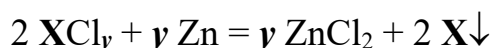


Решения первого теоретического тура

Девятый класс

Решение задачи 9-1

1. Внимательный анализ условия позволяет предположить, что исходное вещество X_1 – это хлорид химического элемента X , а X_8 – это простое вещество. Обозначив за x молярную массу элемента X , получим



$$\nu(XCl_y) = 1.00/(x + 35.453y)$$

$$\Delta m = 2x/(x + 35.453 y) - 65.382 y = 0.10,$$

где y – параметр, равный степени окисления X в хлориде. При $y = 3$ получаем $M(X) = 121.76$ г/моль, то есть элемент X – сурьма, а вещество X_1 – хлорид сурьмы (III).

$$\nu(SbCl_3) = 1.00/228.147 = 4.3831 \text{ ммоль}$$

Предполагая, что в формульной единице X_2 также содержится один атом сурьмы, получаем

$$M(X_2) = 1.23/0.004381 = 280.58 \text{ г/моль.}$$

Помимо этого, в состав X_2 входят сера (в условии описано выпадение осадка сульфата бария) и иод (в условии описано выделение фиолетовых паров). Молярная масса X_2 соответствует соотношению $Sb : S : I = 1 : 1 : 1$.

$$280.73 = 121.76 + 32.07 + 126.90$$

Таким образом, вещество X_2 имеет формулу $SbSI$.

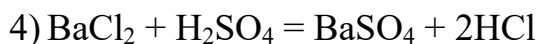
2. Неизвестные вещества: X_1 – $SbCl_3$, X_2 – $SbSI$, X_3 – $HSbCl_6$, X_4 – H_2SO_4 , X_5 – I_2 , X_6 – Cl_2 , X_7 – $BaSO_4$, X_8 – Sb .

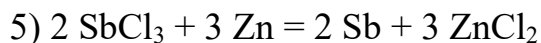
Уравнения реакций:



$$228.11$$

$$280.72$$

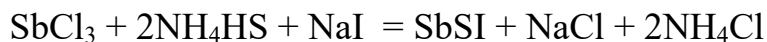




Расчет массы не составит труда, если известно количество вещества сурьмы:

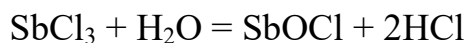
$$m(\text{BaSO}_4) = \nu(\text{SbCl}_3) \cdot M(\text{BaSO}_4) = 0.0043831 \cdot 233.38 = 1.0229 \approx 1.02 \text{ г}$$

3. Тиомочевина при гидролизе постепенно отдает в раствор сероводород, что способствует образованию крупных кристаллов из-за низкой концентрации сульфид-ионов. В качестве источника сульфид-ионов возможно также использовать гидросульфид аммония:



Сульфид натрия из-за сильнощелочной среды не подходит.

4. При растворении X_1 без добавления кислоты произойдет гидролиз, образуется белый осадок оксохлорида сурьмы:



Система оценивания:

