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)	$T_{\text{К}} = T_{\circ\text{C}} + 273.15$
Ангстрем, Å	1×10^{-10} м
пико, п	1 пм $= 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	1 нм $= 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	1 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 -

Содержание

Задача №1. Заряженная термохимия (12%) **3**

Задача №2. Синоит (12%) **5**

Задача №3. Кристаллические решетки (12%) **7**

Задача №4. Пожелтевшая угадайка (11%) **10**

Задача №5. Мне, пожалуйста, 5 бешбармаков мяса (11%) **12**

Задача №6. Смесь карбонатов (12%) **13**

Задача №1. Заряженная термохимия

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	Всего	Вес
1	3	3	3	3	3	2	2	20	12

1.1 (1 балл)

Стоит ожидать, что увеличение ионной составляющей будет расти при увеличении разности между электроотрицательностями образующих связь атомов. Известно, что наиболее электроотрицательным элементом является фтор, а наименее - цезий, поэтому молекула - CsF. Принимается также вариант FrF.

Указание на молекулу - 1 балл

Наличие фтора или цезия в частице - 0.5 балла

1.2 (3 балла)

Среднеарифметическое значение одних и тех же чисел всегда больше среднегеометрического, равны они лишь при одинаковых значениях двух чисел. Запишем неравенство их разницы для связи X−H:

$$\frac{E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) + E_{\text{св}}(\text{H}-\text{H})}{2} - \sqrt{E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) \times E_{\text{св}}(\text{H}-\text{H})} < 20$$

$$\frac{E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) + 433}{2} - \sqrt{E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) \times 433} < 20$$

При равенстве уравнение имеет два решения:

$$E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) = 736\ \text{кДж моль}^{-1}$$

$$E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) = 210\ \text{кДж моль}^{-1}$$

Выше 736 и ниже 210 разница оказывается больше 20, тогда диапазон:

$$210 < E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) < 736$$

Верный диапазон – 3 балла

Отсутствие верхней или нижней границы – 1.5 балла

1.3 (3 балла)

Рассчитаем $E_{\text{ков}}$ для всех приведённых в таблице молекул обоими способами:

Молекула	NaH	HI
$E_{\text{св}}$, кДж моль$^{-1}$	219	299
$E_{\text{ков}}$ (ср. арифм.), кДж моль$^{-1}$	$\frac{77+433}{2} = 255$	$\frac{151+433}{2} = 292$
$E_{\text{ков}}$ (ср. геом.), кДж моль$^{-1}$	$\sqrt{77 \times 433} = 183$	$\sqrt{151 \times 433} = 256$

$E_{\text{ков}}$ NaH, рассчитанное через среднее арифметическое, оказалась больше $E_{\text{св}}$, что противоречит условию о том, что ковалентная составляющая должна быть меньше наблюдаемой энергии связи. Следовательно, искомый вариант - подход на основе среднего арифметического для молекулы NaH.

Указание на подход и молекулу – по 1.5 баллу

Ответ без расчёта – 0 баллов

1.4 (3 балла)

Энтальпия этого процесса рассчитывается из соответствующих значений энергии связи:

$$\Delta H = E_{\text{св}}(\text{H}-\text{I}) - E_{\text{ков}}(\text{H}-\text{I})$$

Рассчитаем $E_{\text{ков}}$ двумя способами:

Молекула	HI
$E_{\text{св}}$, кДж моль$^{-1}$	299
$E_{\text{ков}}$ (ср. арифм.), кДж моль$^{-1}$	$\frac{151+433}{2} = 292$
$E_{\text{ков}}$ (ср. геом.), кДж моль$^{-1}$	$\sqrt{151 \times 433} = 256$

Тогда изменение энтальпии для каждого подхода следующее:

$$\Delta H(\text{ср. арифм.}) = 299 - 292 = 7 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{ср. геом.}) = 299 - 256 = 43 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Расчёт двух величин энтальпии – по 1.5 балла

1.5 (3 балла)

Запишем энтальпии реакций, необходимые для построения термохимического цикла:

$\text{H} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\Delta H = I(\text{H}) = 1312 \text{ кДж моль}^{-1}$
$\text{H} + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}^-$	$\Delta H = A_e(\text{H}) = -73 \text{ кДж моль}^{-1}$
$\text{I} \longrightarrow \text{I}^+ + \text{e}^-$	$\Delta H = I(\text{I}) = 1008 \text{ кДж моль}^{-1}$
$\text{I} + \text{e}^- \longrightarrow \text{I}^-$	$\Delta H = A_e(\text{I}) = -295 \text{ кДж моль}^{-1}$
$\text{H}^+\text{I}^- \longrightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$	$\Delta H = E_{\text{ион}}(\text{H}^+\text{I}^-)$
$\text{H}^-\text{I}^+ \longrightarrow \text{H}^- + \text{I}^+$	$\Delta H = E_{\text{ион}}(\text{H}^-\text{I}^+)$

