомной массы железа. Кроме этого, измененный цвет в конце реакции подводит нас к меди, что также подтверждается цветом исходных кристаллов. Синие кристаллы меди присущи медному купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

2 балла за полное объяснение. При ответе без доказательств **0.5 балла**.

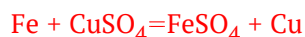
1.2 (4 балла)

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - красная кровяная соль. Качественная реакция на Fe^{2+} :



1.3 (4 балла)

Обозначим прореагировавшее железо как x моль: $\nu(\text{Fe}) = x$ моль. Запишем реакцию:



Изменение массы равно:

$$\Delta m = -m(\text{Fe}) + m(\text{Cu}) = -56x + 64x = 8x = 1.53.$$

$$\text{Отсюда } x = 0.19 \text{ моль.}$$

Найдем исходное и конечное количества сульфата меди, а также количество образовавшегося сульфата железа:

$$\nu'(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})} = \frac{100 \text{ г}}{249.61 \text{ г моль}^{-1}} = 0.40 \text{ моль}$$

$$\nu''(\text{CuSO}_4) = \nu' - x = 0.40 - 0.19 = 0.21 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{FeSO}_4) = x = 0.19 \text{ моль}$$

Также найдем массы и массовые доли компонентов в растворе:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 100 = 300 \text{ г}$$

$$m(\text{раствора}) = m(\text{кристаллов}) + m(\text{H}_2\text{O}) - \Delta m = 100 \text{ г} + 300 \text{ г} - 1.53 \text{ г} = 398.47 \text{ г}$$

$$m(\text{CuSO}_4) = \nu''(\text{CuSO}_4) \cdot M(\text{CuSO}_4) = 0.21 \text{ моль} \cdot 159.61 \text{ г моль}^{-1} = 33.52 \text{ г}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = \nu(\text{FeSO}_4) \cdot M(\text{FeSO}_4) = 0.19 \text{ моль} \cdot 151.91 \text{ г моль}^{-1} = 28.86 \text{ г}$$

$$w(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{m(\text{раствора})} = \frac{33.52 \text{ г}}{398.47 \text{ г}} \cdot 100\% = 8.41\%$$

$$w(\text{FeSO}_4) = \frac{m(\text{FeSO}_4)}{m(\text{раствора})} = \frac{28.86 \text{ г}}{398.47 \text{ г}} \cdot 100\% = 7.24\%$$

4 балла за полное правильное решение. До **2 баллов** за правильные промежуточные расчеты без правильного ответа. За использование целых атомных масс снимается **0.5 балла**.

Задача №2. Неизвестный элемент

Автор: Бегдаир С.

2.1 (8 баллов)

Нахождение энтальпии образования X_6 из X:

$$\Delta_r H_6 = 0.75\Delta_r H_1 - 0.75\Delta_r H_3 - 1.5\Delta_r H_4 + \Delta_r H_2 = 139.2 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Используя найденное $\Delta_r H_6$, можно получить реакцию получения X_3 из X суммируя 0.5 шестой реакции и 0.5 пятой реакции:

$$\Delta_r H_7 = 0.5\Delta_r H_5 + 0.5\Delta_r H_6 = -42.55 \text{ кДж моль}^{-1}$$

За нахождение каждой энтальпии – 4 балла (общ. 8 баллов).

2.2 (4 балла)

В молекуле X_6 присутствуют 6 X–X связей, что значит разлом молекулы X_6 сопровождается поглощением $6E_{св}$. Для нахождения энергии связи в молекуле X_2 , мы суммируем 2 средних энергии связи и $1/3$ второй реакции.

$$E_{св}(X_2) = 2E_{св}(X_6) + \frac{1}{3}\Delta_r H_2 = 315 \text{ кДж моль}^{-1}$$

За нахождение средней энергии связи – 4 балла

2.3 (3 балла)

Находим молярную массу смеси:

$$M_{\text{смесь}} = 6.621 \cdot 29 = 192 \text{ г моль}^{-1}$$

Находим общее давление:

$$p_0 = \sum_{i=2}^8 p(X_i) = 50.1 \text{ кПа}$$

Вместо использования химических количеств веществ, используем парциальные давления для формулы средней молярной массы. Обозначим за x атомную массу элемента X:

$$M_{\text{смесь}} = \sum_{i=2}^8 M(X_i) \times \frac{p(X_i)}{p_0} = \sum_{i=2}^8 i \times x \times \frac{p(X_i)}{p_0}$$

В итоге получаем:

$$192 = 6x \implies x = 32 \text{ (S)}$$

За нахождение неизвестного элемента – 3 балла

Задача №3. Серый полупроводник

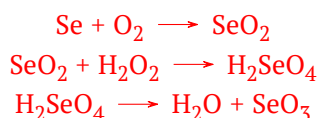
Автор: Бекхожин Ж.

