Константы

Число Авогадро, N_A	$6.022 imes 10^{23}$ моль $^{-1}$
Элементарный заряд, <i>е</i>	$1.602 \times 10^{-19} \text{K}$ л
Универсальная газовая постоянная, R	$8.314 Джмоль^{-1} K^{-1}$
Постоянная Фарадея, F	96 485 Кл моль ⁻¹
Постоянная Планка, <i>h</i>	$6.626 imes 10^{-34}$ Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_{\rm K} = T_{\rm ^{\circ}C} + 273.15$
Ангстрем, Å	$1 \times 10^{-10} \mathrm{m}$
пико, п	$1\text{mM} = 1 \times 10^{-12}\text{M}$
нано, н	$1 \text{ HM} = 1 \times 10^{-9} \text{ M}$
микро, мк	$1 \text{ MKM} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$

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	53 126.9	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	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
138.9	140.1	140.9	144.2	-	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	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	



Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2022-2023 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков. Черновики проверяться не будут. Учтите, что вам не будет выделено дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Вам разрешается использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам запрещается пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **титульной странице** предоставляем единую версию периодической таблицы. Используйте точные значения атомных масс, представленных в таблице.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 бал- лов**, а прокторы получат право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко** и **разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы** измерения **(ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Помните про существование значащих цифр.

В комплекте заданий дробная часть чисел в десятичной форме отделяется точкой.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите ${\bf 0}$ баллов, даже если ответ правильный.

Решения этой олимпиады будут опубликованы на сайте www.qazcho.kz. Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте www.qazolymp.kz.

Задача №1. Кристаллы и проволока

1.1	1.2	1.3	Всего	Bec(%)
2	4	4	10	6

Юный химик проводил ревизию в лаборатории и обнаружил безымянную баночку с голубыми кристаллами. Наш друг растворил 100 г кристаллов в 300 мл воды и опустил туда металлическую проволоку. По прошествии времени, проволока изменила цвет и увеличилась в массе на 1.53 г. При добавлении красной кровяной соли, в растворе образовывался осадок темно-синего цвета.

- 1. Какая формула у кристаллов и проволоки? Ответ обоснуйте;
- 2. Напишите качественную реакцию с красной кровяной солью;
- 3. Рассчитайте состав (мас. %) конечного раствора.

Задача №2. Неизвестный элемент

2.1	2.2	2.3	Всего	Bec(%)
8	4	3	15	8

Неизвестный элемент X обладает свойством образовывать стабильные X—X связи, при этом формируя циклы, в котором количество атомов может достигать 8 единиц! Ниже приведены реакции взаимопревращения разных модификаций X и соответствующие им изменения энтальпий:

$$8 \text{ X(тв)} \longrightarrow \text{X}_8(\text{г})$$
 $\Delta_r H_1 = 170.1 \text{ кДж моль}^{-1}$ (1)

$$3 X_2(\Gamma) \longrightarrow X_6(\Gamma)$$
 $\Delta_r H_2 = -300 \,\mathrm{кДж} \,\mathrm{моль}^{-1}$ (2)

$$2 X_4(\Gamma) \longrightarrow X_8(\Gamma)$$
 $\Delta_r H_3 = -149.1 \text{ кДж моль}^{-1}$ (3)

$$2 X_2(\Gamma) \longrightarrow X_4(\Gamma)$$
 $\Delta_r H_4 = -133.2 \text{ кДж моль}^{-1}$ (4)

$$X_6(\Gamma) \longrightarrow 2X_3(\Gamma)$$
 $\Delta_r H_5 = -224.3 \text{ кДж моль}^{-1}$ (5)

- 1. Используя вышеуказанную информацию, найдите чему равно изменение энтальпии реакции образования $X_3(\Gamma)$ и $X_6(\Gamma)$ из X(TB).
- 2. У элемента X есть аллотроп X_6 , в котором средняя энергия связи X-X равна 207.5 кДж моль $^{-1}$. Определите среднюю энергия связи в молекуле X_2 .
- 3. При определенных условиях была получена газовая смесь, в которой парциальные давления каждого газа: $p(X_8) = 12.0$ кПа, $p(X_7) = 10.0$ кПа, $p(X_6) = 9.8$ кПа, $p(X_5) = 8.7$ кПа, $p(X_4) = 6.1$ кПа, $p(X_3) = 2.0$ кПа, $p(X_2) = 1.5$ кПа. Известно, что данная газовая смесь имеет относительную плотность по воздуху равную 6.621. Определите элемент X.

Задача №3. Серый полупроводник

3.1	3.2	3.3	Всего	Bec(%)
4	3	3	10	10

Для работы холодильников требуются полупроводники, например элемент **X**. При нагреве на воздухе **X** дает твердый белый оксид **A**, в котором массовая доля **X** составляет **71.16%**. Дальнейшее окисление происходит с трудом и лишь реакция **A** с перекисью водорода дает кислоту **Б** с массовой долей **X 54.47%**. Последующее отщепление воды дает оксид **B**, имеющий массовую долю **X 62.20%**.