Выражая энтальпию реакции $\text{H}^+\text{I}^- \longrightarrow \text{H}^-\text{I}^+$ из этих значений, получим:

$$\Delta H = E_{\text{ион}}(\text{H}^+\text{I}^-) - E_{\text{ион}}(\text{H}^-\text{I}^+) - I(\text{H}) + A_e(\text{H}) + I(\text{I}) - A_e(\text{I}) =$$
$$= -1312 + (-73) + 1008 - (-295) = -82 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$E_{\text{ион}}$ для обеих форм вычисляются по одной и той же формуле для взаимодействия двух точечных зарядов. Поскольку в расчёте используются одинаковые значения зарядов и расстояния между ними, $E_{\text{ион}}(\text{H}^+\text{I}^-) = E_{\text{ион}}(\text{H}^-\text{I}^+)$, и эти величины сокращаются.

Энтальпия реакции получилась отрицательной, что явно расходится как с устоявшимися представлениями о распределении зарядов в HI, так и с приведёнными в тексте задачи парциальными зарядами $\text{H}^{0.08+}\text{I}^{0.08-}$. Объясняется это тем, что рассматриваемые энергии ионизации и сродства к электрону относятся к превращениям отдельных атомов без учёта их стабилизации за счёт образования связи. Наибольший вклад при этом вносит ионизация водорода, поскольку несвязанный H^+ является исключительно нестабильной частицей.

Расчёт энтальпии – 2 балла
Верное объяснение – 1 балл

1.6 (3 балла)

Для расчёта нам нужны $E_{\text{св}}$(H–I), I(H), A_e(I) и $E_{\text{ион}}$(H–I). Рассчитаем последнее по формуле, не забывая перевести в кДж моль$^{-1}$:

$$E_{\text{ион}} = k \times \frac{|q_1 q_2|}{r} = 8.988 \times 10^9 \times \frac{(1.602 \times 10^{-19})^2}{161 \times 10^{-12}} \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{1000} = 863\ \text{кДж моль}^{-1}$$

Энтальпия реакции:

$$\Delta H = E_{\text{св}}(\text{H–I}) - E_{\text{ион}}(\text{H–I}) + I(\text{H}) + A_e(\text{I}) = 299 - 863 + 1312 - 295 = 453\ \text{кДж моль}^{-1}$$

Исключительно ионная форма ожидаемо оказалось менее стабильной.
Расчёт $E_{\text{ион}}$ – 1 балл
Расчёт энтальпии – 2 балла

1.7 (2 балла)

Рассчитаем заряд из дипольного момента:

$$q = \frac{\mu}{l} = \frac{8.97 \times 3.34 \times 10^{-30}}{2.36 \times 10^{-10}} = 1.269 \times 10^{-19}\ \text{Кл}$$

Для нахождения парциальных зарядов используем значение элементарного заряда:

$$\frac{q}{e} = \frac{1.269 \times 10^{-19}}{1.602 \times 10^{-19}} = 0.79$$

Значит, парциальные заряды в газообразном хлориде натрия составляют $\text{Na}^{0.79+}\text{Cl}^{0.79-}$.
Расчёт парциальных зарядов – 2 балла

1.8 (2 балла)

Из данных парциальных зарядов получаем, что вклад $\alpha = 0.08$. Из уже рассчитанных $E_{\text{ков}}$ и $E_{\text{ион}}$ находим $E_{\text{св}}$:

$$E_{\text{св}} = 0.08 \times 863 + (1 - 0.08) \times 292 = 338\ \text{кДж моль}^{-1}$$

Эта величина отличается от экспериментальной энергии связи, поскольку подходы, рассматриваемые в данной задаче, не являются строгими.
Расчёт $E_{\text{св}}$ – 2 балла

Задача №2. Синоит

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Всего	Вес
6	3	4	2	4	3	2	2	1	27	12

2.1 (6 баллов)

