Теоретический тур
Задания 9 класса

Задача 1. Хроматы и не только

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	Всего	% от общего
4	4	6	8	4	6	6	4	**42**	**9**

Хромат-ионы в силу заряда и геометрии образуют много нерастворимых в воде солей. Так, например, при взаимодействии раствора дихромата калия с нитратом бария выпадает осадок хромата (а не дихромата) бария, причем раствор над осадком даже в присутствии избытка нитрата бария остается желтым (***реакция 1***). Та же реакция при добавлении ацетата калия идет с образованием большего количества осадка хромата бария, а остаточной желтой окраски раствора не оказывается (***реакция 2***).

1.1. Изобразите структурную формулу хромат- и дихромат-ионов. Опишите словесно их геометрию.

1.2. Запишите уравнения ***реакций 1*** и ***2***.

Известны произведения растворимости хромата серебра ($1.1 \cdot 10^{-12}$) и хромата бария ($1.1 \cdot 10^{-10}$).

1.3. Определите, выпадает ли осадок при смешении равных объёмов насыщенных растворов хромата бария и хромата серебра. Если выпадает, то укажите, какой.

1.4. В чистую воду поместили твердые хромат серебра и хромат бария. Каковы равновесные концентрации ионов бария, серебра и CrO_4^{2-} в растворе над смесью осадков?

1.5. Какая масса осадка выпадает при смешении 100 мл 0.0001 М $Ba(NO_3)_2$ с 100 мл 0.0002 М K_2CrO_4?

В сильнокислой среде из растворов хроматов удается выделить три- и тетрахроматы, имеющие аналогичное хроматам и дихроматам строение.

1.6. Составьте ионные уравнения реакций образования три- и тетрахромат-ионов из дихромат-ионов в кислой среде. Укажите, как лучше получать эти соли – из концентрированных или из разбавленных растворов.

Молибден, аналог хрома по группе, в высшей степени окисления также образует различные анионы, имеющие, однако, совершенно иное строение.

1.7. Определите формулы (в виде $Mo_xO_y^{n-}$) молибдат-ионов, структуры которых изображены на рисунках ниже. Первая структура имеет ось симметрии 2 порядка и состоит из 8 октаэдров. В центре каждого октаэдра находится атом молибдена, в вершинах – кислород.





1.8. Какой из двух указанных анионов образуется в более кислой среде? Ответ обоснуйте.

Задача 2. Космос не для меня! – Часть 1

2.1	2.2	2.3.1	2.3.2	2.3.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всего	% от общего
1	1	0.5	1.5	1	1	3	2	6	**17**	**9**

Адиабатическое расширение газа — это термодинамический процесс, в ходе которого газ расширяется без обмена теплотой с окружающей средой. Адиабатическое расширение газа используют в холодильных системах, которые позволяют осуществлять охлаждения различных тел за счет совершения работы, например, в работе компрессора, где газ подвергается сжатию с высокой скоростью, что приводит к нагреванию его и дальнейшему охлаждению при расширении.

В ходе адиабатического процесса изменения давления и объёма идеального газа связаны соотношением:

$$pV^{\gamma} = p_0 V_0^{\gamma},$$

где $\gamma = c_p/c_V$ – показатель адиабаты (отношение изобарной и изохорной теплоемкости газа, которые для идеального газа отличаются на величину R: $c_p = c_V + R$), p_0 и V_0 – начальные давление и объём газа.

2.1. Получите аналогичное уравнение, связывающее начальные и текущие объём и температуру идеального газа в течение адиабатического процесса. Приведите Ваши выкладки.

2.2. Во сколько раз отличаются конечные температуры при изобарном и адиабатическом расширении 10.00 л идеального газа с c_V = 13 Дж/(моль·К) до втрое большего объёма?

2.3. 0.15 моль идеального газа при температуре 500 К и 2 атм подвергли адиабатическому расширению до 15 л и 171 К.

2.3.1. Рассчитайте начальный объём и конечное давление газа.