3.1 (3 балла)

То что **X** - полупроводник означает что **X** находится на основной диагонали основных групп. **A** это оксид вида X_2O_y . Перебором разных значений у получаем следующие значения молярных масс:

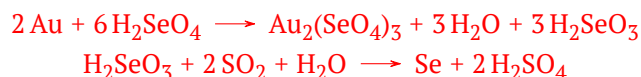
19.74; 39.48; 59.2; 78.96; 98.7; 118.44; 138.17; 157.91 г/моль

Из элементов, близких к этим массам лишь селен имеет приемлемую формулу оксида и свойства полупроводника, тогда **X** - Se(**1 балл**), **A** - SeO_2 (**0.5 балла**). Тогда **B** это тоже оксид; из массовой доли получается что **B** - SeO_3 (**0.5 балла**), тогда **Б** - H_2SeO_4 (**0.5 балла**). **0.2 балла** за каждую из двух первых реакций, **0.1 балла** за последнюю.



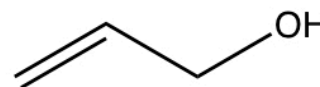
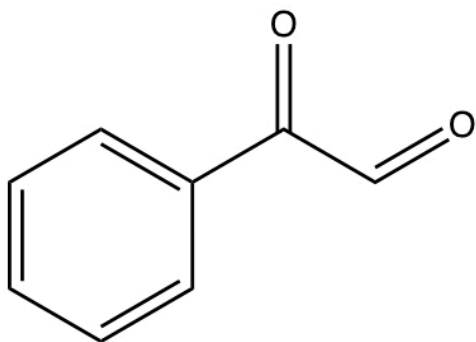
3.2 (2 балла)

Из описания следует что **M** - Au(**0.5 балла**). Из массовой доли селена в **Г** получаем что **Г** - H_2SeO_3 (**0.5 балла**), из массовой доли серы **Д** - SO_2 (**0.5 балла**). Из масс прореагировавших веществ получается что на 1 моль золота приходится 3 моля селеновой кислоты. **0.4 балла** за первую реакцию, **0.1 балла** за последнюю.



3.3 (3 балла)

Из качественной реакции можно определить наличие альдегидной группы в **Е**. Поскольку связи C-C не разрушались и не создавались, в молекуле должно остаться 8 атомов углерода. Перебирая число атомов кислорода понимаем что в **Е** два атома кислорода и 6 атомов водорода. С учетом наличия альдегидной группы, это фенилглиоксаль (структура слева, **1.5 балла**). Кислый протон в **Ж** это протон спирта, с учетом массовой доли единственный вариант это аллиловый спирт так как енолы были бы в основном в виде кетонов и альдегидов которые имеют гораздо большее значение pK_a (структура справа, **1.5 балла**).



Задача №4. Электролиз

Автор: Мадиева М.

4.1 (7 баллов)

Из условия следует, что реакция в первом электролизере прошла полностью:



По закону Фарадея находим количество вещества продуктов реакции:

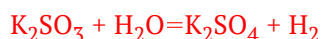
$$v(\text{H}_2) = v(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{I * t}{n * F} = \frac{54 * 1800}{2 * 96485} = 0.5 \text{ моль}$$

$$v(\text{CO}_2) = 2 * v(\text{H}_2) = 2 * 0.5 = 1 \text{ моль}$$

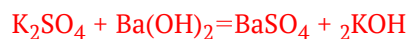
Количество вещества ацетата натрия также будет равно 1 моль

За правильные уравнения **2 балла**

Количество электричества во втором и первом электролизера такое же, т.е. там прошла реакция с образованием по 1 моль продуктов:



После смешения растворов выпал осадок сульфата бария:



За правильные уравнения **3 балла**

Найдем объем газов и массу осадка:

$$v_{\text{газов}}^1 \text{ раствор} = v(\text{C}_2\text{H}_6) + v(\text{CO}_2) + v(\text{H}_2) = 0.5 \text{ моль} + 1 \text{ моль} + 0.5 \text{ моль} = 2 \text{ моль}$$

$$v_{\text{газов}}^2 \text{ раствор} = v(\text{H}_2) = 1 \text{ моль}$$

$$v_{\text{газов}}^3 \text{ раствор} = v(\text{Cl}_2) + v(\text{H}_2) = 1 \text{ моль} + 1 \text{ моль} = 2 \text{ моль}$$

$$v_{\text{газов}}^{\text{суммарно}} = 2 \text{ моль} + 1 \text{ моль} + 2 \text{ моль} = 5 \text{ моль}$$

$$V(\text{газов}) = v_{\text{газов}}^{\text{суммарно}} * V_m = 5 \text{ моль} * 22.4 \text{ л моль}^{-1} = 112 \text{ л}$$

$$m(\text{BaSO}_4) = v(\text{BaSO}_4) * M(\text{BaSO}_4) = 1 \text{ моль} * 233.36 \text{ г моль}^{-1} = 233.36 \text{ г}$$

За правильные уравнения **2 балла**

За использование целых атомных масс снимается **0.5 балла**.

4.2 (4 баллов)

При пропускании полученных газов через избыток раствора щелочи поглощается углекислый газ и хлор:



Такая же реакция происходит при стоянии раствора щелочи на воздухе.

Таким образом, конечный раствор состоит из смеси NaOH, Na₂CO₃, NaClO и NaCl. При стоянии гипохлорит разлагается на хлорид и кислород (разложение ускоряет хлорид натрия, 0.5 баллов). Определение карбоната натрия можно произвести с помощью ионов Ba²⁺ (0.5 баллов). Хлорид натрия можно определить добавив AgNO₃ (0.5 баллов). Определить гидроксид натрия можно добавив MnCl₂, CuCl₂ и т.д. (0.5 баллов). *(Принимаются другие варианты, не противоречащие качественному определению.)*

Задача №5. Старинная монета

Автор: Касьянов А.

5.1 (8 баллов)

Для начала следует проанализировать информацию о сплаве и металлах, входящих в его состав. Довольно легко угадать **золото**, подтверждением чему являются следующие детали:

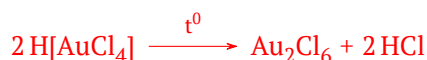
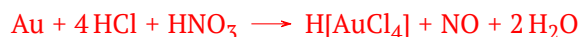
- 1) Монета имела **желтовато-белый** цвет;
- 2) Часть монеты растворилась в **царской водке**;
- 3) Раствор, полученный после растворения монеты имел **ярко-жёлтый** цвет.

Второй металл, скорее всего, серебро, т.к.

- 1) Часть монеты **не растворилась** в царской водке, т.к. серебро в ней покрывается слоем хлорида, который останавливает дальнейшую реакцию;
- 2) Металл промыли **аммиачным раствором**, что может свидетельствовать о наличии **хлорида серебра**.

3) Сплав золота с **серебром** с добавлением небольшого количества меди, электрум, использовали в древности для изготовления монет.

Для начала следует вычислить массу золота, используя массу желтого порошка, который соответствует либо AuCl_3 , либо Au_2Cl_6 и образуется в результате следующих реакций:



$$n_{\text{Au}} = 2n_{\text{Au}_2\text{Cl}_6} = 2 \times \frac{m_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}}{M_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}} = 2 \times \frac{12.319}{606.7} = 0.0203 \text{ моль}$$

$$m_{\text{Au}} = n_{\text{Au}} \times M_{\text{Au}} = 0.0203 \times 197 = 8 \text{ г}$$

Поскольку серебро в царской водке покрылось слоем хлорида, его промывали с помощью аммиачного раствора, в котором хлорид серебра растворим:



Следовательно, 1.664 г твёрдого остатка включают в себя чистое серебро и его хлорид, а 1.000 г блестящего твёрдого остатка является ничем иным, как чистым серебром. Значит масса хлорида серебра составила 0.664 г, в которых содержалось количество серебра, равное:

$$m_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} \times M_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgCl}}} \times M_{\text{Ag}} = \frac{0.664}{143.35} \times 107.9 = 0.485 \text{ г}$$

$$m_{\text{Ag,общее}} = 0.485 + 1 = 1.485 \text{ г}$$

Таким образом, общая масса **электрума** должна составлять $1.485 + 8.000 = 9.485 \text{ г}$.