В реакциях термоуглеродного восстановления участвуют оксиды элементов, следовательно, в **B** присутствует O^{2-}. Из одинакового числа электронов и наличию дополнительного элемента можно прийти к следующим возможным анионам: NH^{2-} и CH_2^{2-}. Из условий первого синтеза приходим к выводу, что углерод в **A** не входит, что приводит к выбору NH^{2-} (это также подтверждается газообразностью простого вещества Y (N_2)). По рисунку для **A**: КЧ(**X**) = 4, КЧ(N) = 3, что приводит к соединению $\mathbf{X}_3\text{N}_4$. Тогда **B** – $\mathbf{X}\text{O}_2$, **C** – $\mathbf{X}(\text{NH})_2$. Из данной

разности массовых долей:

$$\frac{M(\mathbf{X})}{M(\mathbf{X}) + (14.01 + 1.008) \times 2} - \frac{M(\mathbf{X})}{M(\mathbf{X}) + 16 \times 2} = 0.0158$$

Откуда $M(\mathbf{X})$ = 28.3 или 34.0 г/моль. Второму значению ничего не соответствует, тогда **X** – Si.

A	B	C
Si_3N_4	SiO_2	$Si(NH)_2$

За правильные формулы A, B, и C - по 2 балла

2.2 (3 балла)

Уравнения реакций:

1. $3\,SiO_2 + 6\,C + 2\,N_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 6\,CO$
2. $SiCl_4 + 6\,NH_3 \longrightarrow Si(NH)_2 + 4\,NH_4Cl$
3. $3\,Si(NH)_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 2\,NH_3$

По 1 баллу за каждую реакцию

2.3 (4 балла)

D - $MgSiN_2$, **E** - $Sr_2Si_5N_8$.

По 2 балла за каждое вещество

2.4 (2 балла)

Уравнения реакций:

1. $Si_3N_4 + Mg_3N_2 \longrightarrow 3\,MgSiN_2$
2. $2\,Sr + 5\,Si(NH)_2 \longrightarrow Sr_2Si_5N_8 + 2\,NH_3 + 2\,H_2$

По 1 баллу за каждую реакцию

2.5 (4 балла)

В формульной единице антиперовскита присутствует три катиона и по одному каждого аниона. Анион, образуемый одним атомом – O^{2-}. Раз Si-содержащий анион тетраэдрический, то в нём содержится лишь один атом кремния. Тогда его возможные формулы: SiO_3N^{5-}, $SiO_2N_2^{6-}$, $SiON_3^{7-}$. Разумный по заряду катиона вариант (3+) выходит только с $SiON_3^{7-}$. Тогда по массовой доле:

$$M(\text{металла}) = \frac{\frac{28.09 + 16 + 14.01 \times 3 + 16}{1 - 0.8221} - (28.09 + 16 + 14.01 \times 3 + 16)}{3} = 157.3\,\text{г моль}^{-1}$$

Металл - Gd, анион - $SiON_3^{7-}$.

F – $Gd_3[SiON_3]O$

Формула - 4 балла

2.6 (3 балла)

Позиции 1 занимают Gd^{3+} (т.к. их 3 в формульной единице). Позиции 2 занимают более крупные анионы - $SiON_3^{7-}$, позиции 3 – более мелкие анионы O^{2-}.

Соответствие – по 1 баллу

2.7 (2 балла)

$Gd_3[SiON_3]O + 18\,HF \longrightarrow 3\,GdF_3 + H_2SiF_6 + 3\,NH_4F + 2\,H_2O$

В качестве продуктов засчитываются также $H_3[GdF_6]$ и фторидные комплексы с КЧ 7-8, SiF_4, NH_4HF_2.

Реакция – 2 балла

2.8 (2 балла)

Характерные КЧ: Si – 4, O – 2, N – 3, другие элементы отсутствуют. Каждый атом кремния связан с 3 азотами и 1 кислородом, атомы азота с 3Si, а кислорода с 2Si. Тогда на один Si приходится: $3 \times 1/3 = 1$N и $1 \times 1/2 = 0.5$O. Отсюда **G** – Si_2N_2O.

Формула G – 2 балла

2.9 (1 балл)

Название происходит из элементного состава (Si, N, O) – **Си**(Si)**н**(N)**о**(O)ит.