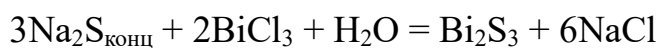
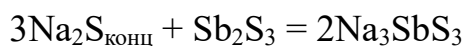
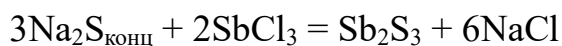
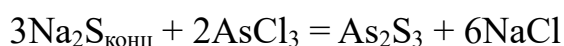
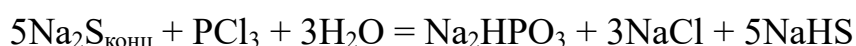
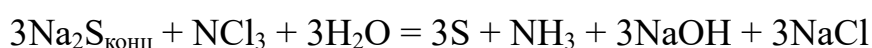
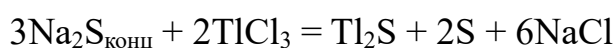
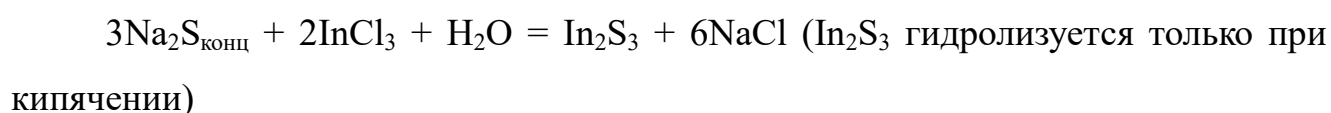
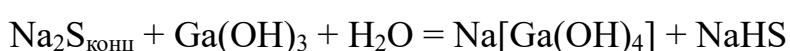
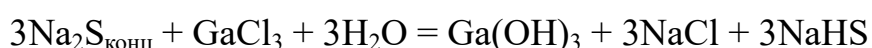
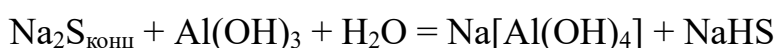
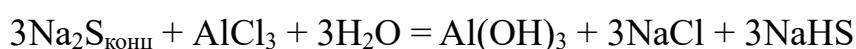
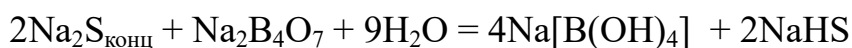
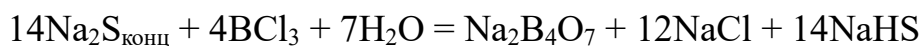
1	Определение веществ X_1 и X_2 по 2 балла	4 балла
2	Вещества $\text{X}_3 - \text{X}_8$ по 1 баллу Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу Расчет массы осадка X_7 – 1 балл	12 баллов
3	Роль тиомочевины – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
4	Указание на образования осадка из-за гидролиза – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-2

1. По множеству различных подсказок, а также при использовании логики и здравого смысла, можно прийти к выводу, что A – сульфид натрия, Na_2S . Так как трихлориды образованы элементами двух групп, к тому же три элемента однобуквенные, то единственный вариант решения – 13 и 15 группы длиннопериодной Периодической Системы. Из 17 группы подходят BrCl_3 и ICl_3 , но в этом случае придется выбрать еще 5 элементов из другой группы, что проблематично. 1, 2, 14 и 16 группы трихлориды не образуют (можно вспомнить про полигалогениды, но они совершенно не подходят под химическое описание

в условии). Остаются хлориды 13 группы (BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TlCl_3) и хлориды 15 группы (NCl_3 , PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3).

Рассмотрим возможные процессы при добавлении избытка концентрированного раствора сульфида натрия к выбранным трихлоридам.



Единственный элемент из предложенного списка, чье название имеет женский род – это сурьма. С раствором сульфида многие хлориды образуют осадок: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, In_2S_3 , Tl_2S , As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , но только в двух случаях осадок будет черного цвета – Tl_2S и Bi_2S_3 . При взаимодействии указанных ранее хлоридов и избытка концентрированного раствора Na_2S из газообразных продуктов может выделяться только аммиак NH_3 . А особенностью солей, содержащих координированный атом водорода к центральному атому, обладают гипофосфиты (H_2PO_2^-) и фосфиты (HPO_3^{2-}), последний образуется в процессе щелочного гидролиза из PCl_3 . Наконец, гидроксокомплексы в данных условиях следует ожидать для бора, алюминия и галлия.

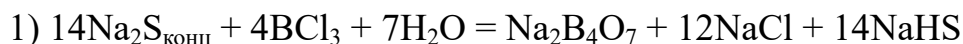
Используя описания экспериментов, а также вышеизложенные рассуждения, можно прийти к окончательному решению. Так как в **эксперименте 1** натрий единственный металл, а про гидроксокомплекс ничего не сказано, то подходит только BCl_3 с образованием буры. Тогда в **эксперименте 3** задействован GaCl_3 , поскольку в этом случае алюминий будет более легким металлом с аналогичным результатом.

Эксперименты 2 и 5 приводят к выпадению черных осадков, причем в эксперименте 5 осадок состоит из двух веществ. Подходят BiCl_3 и TlCl_3 соответственно. Подсказки в **экспериментах 4 и 6** позволяют в этих случаях однозначно выбрать PCl_3 и SbCl_3 . Наконец, остался NCl_3 , который более правильно называть нитридом хлора, поскольку при щелочном гидролизе образуется аммиак и гипохлорит-ион. И поскольку сульфид выступает хорошим восстановителем, то он восстанавливает хлор из «+1» до его устойчивой степени окисления «-1».