2.3.2. Рассчитайте показатель адиабаты газа и его изохорную и изобарную теплоемкость.

2.3.3. Каково число атомов в молекуле газа?

Обычный домашний холодильник не подходит для космоса, так как его работа зависит от силы тяжести, используемой в компрессорной системе для распределения хладагента. Как известно, сила тяжести в условиях невесомости отсутствует.

В Центре космических полетов имени Годдарда (NASA) ведется разработка адиабатического размагничивающего холодильника (ADR) для использования в космосе. В начале 1980-х годов доктор Стивен Каслз разработал и построил демонстрационную модель холодильника, пригодную для использования на космических станциях. Адиабатическое размагничивающее охлаждение — это метод достижения сверхнизких температур вплоть до 10^{-4} К, не зависящий от гравитации.

С технической точки зрения, образец парамагнетика погружается в жидкий гелий, играющий роль теплоносителя. На этом этапе неспаренные электроны парамагнетика ориентированы случайным образом и суммарное магнитное поле равно нулю. Далее включают мощное магнитное поле и происходит упорядочение магнитных моментов. При этом энтропия системы снижается от значения энтропии неупорядоченного парамагнетика до значения упорядоченного парамагнетика, а температура поддерживается постоянной, поскольку теплота от образца передается окружению. Затем, откачав гелий, прерывают термический контакт между образцом и холодным резервуаром, и убирают внешнее

магнитное поле. Это адиабатическая стадия процесса, в ходе которой понижается температура образца, а энтропия не изменяется, хотя вещество переходит обратно из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Цикл неупорядоченное → упорядоченное → неупорядоченное в конечном итоге приводит к понижению температуры.

2.4. Кратко объясните, почему энтропия образца на последней стадии остается постоянной.

Можно показать, что при температурах, близких к нулю, энтропия вещества пропорциональна кубу температуры: $S = aT^3$. Для образца некоторого парамагнетика значение коэффициента пропорциональности a (в единицах, соответствующих температуре в кельвинах и энтропии в Дж/(моль·K)) составляет 5.33 (для неупорядоченного состояния) и 4.19 (для упорядоченного состояния).

2.5. Качественно на одном графике изобразите зависимость энтропии упорядоченного и неупорядоченного состояния вещества от температуры вблизи 0 K. Отметьте на полученном графике линиями 1 цикл неупорядоченное → упорядоченное → неупорядоченное, описанный выше.

2.6. Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся в процессе намагничивания 1 моль образца при 0.7 K.

2.7. Сколько циклов работы ADR потребуется для охлаждения 1 моля образца от 0.7 K до 0.01 K? А сколько циклов нужно для охлаждения до 10^{-4} K?

Задача 3. Космос ~~не~~ для меня! – Часть 2

3.1	3.2	3.3	3.4	Всего	% от общего
12	4	10	8	**34**	**7**

В качестве источника охлаждения в адиабатическом размагничивающем холодильнике (ADR) NASA используют соли **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**. Все парамагнитные ионы металлов в составе солей разные, однако они имеют между собой много общего:

- Все соли содержат единственный анион, причем один и тот же.
- Все соли являются кристаллогидратами, растворимыми в воде.
- Две соли изоструктурны и относятся к известному типу двойных солей; три другие соли также изоструктурны и относятся к другому известному классу двойных солей;
- Все соли содержат парамагнитный ион металла в его самой устойчивой степени окисления в кислой среде в водном растворе.
- Все соли не радиоактивны.
- Добавление щелочи к растворам солей **A**-**F** приводит к выпадению осадка, а для солей **A**-**C** выпадение осадка сопровождается выделением газа (***реакция 1***). В двух случаях осадок хорошо растворим в избытке щелочи (***реакции 2,3***), в одном случае – осадок растворяется в избытке щелочи с трудом (***реакция 4***), еще в одном случае осадок на воздухе темнеет (***реакция 5***). В двух оставшихся случаях осадок нерастворим в 1M щелочи.
- Молярная масса всех солей в расчете на один парамагнитный ион металла лежит в диапазоне от 370 до 500 г/моль.