Задача №3. Кристаллические решетки

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Всего	Вес
6	3	17	2	4	6	3	4	45	12

3.1 (6 баллов)

Заполнение пустот следующее:

Соединение	Пустоты	Степень заполнения
Сфалерит	Тетраэдрические	50%
Галит	Октаэдрические	100%
Флюорит	Тетраэдрические	100%

По 1 баллу за каждую ячейку таблицы

3.2 (3 балла)

Количество атомов на элементарную ячейку исходя из структуры: *N*(синих) = $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$; *N*(оранжевых) = $12 \times 1/4 + 8 + 1 = 12$. Тогда соотношение элементов

равняется 4 : 12 = 1 : 3. При этом происходит полное заполнение пустот как октаэдрических, так и тетраэдрических.

Соотношение элементов – 2 балла
Полное заполнение обоих типов пустот – 1 балл

3.3 (17 баллов)

Исходя из кристаллографических параметров можно рассчитать молярные массы соединений:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{2.01 \times \left(4.62 \times 10^{-8}\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23}}{4} = 29.84\,\text{г моль}^{-1}$$

$$M(\mathbf{B}) = \frac{2.64 \times \left(4.03 \times 10^{-8}\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23}}{4} = 26.01\,\text{г моль}^{-1}$$

A имеет структуру анти-флюорита, следовательно его формула – $\mathbf{L}_2\text{O}$. Откуда $M(\mathbf{L}) = (29.84 - 16)/2 = 6.92\,\text{г моль}^{-1} = M(\text{Li})$. Тогда **L** – Li, **A** – Li_2O, и исходя из молярной массы **C** – LiF.

Состав **X** может быть либо $\text{Li}\mathbf{K}_3$, либо $\text{Li}_3\mathbf{K}$, а **Y** – $\mathbf{K}\text{F}_3$. Для реакции между ними с образованием **K** и LiF, составу **X** должна соответствовать формула $\text{Li}_3\mathbf{K}$. В таком случае реакция следующая: $\text{Li}_3\mathbf{K} + \mathbf{K}\text{F}_3 \longrightarrow 2\,\mathbf{K} + 3\,\text{LiF}$. Из данных в условии масс:

$$m(\mathbf{K}) = \frac{m(\mathbf{X})}{M(\mathbf{X})} \times M(\mathbf{K}) \times 2 = \frac{420}{3 \times 7 + M(\mathbf{K})} \times M(\mathbf{K}) \times 2 = 764$$

В зависимости от точности $M(\mathbf{K})$ оказывается в диапазоне 208 – 210 г моль^{-1}. Исходя из этого и трёхвалентности элемента **K** – Bi. Тогда все неизвестные соединения:

X	Y	A	B	C	K	L
Li_3Bi	BiF_3	Li_2O	Bi_2O_3	LiF	Bi	Li

Уравнения реакций:

1. $2\,\text{Li}_3\text{Bi} + 3\,\text{O}_2 \longrightarrow 3\,\text{Li}_2\text{O} + \text{Bi}_2\text{O}_3$
2. $2\,\text{Li}_3\text{Bi} + 6\,\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\,\text{LiOH} + 2\,\text{Bi} + 3\,\text{H}_2$
3. $\text{Li}_3\text{Bi} + \text{BiF}_3 \longrightarrow 2\,\text{Bi} + 3\,\text{LiF}$

7 вещество по 2 балла
3 реакции по 1 баллу

3.4 (2 балла)

Атом висмута в структуре связан с 14 атомами лития: восемью с КЧ = 4 и четырьмя с КЧ = 6.

3.5 (4 балла)

Расчёт радиусов:

$$r_{\text{т}}(\text{Li}^+) = \frac{a_{\text{Li}_2\text{O}}\sqrt{3}}{4} - r(\text{O}^{2-}) = \frac{4.62\sqrt{3}}{4} - 1.42 = 0.58\ \text{Å}$$

$$r_{\text{о}}(\text{Li}^+) = \frac{a_{\text{LiF}}}{2} - r(\text{F}^-) = \frac{4.08}{2} - 1.33 = 0.685\ \text{Å}$$

По 2 балла за расчет

3.6 (6 баллов)

Для определения радиуса висмута, сначала надо вычислить параметр ячейки Li_3Bi:

$$a_{\text{Li}_3\text{Bi}} = \left(\frac{4 \times (6.94 \times 3 + 209.0)}{6.022 \times 10^{23} \times 5.10 \times 10^6}\right)^{\frac{1}{3}} = 6.69\ \text{Å}$$

Если висмут соприкасается с тетраэдрическим литием, то его радиус:

$$r(\text{Bi}^{3-}) = \frac{a_{\text{Li}_3\text{Bi}}\sqrt{3}}{4} - r_{\text{т}}(\text{Li}^+) = \frac{6.69\sqrt{3}}{4} - 0.58 = 2.32\ \text{Å}$$

Если с октаэдрическим:

$$r(\text{Bi}^{3-}) = \frac{a_{\text{Li}_3\text{Bi}}}{2} - r_{\text{о}}(\text{Li}^+) = \frac{6.69}{2} - 0.685 = 2.66\ \text{Å}$$

Более правдоподобным является результат, полученный при соприкосновении с тетраэдрическим литием (2.32 Å), поскольку во втором случае, на основе радиусов атомов, будет происходить наложение атомов висмута на атомы лития в тетраэдрическом окружении.