Итого: по 2 балла за указание и доказательство наличия каждого из двух металлов (по 0.25 балла за указание металлов без доказательства); по 2 балла за расчёт их масс;

Задача №6. Неизвестные соединения и комплексы

Автор: Курамшин Б.

6.1 (8 баллов)

Соль **Б** – соль аммония, так как разлагается без твердого остатка. Судя по белому осадку с баритовой водой, это карбонат или сульфит аммония (или соответствующие кислые соли). Перебором продуктов разложения видим, что смесь $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ имеет указанную в условии среднюю молярную массу $0.828 \cdot 29 = 24.0 \text{ г моль}^{-1}$. **Б** – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Из массовых долей указанных элементов можно рассчитать соотношение числа их атомов в **В**:

$$\nu(\text{N}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) : \nu(\text{Cl}) = 4 : 12 : 3 : 1$$

то есть в формуле есть фрагмент $\text{N}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cl}$. Рассчитаем молярную массу в расчете на этот фрагмент, например, используя массовую долю азота: $4 \cdot 14 / 0.2518 = 222.4 \text{ г моль}^{-1}$. За вычетом фрагмента $\text{N}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cl}$ остается 70.9 г моль^{-1} . Логично предположить, что **В** содержит металл, так как образует какой-то комплекс при взаимодействии с кислотой, и что **В** содержит карбонат-ионы (получен взаимодействием с карбонатом аммония). Тогда вычтем 1 атом углерода, в остатке получим 58.9 г моль^{-1} , что точно соответствует кобальту. Итак, молекулярная формула **В** – $\text{CoN}_4\text{H}_{12}\text{CO}_3\text{Cl}$. Видно, что азот и водород легко группируются в молекулы аммиака: $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\text{Cl}$. Это комплекс кобальта(III), для него типично КЧ = 6, поэтому во внутренней сфере кроме аммиака должен быть бидентантный карбонат-ион: **В** – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$.

Белый осадок, растворимый в аммиаке – очевидно, хлорид серебра. Значит, **А** – это хлорид кобальта, причем в степени окисления +2 (+3 – сильный окислитель, к тому же при реакции продувался воздух, способствующий окислению). Расчет показывает, что CoCl_2 не подходит по данным о массе осадка, значит, **А** – это $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

$$\nu(\text{AgCl}) = 0.1728 / 143.22 = 1.206 \times 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{CoCl}_2) = 0.5\nu(\text{AgCl}) = 6.028 \times 10^{-4} \text{ моль}$$

$$M(\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 0.1 / (6.028 \cdot 10^{-4}) = 165.9 = 58.9 + 35.45 \cdot 2 + 18n \implies n = 2$$

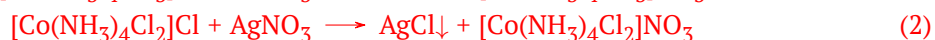
А – $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Удобство комплекса **В** в качестве источника комплексов, имеющих два изомера, при взаимодействии с кислотами, намекает на то, что в кислотах разлагается только карбонат, и этот путь приводит к комплексам типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$, которые могут иметь цис- и транс-изомеры. Значит, **Г** – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Формулы веществ **А** – **Г** – по 2 балла. Всего 8 баллов

6.2 (4 балла)

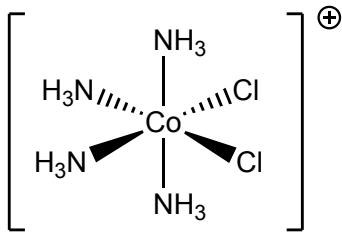
Уравнения реакций:



2 уравнения реакций по 2 балла. Всего 4 балла

6.3 (2 балла)

Поскольку замещению подвергся карбонат-ион, который может занимать только 2 соседние позиции в октаэдре, то образуется цис-изомер комплекса (2 балла):



6.4 (4 балла)

Рассчитаем молярную массу **Д**:

$$\rho = \frac{2M}{N_A a^3} \implies M = \frac{1}{2} \rho N_A a^3 = 0.5 \times 2.123 \times 6.02 \times 10^{23} \times 624.71 \times 10^{-24} = 399.2 \text{ г моль}^{-1}$$