1. Определите **X**, **A**, **B**, **B** и запишите уравнения реакций **X** с компонентом воздуха, **A** с перекисью водорода и отщепление воды от **B**. В этом поможет следующее размышление: где в периодической таблице расположены полупроводники.

В отличие от аналога выше по группе, кислота **Б** является не только сильной кислотой но еще и сильным окислителем. Так, горячая **Б** растворяет тяжелый мягкий желтый металл **M**, требуя 0.983 г **Б** для растворения 0.445 г **M**. Продуктами реакции является соль, образованная катионами металла **M** и анионами кислоты **Б**; а также вода и кислота Γ , содержащая те же элементы что и **Б** и имеющая массовую долю **X** 61.23%. Кислота Γ и оксид **A**, имеюшие **X** в одинаковых степенях окисления, термодинамически более стабильны и именно из водного раствора Γ выделяют чистый элемент **X** в промышленности действием ядовитого бесцветного газа **Д**, являющимся аналогом **A** для элемента выше на один период по группе.

2. Определите В, Г, Д и запишите уравнения реакций Б с М и Г с Д.

А используется в органической химии для функционализации алкенов и карбонильных соединений. Так, реакция **A** с ацетилбензолом дает **E** в котором массовая доля кислорода составляет **23.86%**, а реакция с пропеном дает **Ж**, которое содержит один кислый протон с **рКа 16**. Массовая доля кислорода в **Ж** составляет **27.57%**.

3. Учитывая, что углеродный скелет не претерпел никаких изменений, то есть ни одна из связей углерод-углерод не была разрушена или образована, определите строение **E** и **Ж**. **E** и **Ж** не содержат элемент **X**.

Задача №4. Электролиз

4.1	4.2	Bcero	Bec(%)
7	5	12	10

В три последовательных электролизера поместили растворы: ацетата натрия, сульфита калия и хлорида бария с одинаковым количеством вещества. Затем провели ток силой 54 А в течении 30 минут до окончания повышения концентрации гидроксид-ионов в первом растворе. Полученные в результате электролиза растворы смешали, а газы провели через избыток раствора гидроксида натрия и оставили на открытом воздухе.

- 1. Определите суммарный объем выделившихся газов (н.у.) и массу полученного осадка;
- 2. Опишите метод определения содержания веществ в растворе щелочи после пропускания через него смеси газов и окисления на воздухе.

Задача №5. Старинная монета

5.1	Bcero	Bec(%)
8	8	10

Юный химик Диас решил помочь своей бабушке разобрать вещи из кладовой комнаты. Разбирая пыльные коробки, юный химик наткнулся на очень интересную монету желтовато-белого цвета. Спросив разрешения у бабушки, Диас принялся изучать состав монеты.

Для начала, юный химик решил взвесить монету на своих лабораторных весах, которые показали массу 9.485 г. Имея глубокие познания в химии, Диас знал, что монета сделана из сплава, и даже знал из какого. Осталось лишь установить его количественный состав. Для этого юный химик обработал монету царской водкой (Диас знал, что другие кислоты не смогут растворить основной, по массе, компонент сплава), в результате чего образовался ярко-жёлтый раствор, а на дне остался твёрдый осадок массой 1.664 г, который он отфильтровал и обработал избытком аммиачного раствора. В результате на дне химического стакана осталось 1.000 г блестящего твёрдого остатка. Затем юный химик Диас вернулся к фильтрату. После выпаривания и последующего осторожного нагревания он получил 12.319 г жёлтого порошка. Укажите металлы, входящие в состав сплава, приводя доказательства. Расчитайте состав монеты по массе с точностью до 3 знаков после десятичного разделителя. Запишите тривиальное название сплава, из которого состоит старая монета.

Задача №6. Неизвестные соединения и комплексы

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Всего	Bec(%)
8	4	2	4	3	31	12

При взаимодействии твердого вещества $\bf A$ с крепким раствором соли $\bf B$ при продувании воздуха образуется $\bf B$, содержащее 25.18% азота, 5.44% водорода, 21.57% кислорода, 15.93% хлора. $\bf B$ служит удобным источником для получения некоторых комплексов при взаимодействии с кислотами: так, например, при взаимодействии с соляной кислотой он образует один из двух возможных изомеров состава $\bf \Gamma$. Координационное число центрального атома в $\bf B$ и $\bf \Gamma$ одинаково, а число лигандов во внутренней сфере отличается на 1. Соль $\bf B$ состоит из 4 элементов и при нагревании разлагается без твердого остатка на газовую смесь, плотность которой по воздуху составляет 0.828. При пропускании газовой смеси в баритовую воду выпадает белый осадок, растворимый в кислотах.