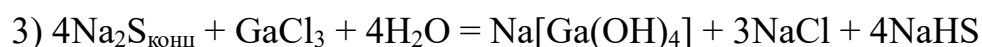
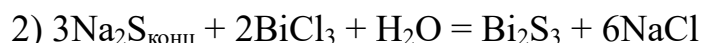
Таким образом:

А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З
Na_2S	BCl_3	BiCl_3	GaCl_3	PCl_3	TlCl_3	SbCl_3	NCl_3

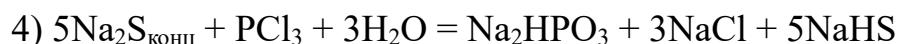
2. Уравнения реакций:



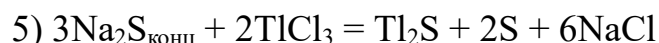
(форма $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ также подходит, поскольку концентрированный раствор сульфида создает сильнощелочную среду)



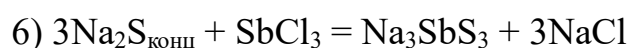
(аналогичная реакция протекает с алюминием)



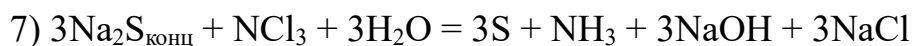
(формула « Na_3PO_3 » в корне неверна, поскольку атом водорода, соединенный с фосфором, не диссоциирует в водном растворе)



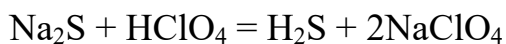
(осадок « TlCl » здесь не образуется, так как «мягкий» таллий(I) в теории ЖМКО будет связываться с более «мягким» сульфидом)



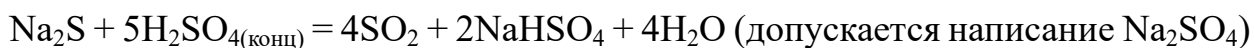
(мета-форма NaSbS_2 оценивается половиной баллов, поскольку сульфид берется концентрированный и в избытке)



3. Хлорная кислота в водных растворах практически не проявляет окислительных свойств из-за стерических особенностей, что сильно замедляет кинетику процесса. Таким образом, один газ – это сероводород H_2S .



Поскольку H_2S был в процессе с хлорной кислотой, то для серной кислоты остается единственный вариант – сернистый газ SO_2 , который будет выделяться только в случае с концентрированной серной кислотой.



Так как H_2S и SO_2 уже задействованы, то остается молекулярный хлор.



4. При отравлении газом в первую очередь нужно **переместить пострадавшего на свежий воздух и вызвать скорую помощь**.

Также рекомендуется расстегнуть воротник, пояс и другую стесняющую одежду, чтобы обеспечить доступ кислорода. Если пострадавший в сознании, дайте ему понюхать ватку с нашатырным спиртом, если он без сознания, аккуратно поднесите ватку к носу, слегка помахивая. Укройте пострадавшего одеялом, можно приложить грелки к ногам и рукам. Если начались рвота, необходимо повернуть голову пострадавшего в сторону, чтобы он не задохнулся, и очистить рот, если это необходимо. При остановке дыхания немедленно начните делать искусственное дыхание.

Система оценивания:

1	Формулы веществ А – З по 1 баллу	8 баллов
2	Уравнения реакций в экспериментах 1-7 по 1 баллу <i>за написание «H_2S» вместо «NaHS» снимается 0.5 балла</i>	7 баллов
3	Уравнения реакций Na_2S с кислотами по 1 баллу	3 балла
4	Указание двух адекватных действий по 1 баллу <i>за действия, приводящие к опасности жизни и здоровья – минус 1 балл, но в сумме не менее 0 баллов за этот пункт</i>	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-3

1. Средняя атомная масса хлора равна 35.453 г/моль:

$$35.453 = 34.967 \cdot N(^{35}\text{Cl}) + 36.964 \cdot (1 - N(^{35}\text{Cl})),$$