- Раствор каждой соли при добавлении раствора хлорида бария или нитрата свинца даёт белый осадок.

Добавление раствора **C** к избытку раствора цианида калия приводит к синему раствору, содержащему четырехзарядные октаэдрические анионы (***реакция 6***); на воздухе синий раствор окисляется с образованием красного раствора (***реакция 7***). Обратное смешение реагентов и использование недостатка цианида калия ведет к образованию осадка, который в безводном состоянии содержит 22.72% калия и 20.94% углерода и содержит 2 типа парамагнитных ионов одного и того же элемента (***реакция 8***). Вещество **F** реагирует с раствором иодида калия с образованием смеси осадков (***реакция 9***), а **A** – с образованием одного осадка (***реакция 10***).

Для определения количества неспаренных электронов в металлах были измерены спиновые магнитные моменты для соответствующих солей (в расчете на 1 парамагнитный ион). Также было измерено массовое содержание воды. Данные представлены в таблице:

	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
μ, мБ	6.1	3.9	6.0	8.0	4.0	1.7
$w(H_2O)$, %	44.8	27.3	27.6	19.3	43.3	24.5

3.1. Определите вещества **A**-**F**.

3.2. Назовите оба структурных типа двойных солей, к которым относятся две и три из 6 солей, соответственно.

3.3. Запишите уравнения ***реакций 1 – 10*** (происходящие в растворе реакции запишите только в ионном виде).

3.4. Изобразите расщепление орбиталей для парамагнитных ионов в составе солей **A** и **E**, заполните орбитали электронами и рассчитайте энергию стабилизации кристаллического поля (ЭСКП).

Задача 4. Растворимость хлора

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Всего	% от общего
4	2	4	4	2	2	4	6	**28**	**11**

Газообразный хлор незначительно растворим в воде. В кислых и нейтральных средах основным равновесием, описывающим растворимость хлора, является реакция 1:

(1) $H_2O + Cl_{2(г)} \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HClO$

Для этой реакции при 298 K известно значение $\Delta_r G° = +24.12$ кДж/моль.

4.1. Рассчитайте константу равновесия реакции 1, общую растворимость хлора в воде (в г/л) при равновесном давлении газообразного хлора 1 бар, а также pH раствора в этих условиях. Считайте, что других равновесий в системе нет.

Побочным равновесием является диссоциация хлорноватистой кислоты:

(2) $HClO \rightleftarrows H^+ + ClO^-$

Известно, что $K_a(HClO) = 3.16 \cdot 10^{-8}$. Покажем, что в кислой среде диссоциацией хлорноватистой кислоты можно пренебречь.

4.2. Рассчитайте, какая доля HClO диссоциирует на ClO^- при pH = 3.00.

4.3. При каком давлении хлора над раствором хлора в воде достигается pH, при котором доля ClO^- достигает 0.1%?

В действительности, хотя равновесием (**2**) можно пренебречь, расчёт сильно недооценивает растворимость хлора, поскольку в растворе существует и молекулярная форма хлора, то есть реализуется ещё одно равновесие 3:

(3) $Cl_{2(г)} \rightleftarrows Cl_{2(р\text{-}р)}$

Известно, что при парциальном давлении хлора 1 бар его фактическая растворимость равна 6.50 г/л.

4.4. Рассчитайте константу равновесия реакции 3.

4.5. Рассчитайте константу равновесия процесса: $H_2O + Cl_{2(р\text{-}р)} \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HClO$.

Для участников реакции 1 известны стандартные энтальпии образования:

Вещество/ион	$H_2O_{(ж)}$	$HClO_{(р\text{-}р)}$	$H^+_{(р\text{-}р)}$	$Cl^-_{(р\text{-}р)}$
$\Delta_f H°$ / кДж·моль$^{-1}$	−285.8	−123.2	0.0	−167.0

4.6. Рассчитайте изменение энтальпии $\Delta_r H°$ и изменение энтропии $\Delta_r S°$ для реакции 1.