По условию, **Д** также содержит 4 молекулы аммиака, то есть фрагмент $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$. Из степеней окисления фосфора (+5) и кислорода (-2) следует, что в формуле $\text{H}_x\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$:

$$= 2(3n + 1)5n = n + 2$$

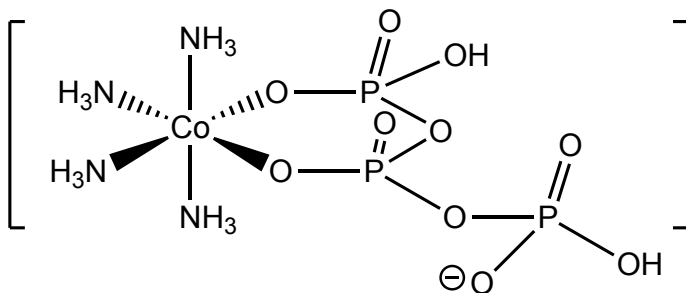
Полифосфат должен иметь заряд -3, так как комплекс нейтральный, а значит, общая формула **Д** - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_{n-1}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

$$399.2 = 58.9 + 174 + (n - 1) + 31n + 16(3n + 1) + 18m$$

Наиболее близкое решение в целых числах - $n = 3$, $m = 1$. Формула **Д** - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установление формулы фосфатного лиганда - 2 балла. Верная формула комплекса - 2 балла. Всего за п.4 - 4 балла.

6.5 (3 балла)

Структура дигидротрифосфат-иона ($\text{HOP}(\text{O})_2\text{-O-P}(\text{O})_2\text{-P}(\text{O})_2(\text{OH})^{3-}$) позволяет сформировать шестичленный цикл с участием атомов фосфора, кислорода и кобальта, если координируется концевой атом кислорода и атом кислорода при центральном атоме фосфора (структура - 3 балла):



Задача №7. Цикл Борна-Фаянса-Габера

Автор: Жақсылықов А.

7.1 (1 балл)

$$\begin{aligned}\Delta H_A &= \Delta H_{\text{обр}}(\text{Li}_2\text{O}(\text{тв})) \\ \Delta H_B &= 2\Delta H_{\text{a}}(\text{Li}) + \Delta H_{\text{a}}(\text{O}_2) \\ \Delta H_C &= 2\Delta H_{\text{ион}}(\text{Li}) \\ \Delta H_D &= \Delta H_{\text{ср}}(\text{O}) \\ \Delta H_E &= \Delta H_{\text{ср}}(\text{O}^-)\end{aligned}$$

По 0.2 балла за каждое верное выражение.

7.2 (1 балл)

$$\Delta H_A = \Delta H_B + \Delta H_C + \Delta H_D + \Delta H_E + \Delta H_F$$

Отсюда выразим ΔH_F

$$\begin{aligned}\Delta H_F &= \Delta H_A - \Delta H_B - \Delta H_C - \Delta H_D - \Delta H_E \\ \Delta H_F &= -597.9 - 567.8 - 1039 + 141 - 798 = -2862 \text{ (кДж моль}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

-0.3 балла если дано число с 5 значимыми цифрами и более.

7.3 (3 балла)

Значения для энергии первого и второго сродства к электрону для кислорода даны в предыдущем пункте (ΔH_D , ΔH_E). $\Delta H_{\text{a}}(\text{O}_2) = 1/2 \cdot D(\text{O}=\text{O}) = 249.2 \text{ кДж моль}^{-1}$.

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{реш}}(\text{Na}_2\text{O}) &= -414.2 - 107.5 \times 2 - 249.2 - 495.2 \times 2 + 141 - 798 = -2526 \text{ (кДж/моль)} \\ \Delta H_{\text{реш}}(\text{K}_2\text{O}) &= -361.5 - 89.0 \times 2 - 249.2 - 418.2 \times 2 + 141 - 798 = -2282 \text{ (кДж/моль)}\end{aligned}$$

По 1.5 балла за каждое правильное вычисление. 1.2 балла если дано число с 5 значимыми цифрами и более.

7.4 (2 балла)

Энтальпии кристаллической решетки оксидов этих металлов уменьшаются (по модулю) вниз по группе.