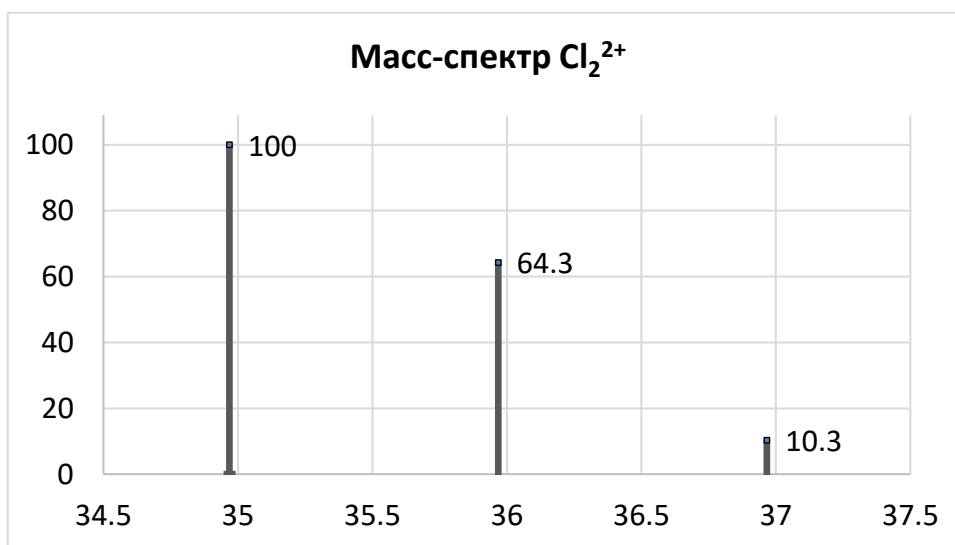
решая уравнение, находим, $N(^{35}\text{Cl}) = 0.7566$.

Соотношение интенсивностей двух пиков в спектре Cl^+ :

$$I(^{35}\text{Cl}^+)/I(^{37}\text{Cl}^+) = N(^{35}\text{Cl})/N(^{37}\text{Cl}) = 3.1 \text{ или } I(^{37}\text{Cl}^+)/I(^{35}\text{Cl}^+) = 0.323$$

Масс-спектр иона Cl_2^{2+} должен содержать три пика, соответствующих трём изотопологам: $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$.

Вероятность того, что два атома ^{35}Cl попадут в один ион, равна $\{N(^{35}\text{Cl})\}^2 = 0.5724$, вероятность того, что в один ион попадут два атома ^{37}Cl , $\{N(^{37}\text{Cl})\}^2 = \{1 - N(^{35}\text{Cl})\}^2 = 0.0592$, а вероятность нахождения двух разных атомов равна $1 - 0.5724 - 0.0592 = 0.3684$ или $2 \cdot \{1 - N(^{35}\text{Cl})\} \cdot N(^{35}\text{Cl}) = 0.3683$, двойка возникает из-за того, что $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ и $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ неразличимы. Самым интенсивным должен быть первый пик, второй – менее интенсивный, а третий самый низкий. Тогда соотношение пиков будет $0.5724 : 0.3684 : 0.0592$ (нормировку значений можно осуществлять на вероятность самого интенсивного пика ($1 : 0.643 : 0.103$) или на вероятность самого маленького пика ($9.66 : 6.22 : 1$), но соотношение между пиками должно сохраняться). Т.к. заряд иона $2+$, то значение m/z для пиков примерно равны 35, 36 и 37 соответственно:



2. В задаче представлен масс-спектр молекулярного иона A^+ , т.е. это однократно ионизированная молекула хлорида А. Первый пик в молекулярном

спектре соответствует иону, который содержит исключительно наиболее распространенный изотоп хлора – ^{35}Cl (по условию задачи все прочие элементы представлены одним наиболее распространенным изотопом). Исходя из мольной доли, соответствующей данному пику, можно рассчитать число атомов ^{35}Cl :

$$\{N(^{35}\text{Cl})\}^x \approx 0.43; 0.7566^x \approx 0.43; x \approx 3$$

Таким образом, хлорид **A** содержит три атома хлора. Молекулярная масса **A**, в котором все атомы хлора представлены изотопом ^{35}Cl , исходя из масс-спектра, равна 136 г/моль. Для нахождения элемента вычтем из 136 г/моль, три атомные массы ^{35}Cl , получим 31 г/моль, что соответствует фосфору.