4.7. Оцените pH водного раствора хлора при его равновесном давлении 1 бар при 10 °C.

В щелочных средах основной реакцией, отражающей равновесие между газом и раствором, является реакция 3:

(4) $3Cl_{2(г)} + 6OH^- \rightleftarrows 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$

Известно, что константа равновесия этой реакции при 298 K равна $1.136 \cdot 10^{75}$.

4.8. Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуреакции превращения ClO_3^- в Cl^- при pH = 14.00, если $E^\circ_{Cl_2/2Cl^-}$ = 1.36 В.

Задача 5. Неорганическая угадайка

5.1	5.2	Всего	% от общего
30	2	**32**	**8**

При сливании растворов солей **С1** и **С2** выделяется газ **Г1**. Из раствора при этом можно выкристаллизовать **С3**.

При сливании растворов солей **С1** и **С4** выделяется газ **Г2**, а из полученного раствора также может быть выделен **С3**.

Газы **Г1** и **Г2** при смешении в водном растворе дают осадок, который растворяется при интенсивном кипячении в растворе NaOH. В зависимости от продолжительности проведения реакции из раствора могут быть выделены **С5** или **С6**, а также **С7**. Растворение **С5** в воде и пропускание газа **Г1** приводит к образованию только **С2**.

При попытке выделения из раствора соль **С4** кристаллизуется с образованием **С8** и **С9**, а **С1** в аналогичных условиях даёт **С10**. Известно, что соль **С4** нестабильна в водном растворе и медленно окисляется кислородом воздуха. Полученный раствор содержит смесь веществ; в ходе кристаллизации из него могут быть выделены **С11**-**С13**,

С1-**С3** и **С5**-**С13** имеют одинаковый качественный состав, а **С4** имеет с этими солями на один общий элемент меньше.

Многие из зашифрованных солей проявляют сильные восстановительные свойства, например, реагируют с иодом. В таблице ниже приведены количественные данные по массе иода, который реагирует с навеской соли массой 1.000 г:

Соль	*m*(соли) / г	*m*(I_2) / г
C5	1.000	1.006
C7	1.000	1.057
C8	1.000	2.756
C9	1.000	2.305
C11	1.000	1.268
C12	1.000	1.293
C13	1.000	0.887

5.1. Установите формулы солей **C1**-**C13** и газов **Г1**-**Г2**.

5.2. Напишите уравнение реакции, протекающей при сливании водных растворов солей **C2** и **C4**.

Задача 6. Сложные формы простых элементов

6.1	6.2	6.3	6.4	Всего	% от общего
7	3	2	4	**16**	**8**

Несмотря на то, что простые вещества большинства *p*-элементов уже подробно исследованы, поиск их новых модификаций представляет большой интерес. Однако перед попытками синтеза потенциальных модификаций необходимо проводить оценку их стабильности, в чём могут помочь термодинамические циклы.

Потенциальной аллотропной модификацией элемента *X* является простое вещество X_8 ионного строения, содержащее катион Y^+ и анион Z^-, которые встречаются в составе других ионных соединений.

Натриевая соль аниона Z^- может быть получена пропусканием газа **A** через раствор соли **B** в растворителе **C** (*реакция 1).* Теоретически в этом процессе из 3.09 г **A** и 5.47 г **B** можно получить 4.56 г Na*Z*.

Получаемую из Na*Z* кислоту H*Z* затем можно использовать для синтеза катиона Y^+. Для этого H*Z* при -78 °C вводят во взаимодействие с солью **D** (*реакция 2)*, получаемой из пентафторида сурьмы и газа **E**, плотность которого примерно в полтора раза превышает плотность H*Z*. В результате образуется вещество **F**, содержащее Y^+.

Из 3.91 г Na*Z* и 18.37 г **F** теоретически может быть получено 6.75 г X_8, однако провести такой синтез до сих пор не удалось (*реакция 3)*.