1. Уменьшается энергия ионизации металла из-за увеличения атомного радиуса и увеличения экранирования за счет появления нового электронного уровня. (Способствует уменьшению энтальпии решетки по модулю.) (1 балл)
2. Уменьшается энергия атомизации металла из-за увеличения атомного радиуса, из-за чего металлическая связь становится слабее. (Способствует уменьшению энтальпии решетки по модулю.) (1 балл)

7.5 (4 балла)

Стабильность оксидов щелочных металлов понижается вниз по группе, что также выражается в уменьшении (по модулю) энтальпии образования, из-за чего основной продукт сгорания тоже будет изменяться. (1 балл)

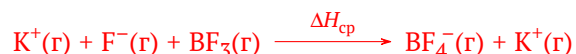


7.6 (6 баллов)

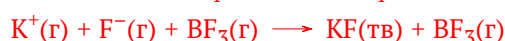
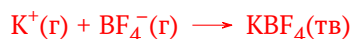
В пункте спрашивается энтальпия сродства к фторид-иону для BF_3 , то есть:



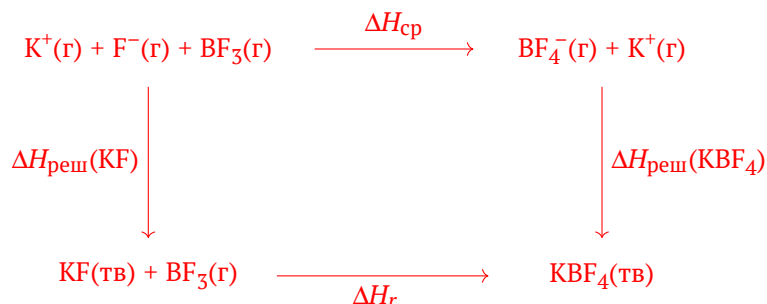
Значение энтальпии не изменится если добавить $\text{K}^+(\text{г})$ с обеих сторон.



Теперь из соединений справа можно написать реакцию образования кристаллической решетки KBF_4 , а из соединений слева можно написать реакцию образования кристаллической решетки KF .



А цикл можно замкнуть, соединив продукты этих реакций в одну реакцию, чью энтальпию (ΔH_r) мы можем найти из энтальпий образования из таблицы. Тогда получится



$$\Delta H_r = \Delta H_f(\text{KBF}_4) - \Delta H_f(\text{KF}) - \Delta H_f(\text{BF}_3) = -185.7 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{ср}} = \Delta H_{\text{реш}}(\text{KF}) + \Delta H_r - \Delta H_{\text{реш}}(\text{KBF}_4) = -360 \text{ кДж моль}^{-1}$$

За реакцию сродства к фторид-иону для BF_3 — 1 балл.

За изображение правильного цикла — 3 балла.

За расчет ΔH_r — 1 балл.

За конечный ответ — 1 балл.

7.7 (2 балла)

$$U(\text{Li}_2\text{O}) = 8.988 \times 10^9 \times \frac{6.022 \times 10^{23} \times 2.51939 \times 1 \times (-2) \times (1.6 \times 10^{-19})^2}{(0.59 + 1.42) \times 10^{-10} \times 10^3} \times \left(1 - \frac{1}{6}\right) = -2895 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$U(\text{Na}_2\text{O}) = 8.988 \times 10^9 \times \frac{6.022 \times 10^{23} \times 2.51939 \times 1 \times (-2) \times (1.6 \times 10^{-19})^2}{(0.99 + 1.42) \times 10^{-10} \times 10^3} \times \left(1 - \frac{1}{7}\right) = -2483 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$U(\text{K}_2\text{O}) = 8.988 \times 10^9 \times \frac{6.022 \times 10^{23} \times 2.51939 \times 1 \times (-2) \times (1.6 \times 10^{-19})^2}{(1.37 + 1.42) \times 10^{-10} \times 10^3} \times \left(1 - \frac{1}{8}\right) = -2190 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Значения энергий кристаллических решеток близки к значениям соответствующих энтальпий.

За 1 правильное значение энергии — 1 балл, за 2 правильных значения энергии — 1.5 балла, за 3 правильных значения энергии — 2 балла.

-1 балл, если значения положительные.

-0.3 балла, если значимых цифр 5 и более.

7.8 (1 балл)

В этой теории учитываются электростатические взаимодействия между катионами и анионами, между электронами и между ядрами. Поэтому большую разницу с экспериментальным значением можно объяснить значительной степенью ковалентности связей в CdI_2 .