В этом пункте задачи для нахождения фосфора можно было ограничиться рассуждениями, что ион, соответствующий первому пику, содержит только один изотоп ^{35}Cl , и сделать перебор:

$$A(\text{Э}) = 136 - 35x, \text{ где } x - \text{число атомов хлора в хлориде.}$$

Итак, вещество **A** – трихлорид фосфора PCl_3 (жидкость при н.у.), вещество **B** – пентахлорид фосфора PCl_5 (получается хлорированием PCl_3).

3. Уравнения реакций:

- 1) $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$
- 2) $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$
- 3) $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$

4. Для определения количества атомов хлора в молекулах **X** и **Y** можно воспользоваться рассуждениями аналогичными предыдущему пункту. Первый пик в молекулярном спектре соответствует иону, который содержит исключительно наиболее распространенный изотоп хлора – ^{35}Cl (по условию задачи все прочие элементы представлены одним наиболее распространенным изотопом). Исходя из интенсивности пика можно рассчитать число атомов ^{35}Cl :

$$\{N(^{35}\text{Cl})\}^x \approx 0.18; 0.7566^x \approx 0.18; x \approx 6 \text{ (для X)}$$

$$\{N(^{35}\text{Cl})\}^x \approx 0.11; 0.7566^x \approx 0.11; x \approx 8 \text{ (для Y)}$$

Альтернативное ход решения. Отношение интенсивностей двух пиков не зависит от единиц интенсивности (мольные доли, вероятность, интенсивность, нормированная на 100% и т.д.). Первый пик – пик, где все атомы хлора

представлены изотопом ^{35}Cl . Вероятность появления этого пика равна $N(^{35}\text{Cl})^x$, где x – это число атомов хлора в молекуле. Второй пик – пик, где 1 атом хлора-37 и $(x - 1)$ атом хлора-35. Вероятность появления такого пика $x N(^{37}\text{Cl}) \cdot N(^{35}\text{Cl})^{x-1}$, множитель x учитывает число позиций, которые может занять один атом хлора-37.

Отношение вероятностей двух первых пиков:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{x \cdot 0.7566^{x-1} \cdot (1 - 0.7566)}{0.7566^x} = \frac{x \cdot (1 - 0.7566)}{0.7566} \approx 0.3217x$$

В случае вещества **X** отношение интенсивностей второго и первого пиков примерно равно 37/19, что соответствует $x \approx 6$.

В случае вещества **Y** отношение интенсивностей второго и первого пиков примерно равно 28/11, что соответствует $x \approx 8$.

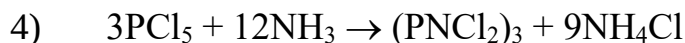
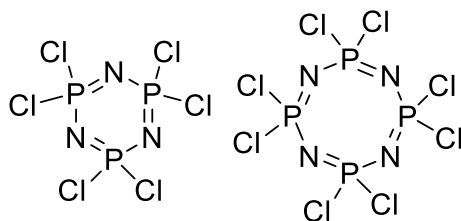
5. Вещества **X** и **Y** – циклические трехэлементные вещества одинакового качественного состава. Исходя из информации в условии задачи про циклические олигомеры, можно предположить, что мономер веществ **X** и **Y** содержит в своем составе два атома хлора, тогда в структуре этих соединений содержится три и четыре мономерных звена соответственно. Молекулярные массы **X** и **Y**, содержащие только изотоп хлора-35, составляют 345 и 460 г/моль соответственно. Разделив эти числа на число мономерных звеньев, получим молекулярную массу мономера – 115 г/моль. Вычитая из молекулярной массы мономерного звена два атома изотопа хлора-35 и один атом фосфора, получим 14 г/моль – азот.