6.1. Установите элемент *X* и формулы соединений **A**-**F**.

6.2. Запишите уравнения *реакций 1-3*.

6.3. Изобразите структуры Льюиса для катиона Y^+ и аниона Z^- с указанием геометрии, учитывая, что данные частицы не содержат цикла в составе.

Для оценки устойчивости формы X_8 можно рассчитать энтальпию превращения X_8 в термодинамически наиболее стабильную модификацию элемента *X*, X_n.

$$X_8 \rightarrow 8/n X_n \qquad (\textit{реакция 4})$$

Теоретически рассчитанная энергия кристаллической решётки X_8 равна 600 кДж/моль.

Для оценки энтальпий образования Y^+ и Z^- исследователи использовали следующие процедуры. Во-первых, было измерено сродство к протону (энтальпия реакции $HZ = H^+ + Z^-$ в газовой фазе) кислоты H*Z*, которое оказалось равным 1430 кДж/моль. С учётом

известных энтальпий образования газообразного протона (1530 кДж/моль) и газа HZ (300 кДж/моль) исследователи установили энтальпию образования Z^- в газовой фазе.

Энтальпия образования Y^+ была оценена методами квантовой химии и составила 1480 кДж/моль.

6.4. Вычислите энтальпию образования Z^- и рассчитайте энтальпию реакции (4).

Задача 7. Стальная

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	Всего	% от общего
12	8	4	15	10	2	**51**	**9**

Первое место среди по производству и потреблению уверенно занимает железо. Человечество освоило получение железа, чугуна и стали около 4000-6000 лет назад, однако принцип производства этих материалов дошёл с древнейших времён до наших дней практически без изменений: он по-прежнему основан на восстановлении Fe_2O_3 углеродом. Процесс протекает постадийно с образованием промежуточных оксидов железа:

$6Fe_2O_3 + C = 4Fe_3O_4 + CO_2$ $\quad Q_1 = -70.1$ кДж моль$^{-1}$

$2Fe_3O_4 + C = 6FeO + CO_2$ $\quad Q_2 = -250.7$ кДж моль$^{-1}$

$2FeO + C = 2Fe_{тв} + CO_2$ $\quad Q_3 = -136.5$ кДж моль$^{-1}$

А избыточный углерод и углекислый газ в условиях реакционной системы обратимо сопропорционируют:

$CO_2 + C = 2CO$ $\quad Q_4 = -172.5$ кДж моль$^{-1}$

7.1. Запишите уравнения реакций полного восстановления Fe_2O_3 углеродом с образованием углекислого и угарного газа (реакции 5 и 6), а также уравнение реакции полного восстановления Fe_2O_3 угарным газом (реакция 7) и рассчитайте тепловой эффект каждой реакции.

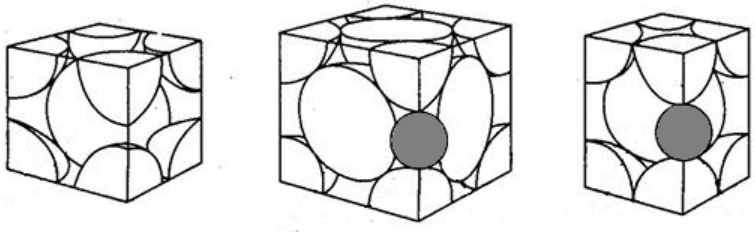
Восстановление Fe_2O_3 ведут при повышенных температурах. Известны стандартные энтропии участников процесса:

Вещество	C	CO	CO_2	Fe_2O_3	$Fe_{тв}$	$Fe_{ж}$
$S°$ / Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	5.6	197.5	213.7	87.0	27.2	34.8

7.2. Определите, выше какой температуры реакции 5 и 6 становятся самопроизвольными при стандартных давлениях участников реакции.

7.3. Является ли железо жидким при температурах, рассчитанных в вопросе 2? Для ответа на вопрос рассчитайте температуру плавления железа. Известно, что энтальпия плавления железа равна 12.4 кДж·моль$^{-1}$.