Параметр ячейки - 2 балла
Радиус, рассчитанный двумя способами – по 2 балла

3.7 (3 балла)

Для отсутствия соприкосновений, радиус висмута должен быть меньше половине кратчайшего расстояния между ними:

$$\frac{a_{\text{Li}_3\text{Bi}}\sqrt{2}}{4} = \frac{6.69\sqrt{2}}{4} = 2.37\ \text{Å}$$

$$r(\text{Bi}^{3-}) < 2.37\ \text{Å}$$

3.8 (4 балла)

Всего в элементарной ячейке присутствуют 16 атомов. Из условия, что каждый элемент занимает только один тип позиций в структуре, и при этом из всех позиций только центры октантов имеют тетраэдрическое окружение, то один из элементов обязательно должен занять только эту позицию, при этом на элементарную ячейку будет приходиться 8 атомов данного элемента. Найдём его молярную массу:

Молярная масса элементарной ячейки **Z**:

$$M(\mathbf{Z}) = 6.59 \times \left(5.95 \times 10^{-8}\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23} = 835.94\ \text{г моль}^{-1}$$

Молярная масса элемента:

$$M = \frac{835.94\omega}{8}$$

Массовой доле 60.81% соответствует $M = 63.54\ \text{г моль}^{-1}$, что равняется молярной массе меди. Остальным элементам, в зависимости от занимаемых позиций, на элементарную ячейку может приходится от 1 до 7 атомов. Подбирая различное число атомов, для массовой доли 12.91% адекватными вариантами оказываются Al в случае 4 атомов и Ag в случае 1 атома. Тогда число атомов третьего элемента либо 4, либо 1, и только в случае 4 атомов массовая доля 26.28% даёт адекватный вариант в виде Mn. Тогда состав **Z** – $MnCu_2Al$.

4 балла за формулу Z

Задача №4. Пожелтевшая угадайка

4.1	4.2	4.3	4.4	Всего	Вес(%)
16	16	2	2	36	11

4.1 (16 баллов)

A – AsH_3

A_1 – As_2H_4

B – Ag

C – Ag_3AsO_3

D – As_2S_3

E – Na_3AsS_4

F – As_2S_5

G – Na_3AsO_4

Каждое вещество - 2 балла

4.2 (16 баллов)

(реакция 1): $Na_3AsO_4 + 4\,Zn + 11\,HCl \longrightarrow AsH_3 + 3\,NaCl + 4\,ZnCl_2 + 4\,H_2O$

(реакция 2): $AsH_3 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 6\,Ag + H_3AsO_3 + 6\,HNO_3$

(реакция 3): $2\,Na_2HAsO_3 + 3\,AgNO_3 \longrightarrow Ag_3AsO_3 + NaH_2AsO_3 + 4\,NaNO_3$

(реакция 4): $2\,Na_2HAsO_3 + 3\,Na_2S_2O_3 + 4\,HCl \longrightarrow As_2S_3 + 3\,Na_2SO_4 + 4\,NaCl + 3\,H_2O$

(реакция 5): $As_2S_3 + 5\,S + 3\,Na_2CO_3 + 6\,C \longrightarrow 2\,Na_3AsS_4 + 9\,CO$

(реакция 6): $2\,Na_3AsS_4 + 6\,HCl \longrightarrow As_2S_5 + 3\,H_2S + 6\,NaCl$

(реакция 7): $As_2S_5 \longrightarrow As_2S_3 + 2\,S$

(реакция 8): $Na_2HAsO_3 + NaOH \longrightarrow Na_3AsO_4 + H_2$

Каждая реакция – 2 балла (1 балл при ошибках в коэффициентах или нехватке одного продукта)

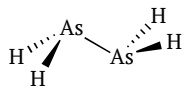
4.3 (2 балла)

AsH_3 имеет тетраэдрическую (пирамидальную) форму.