Альтернативное рассуждение. Разница молекулярных масс первых пиков ионов **X**⁺ и **Y**⁺ равна $460 - 345 = 115$ г/моль, вычитая два атома хлора-35 остается 45 г/моль. С учетом того, что соединения содержат фосфор, вычитая атомную массу фосфора приходим к азоту.

Таким образом, вещества **X** и **Y** – это трихлорфосфазен и тетрахлорфосфазен соответственно.

A	B	X	Y
PCl_3	PCl_5	$(\text{PNCl}_2)_3$	$(\text{PNCl}_2)_4$

Структуры **X** и **Y**:



Система оценивания:

1	Соотношение интенсивностей пиков в спектре Cl^+ – 1 балл Верное указание m/z для трех пиков Cl_2^{2+} – 1 балл Расчет мольных долей для каждого из трех пиков – по 1 баллу <i>При схематичном изображении (три убывающих по интенсивности пика) – суммарно 1 балл за масс-спектр</i> <i>Если приведены относительные интенсивности, нормированные на какую-то величину, то ставится полный балл</i> <i>Без обоснования – 0 баллов</i>	5 баллов
2	Определение А и В – по 1 баллу	2 балла
3	Уравнения <i>реакций</i> 1-5 – по 1 баллу	5 баллов
3	Расчет количества атомов хлора в Х и У – по 1 баллу	2 балла
4	Определение числа мономерных звеньев в Х и У – по 1 баллу Определение Х и У – по 1 баллу Структуры Х и У – по 1 балла	6 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

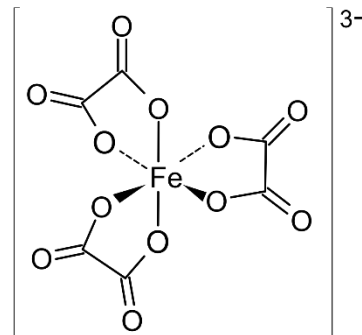
Решение задачи 9-4

1-2. Данные о потере массы при нагревании вещества **А** до температуры 125°C позволяет предположить, что **А** – кристаллогидрат, а **Г** – вода (H_2O). Число молей воды, выделившейся из 1 г **А** равно $0.1296/18=0.0072$ моль. Записав состав **А** как **В**· $n\text{H}_2\text{O}$, молекулярная масса **А** равна $1 \cdot n/0.0072=142.667 \cdot n$. При $n=3$ получаем, что $M(\text{А})=428$ г/моль. Мольная доля атомов кислорода в **А** равна 0.34884 или 15 / 43, а в **Б** – 0.35 или 14/40. Отсюда следует, что **А** при превращении в **Б** теряет одну молекулу воды, т.е состав **Б** – **В**· $2\text{H}_2\text{O}$, а состав **А** – **В**· $3\text{H}_2\text{O}$. Очевидно, что $M(\text{Б})=410$ г/моль, а $M(\text{В})=374$ г/моль.

Газ **Е** – газ с основными свойствами. Одним из таких газов может быть аммиак (NH_3). Нетрудно рассчитать (приняв, что в 1 г **А** содержится около 0.1262 г

воды), что в состав **A** входит $m = 3$ моль NH_3 , причём очевидно, что в виде катиона аммония. $\nu(\text{NH}_3) = (1 - 0.1262 - 0.7547) / 17 = 0.00701$ моль, $m = 428 \cdot 0.00701 = 3$. Из условия задачи следует, что при растворении в воде **A** диссоциирует на четыре иона – три иона NH_4^+ и анион, который окисляется перманганатом калия в кислой среде.

В 50 мл водного раствора **A**, пошедшего на титрование подкисленным перманганатом калия, содержится 0.0025 моль **A** ($21.4 \cdot 50 / (428 \cdot 1000) = 0.0025$ моль). Число электронов, полученных MnO_4^- -ионами в результате реакции титрования равно 0.015 моль. Отсюда молекулярная масса продукта окисления **З** равна: $M(\text{З}) = 0.66 / 0.015 = 44$ г/моль. Значит **З** – углекислый газ (CO_2). CO_2 образуется в результате окисления оксалат-ионов ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ($\nu(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.015 / 2 = 0.0075$ моль), следовательно в состав **A** входит 3 моль ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($0.0075 / 0.0025 = 3$). Таким образом, 1 моль **A** содержит в своём составе 3 моль NH_4^+ , 3 моль $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и 3 моль H_2O : $3 \cdot 18 + 3 \cdot 88 + 3 \cdot 18 = 372$ г/моль. Остаток $428 - 372 = 56$ г/моль соответствует атомной массе железа. Следовательно, искомый состав **A**: $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – *триоксалатоферрат(III) аммония*.