Фазовое состояние чугунов и сталей достаточно сложное. В них образуются как соединения железа с углеродом, и так и растворы внедрения. Так, помимо чистого α-железа (1, ОЦК-упаковка, ρ = 7.874 г/см^3), в стали могут быть найдены аустенит (2) и мартенсит (3), образующиеся в ходе внедрения атомов углерода в пустоты γ-железа и α-железа. Стехиометрический состав таких фаз не фиксирован, так как атомы углерода могут занимать лишь часть соответствующих пустот.



1 **2** **3**

7.4. Рассчитайте атомный радиус железа и радиусы атомов, способных поместиться в соответствующие пустоты фаз аустенита и мартенсита. Докажите, что внедрение углерода (радиус атома углерода $r_C = 0.77$ Å) происходит с нарушением параметра ячейки. Считайте, что радиус атома железа одинаков во всех фазах.

Ещё одной фазой, образующейся в сплавах железа с углеродом, является **X**, имеющий строгий стехиометрический состав. Его элементарная ячейка содержит 16 атомов и имеет параметры 5.084, 6.748 и 4.517 Å (ромбическая сингония), а плотность **X** незначительно отличается от плотности чистого железа.

7.5. Определите простейшую формулу **X** и рассчитайте его плотность.

7.6. Какое тривиальное название имеет **X**?

Задача 8. Детские комплексы

8.1	8.2	8.3	8.4	Всего	% от общего
20	9	4	6	**39**	**9**

Химия комплексных соединений – красочная и яркая. В таблице ниже представлены уравнения реакций с коэффициентами (и частично пропущенными реагентами и продуктами), которые можно провести в школьной лаборатории или простом университетском практикуме – многие из них, возможно, вы уже наблюдали вживую самостоятельно (хотя реакции с участием драгоценных металлов потребуют дорогостоящих реактивов). В правой части таблицы приведены описания A – I реакций 1 – 9 в неверном порядке.

	Уравнение реакции		Описание
1	$2\ \ldots + CH_3CHO \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COONH_4 + 2Ag + H_2O + 3\ldots$	A	из нерастворимого зеленого осадка образуется сиреневый раствор
2	$\ldots + 6\ \ldots \rightarrow [Ni(NH_3)_6](OH)_2$	B	образуется желтый раствор, выделяется газ
3	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + Cu \rightarrow 2\ \ldots$	C	из коричневого осадка образуется темно-желтый раствор
4	$\ldots + \ldots + 4\ \ldots \rightarrow H[AuCl_4] + \ldots + 2H_2O$	D	образуется зеркальный металлический налет на стенках
5	$RhCl_3 + 6\ \ldots \rightarrow K_3[Rh(NO_2)_6] + 3\ \ldots$	E	из желтого раствора образуется темно-красный раствор
6	$FeCl_3 + 6NaSCN \rightarrow \ldots + 3\ \ldots$	F	из розового раствора получается желтый осадок
7	$\ldots + \ldots \rightarrow K[BiI_4]$	G	из красного осадка образуется оранжевый раствор
8	$\ldots + 2\ \ldots \rightarrow K_2[HgI_4]$	H	на холоду из реакционной смеси выделяются вишнево-красные кристаллы
9	$KMnO_4 + K_2C_2O_4 + 4H_2C_2O_4 \rightarrow$ $\rightarrow \ldots + 4\ldots + \ldots$	I	из сине-фиолетового раствора образуется бесцветный раствор

8.1. Запишите полные уравнения реакций 1 – 9.

8.2. Сопоставьте реакции 1 – 9 и их описания A – E.

8.3. Какую форму имеет анион комплекса, образующегося в 4 реакции? Какой изоэлектронный двухзарядный анион имеет такую же форму?

8.4. Анион SCN^- может координироваться либо атомом серы, либо атомом азота к центральному атому металла в комплексе. С учетом этого и возможной геометрической изомерии, сколько теоретически может существовать изомерных анионов, образующихся в реакции 6?