2 балла

4.4 (2 балла)

Структура диарсина:



При словесном описании учитывается упоминание пирамидального (тетраэдрического) окружения каждого атома мышьяка.

2 балла

Задача №5. Мне, пожалуйста, 5 бешбармаков мяса

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Всего	Вес(%)
5	8	3	3	6	3	28	11

5.1 (5 баллов)

В ШКБ – в $ш^3$, в МСБ – в $мд^3$
По 1 баллу

$ш^3$ более крупная, чем $мд^3$
1 балл

1 ш = 4.5 мд, значит, 1 $ш^3$ = $(4.5\ мд)^3$ = 91.125 $мд^3$ – единицы отличаются в 91.125 раз
2 балла

5.2 (8 баллов)

$$1\ кш = 1\ \frac{б \times ш}{к^2}$$

$$1\ ск = 1\ \frac{б}{к^2 \times ш}$$

$$1\ ак = 1\ \frac{бк \times мд}{ст^2}$$

$$1\ аз = 1\ \frac{бк}{ст^2 \times мд}$$

По 2 балла

5.3 (3 балла)

$$1\ кш = 1\ \frac{б \times ш}{к^2} = \frac{5\ бк \times 4.5\ мд}{(2400\ ст)^2} = 3.906 \times 10^{-6}\ \frac{бк \times мд}{ст^2} = 3.906 \times 10^{-6}\ ак$$

3 балла

5.4 (3 балла)

$$1\ \text{ск} = 1\ \frac{\text{б}}{\text{к}^2 \times \text{ш}} = \frac{5\ \text{бк}}{(2400\ \text{ст})^2 \times 4.5\ \text{мд}} = 1.929 \times 10^{-7}\ \text{аз}$$

3 балла

5.5 (6 баллов)

В изохорном процессе объем остается постоянным (и равным 1000 мд^3). Поскольку давление выросло в 1.5 раза, то и температура выросла в такое же число раз и стала равна $200 \times 1.5 = 300$ Табибов.

На второй стадии объём увеличился в два раза при постоянной температуре, значит, давление уменьшилось в 2 раза. Конечное давление – 225 ск, температура – 300 Табибов.

По 3 балла за температуру и давление

5.6 (3 балла)

$$F = pS = pa^2 = 300 \times \left(\frac{10}{4.5}\right)^2 = 1481\ \text{кш}$$

3 балла

Задача №6. Смесь карбонатов

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Всего	Вес(%)
2	3	3	4	6	18	12

6.1 (2 балла)

Константа равновесия равна 1, когда $\Delta_r G^\circ = 0$.

Значит, $T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{110000}{150} = 733.3\ \text{K}$

6.2 (3 балла)

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT\ln K = -RT\ln p$$

$$120000 - 170T = -8.314T\ln\frac{1310}{10^5}$$

$$T = 582\ \text{K}$$

6.3 (3 балла)

В равновесии с CO_2 сразу 4 вещества находятся только когда равны константы равновесия обеих реакций. Это происходит, когда равны $\Delta_r G^\circ$ реакций.

$$110 \times 10^3 - 150T = 120 \times 10^3 - 170T$$

$$T = 500\ \text{K}$$

6.4 (4 балла)

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q = \Delta_r G^\circ + RT\ln p_{CO_2} = 110 \times 10^3 - 150 \times 550 + 8.314 \times 550 \times \ln 10^{-3} =$$

$$= -4087\ \text{Дж моль}^{-1} \implies \text{Реакция пойдет вправо}$$

Численный ответ – 3 балл
Вывод – 1 балл

6.5 (6 баллов)

При 600 К:

- для первой реакции $\Delta_r G^\circ = 20$ кДж моль$^{-1}$, $K = 0.01815$
- для второй реакции $\Delta_r G^\circ = 18$ кДж моль$^{-1}$, $K = 0.02130$

В первом сосуде равновесное давление совпадает с значением (в бар) из первой константы равновесия. Значит, в равновесной смеси присутствуют MCO_3 и MO. Поскольку это значение меньше, чем равновесное давление, соответствующее второй константе, то к достижению равновесия в сосуде должен закончиться LCO_3, но остаться LO. В первом сосуде – MCO_3, MO, LO.

Во втором сосуде давление больше, чем соответствующее первой константе. Значит, в сосуде закончился MO и присутствует MCO_3. Давление меньше, чем соответствующее второй константе. Значит, в сосуде закончился LCO_3 и присутствует LO.

Расчет констант равновесия – по 1 баллу
Вывод о каждом сосуде – по 2 балла