Вещество **Д** – $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (doi: [10.1016/0165-2370\(94\)00825-L](https://doi.org/10.1016/0165-2370(94)00825-L)), что подтверждается величиной $M(\text{Д}) = 0.7547 / (1/428) = 323$ г/моль. Разложение **Д** в условиях *реакции 3* приводит к образованию оксалата железа(II) (FeC_2O_4) (**Ж**) и смеси газов – H_2O (**Г**), CO_2 (**З**) и CO (**И**), что подтверждается объёмной (мольной долей) CO : $\nu(\text{CO}) / (\nu(\text{H}_2\text{O}) + \nu(\text{CO}_2) + \nu(\text{CO})) = 0.27273 = 3/11$, т.е. $\nu(\text{CO}) = 3$ моль, $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3$ моль и $\nu(\text{CO}_2) = 5$ моль.

Разложение **Д** в условиях *реакции 4* приводит к образованию бинарного вещества **К** – оксида железа(III) (Fe_2O_3), при этом отношение масс газообразных CO_2 и H_2O равно $12 \cdot 44 : 3 \cdot 18 = 9.778:1$.

При разложении $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ на свету происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция с выделением CO_2 и образованием железа(II) (doi: [10.1063/1.4918803](https://doi.org/10.1063/1.4918803)). «Проявителем» **X** будет красная кровяная соль **X** = $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Составы зашифрованных веществ А-П приведены в таблице:

А	Г	Е	З
$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H_2O	NH_3	CO_2
Б	Д	Ж	И
$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	FeC_2O_4	CO
В	<i>реагент X</i>		К
$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		Fe_2O_3

3. Уравнения реакций, указанных в условии задачи, приведены ниже:

- 1) $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или
 $3(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 2) $5(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{KMnO}_4 + 24\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 30\text{CO}_2\uparrow + 5\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 +$
 $+ 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 27\text{H}_2\text{O}$
- 3) $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{NH}_3\uparrow$
- 4) $2\text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{FeC}_2\text{O}_4 + 5\text{CO}_2\uparrow + 3\text{CO}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$
- 5) $2\text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 12\text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$
- 6) $2(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{на свете}) \rightarrow 2(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2\uparrow$

Система оценивания:

1.	Состав А – 1 балл Название – 1 балл Пространственное строение – 1 балл	3 балла
2.	Вещества Б – К по 1 баллу	10 баллов
3.	Уравнения реакций 1 – 4, 9 по 1 баллу	5 баллов
4.	Реагент X – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
	ИТОГО: 20 баллов	

Решение задачи 9-5

1. Из рисунка видно, что ячейка X_1 содержит 1 атом одного вида и 1 атом другого вида, а ячейка X_2 – 4 атома одного вида и 4 атома другого вида, что в каждом случае соответствует простейшей формуле АВ.

Вычислим молярную массу X, исходя из плотности и параметра ячейки X_2 :

$$M = \frac{N_a \cdot \rho \cdot a^3}{z} = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 3.16 \cdot (7.074 \cdot 10^{-8})^3}{4} = 168.4 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Наиболее вероятно, что в качестве аниона в **X** выступает галогенид или халькогенид. Перебирая возможные варианты, находим хорошее соответствие молярной массе хлорида цезия. **X** – CsCl.

Плотность **X**₁ вычислим, используя молярную массу и параметр ячейки:

$$\rho = \frac{Mz}{N_a \cdot a^3} = \frac{168.4 \cdot 1}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (4.224 \cdot 10^{-8})^3} = 3.71 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$$

2. Для **X**₂ кратчайшее расстояние между ионами равно половине параметра решётки, как следует из рисунка: $r_2 = a_2/2 = 7.074/2 = 3.537 \text{ Å}$.

Для **X**₁ диагональ куба *D* равна удвоенному межионному расстоянию. С другой стороны, эта диагональ может быть связана с параметром решётки через теорему Пифагора:

$$D^2 = (2r)^2 = a^2 + a^2 + a^2 = 3a^2$$

$$r = \frac{\sqrt{3}}{2} a = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 4.224 = 3.658 \text{ Å}$$

3. Проведём расчёт по уравнению (1), учитывая согласование размерностей между различными величинами:

$$E_1 = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.763 \cdot \left| -1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \right|}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 3.658 \cdot 10^{-10}} = 669800 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 669.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$E_2 = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.748 \cdot \left| -1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \right|}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 3.537 \cdot 10^{-10}} = 686800 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 686.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

ΔH° для перехода $\text{CsCl}_{(\text{кр. 1})} \rightarrow \text{CsCl}_{(\text{кр. 2})}$ может быть рассчитана как разность E_1 и E_2 :

$$\Delta H^\circ = 669.8 - 686.8 = -17.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

4. Линейную зависимость энтропии от мольного объёма можно выразить уравнением

$$S^\circ = kV_m + c.$$

Для расчёта параметров этого уравнения можно взять любые две пары точек из таблицы (плохим выбором является только комбинация NaBr и LiI ввиду близости их характеристик) и решить систему уравнений. Расчёт по всем точкам даёт уравнение:

$$S^\circ = 2.256V_m + 15.3.$$

Мольные объёмы двух модификаций рассчитаем, как отношение молярной массы к плотности:

для $\text{CsCl}_{(\text{кр. 1})}$ $V_m = 168.4/3.71 = 45.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$,

для $\text{CsCl}_{(\text{кр. 2})}$ $V_m = 168.4/3.16 = 53.3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Тогда

$$S^\circ(\text{CsCl}_{(\text{кр. 1})}) = 2.256 \cdot 45.4 + 15.3 = 117.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$S^\circ(\text{CsCl}_{(\text{кр. 2})}) = 2.256 \cdot 53.3 + 15.3 = 135.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CsCl}_{(\text{кр. 2})}) - S^\circ(\text{CsCl}_{(\text{кр. 1})}) = 135.5 - 117.7 = 17.8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

5. Условием равновесия между X_1 и X_2 является $\Delta G^\circ = 0$ для этого перехода, то есть $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$, откуда $\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$, или $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$. Поскольку $\Delta H^\circ < 0$, а $\Delta S^\circ > 0$, температуры, соответствующей этому условию, не существует.

6. Для экспериментально определённых параметров температура равновесия равна

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 2400/3.23 = 743 \text{ К}.$$

7. Вычитая выражения для энергий Гиббса двух фаз, получим:

$$\Delta G(P, T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ + \Delta V_m(P - P^\circ)$$

При равновесии эта величина равна нулю, откуда

$$T = \frac{\Delta H^\circ + \Delta V_m(P - P^\circ)}{\Delta S^\circ}$$

Рассчитаем температуру перехода при давлении 30 бар, учитывая размерности:

$$T = \frac{2400 + (53.3 - 45.4) \cdot 10^{-6} (3 \cdot 10^6 - 10^5)}{3.23} = 750 \text{ К}$$

Система оценивания:

1	Простейшая формула X – 1 балл Формула X – 2 балла Плотность X_1 – 2 балла	5 баллов
2	Расчёт r для X_1 и X_2 по 1 баллу	2 балла
3	Расчёт E для X_1 и X_2 по 1 баллу Расчёт ΔH° – 1 балл	3 балла
4	Расчёт коэффициентов уравнения $S^\circ = kV_m + c$ – 1 балл Расчёт мольных объёмов для X_1 и X_2 по 0.5 балла Расчёт энтропий для X_1 и X_2 по 0.5 балла Расчёт ΔS° – 1 балл	4 балла
5	Верный ответ с объяснением	1 балл
6	Равновесная температура	1 балл
7	Верное выражение – 2 балла Верный расчёт – 2 балла	4 балла
	Итого 20 баллов	