- 1. Определите **A**, **B**, **B** и **Г**, запишите уравнения реакций синтеза **B** и **Г**, если известно, что при взаимодействии раствора $0.100 \, \text{г}$ **A** в воде с нитратом серебра выпадает 172.8 мг белого осадка, растворимого в растворе NH_3 .
- 2. Запишите уравнения реакций **B** и **Г** с нитратом серебра. Учтите, что комплексные частицы, содержащиеся в них, кинетически инертны к реакциям обмена лигандов.
- 3. Изобразите структурную формулу катиона соли **Г**, указав геометрию. Учтите, что необходимо изобразить только тот изомер, который получается данным способом!

Комплексное соединение Д использовалось в некоторых работах для моделирования связывания металла, содержащегося в соединении Д, с некоторыми биомолекулами. Д является кристаллогидратом нейтрального комплекса (то есть комплексная частица в Д незаряжена). Он содержит тот же металл и в той же степени окисления, что и В и Γ , и те же монодентатные лиганды, что и В, причем в таком же количестве. Кроме того, Д содержит бидентатный лиганд, являющийся частично депротонированной полифосфорной кислотой из ряда $H_x P_n O_{3n+1}$.

- 4. Определите формулу Д, если он образует кристаллическую решетку, объём элементарной ячейки равен $624.71\,\text{Å}^3$, $\rho(\text{Д})=2.123\,\text{г}\,\text{сm}^{-3}$, а каждая ячейка содержит 2 формульные единицы Д.
- 5. Известно, что бидентантный лиганд в **Д** координируется таким образом, что не образуется циклов из 7 атомов и более. Изобразите структурную формулу комплекса **Д** (гидратную воду опустите).

Задача №7. Цикл Борна-Фаянса-Габера

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	Всего	Bec(%)
1	1	3	2	4	6	2	1	20	14

Цикл Борна-Габера — это способ экспериментально измерить энтальпию кристаллической решетки с помощью закона Гесса. На самом деле, в этот цикл внес свой вклад и ученый по имени Казимир Фаянс. По этой причине, некоторые предпочли бы больше называть этот способ циклом Борна-Фаянса-Габера.

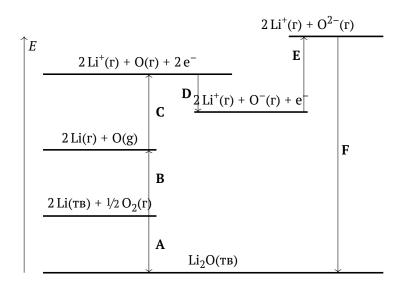


Рис. 1: Цикл Борна-Фаянса-Габера для оксида лития (масштаб не сохранен).

Ранее предполагалось, что ионы притягивались друг к другу благодаря Кулоновским взаимодействиям, то есть сила притяжения ионов была обратно пропорциональна квадрату расстояния между ионами. Но сила отталкивания между ионами была обратно пропорциональна межионному растоянию в десятой степени. Немецкий ученый Макс Борн смог объяснить это силами отталкивания между электронами и ядрами, но Фриц Габер сомневался в этой теории. Аргумент Фрица Габера показался Максу Борну настолько убедительным, что тот потерял веру в свою теорию и не стал проводить и публиковать дальнейшие исследования. Но Казимир Фаянс провел более точные измерения с энтальпиями растворения ионных соединений, которые поддерживали теорию Борна. И именно это поспособствовало продолжению исследований Борном, после чего его теория была принята.

В этой задаче мы рассмотрим цикл Борна-Фаянса-Габера и его применения. На рисунке приведен цикл Борна-Фаянса-Габера для оксида лития.

1. Стадия **F** соответствует энтальпии кристаллической решетки оксида лития. Выразите изменения энтальпии для стадий $\mathbf{A} - \mathbf{E}$, $\Delta H_{\mathrm{A-E}}$, через энтальпии атомизации, ионизации, сродства к электрону и образования для соответствующих соединений.

Стадия	A	В	С	D	Е
Изм. энтальпии, кДж/моль	-597.9	567.8	1039.0	-141.0	798.0

2. Используя данные из таблицы выше, определите энергию кристаллической решетки для ${
m Li}_2{
m O}.$

Похожие циклы можно построить также и для Na_2O и K_2O (все значения в кДж/моль)

$\Delta H_{\rm a}({ m Na})$	$\Delta H_{\text{ион}}(\text{Na})$	$\Delta H_{\rm ofp}({\rm Na_2O})$	$\Delta H_{\rm a}({ m K})$	$\Delta H_{\text{ИОН}}(K)$	$\Delta H_{\text{ofp}}(K_2O)$	D(O=O)
107.5	495.2	-414.2	89.0	418.2	-361.5	498.4

- 3. Используя данные для натрия и калия, рассчитайте энтальпию кристаллической решетки для Na_2O и K_2O .
- 4. Какую закономерность можно наблюдать в энтальпии кристаллической решетки оксидов щелочных металлов вниз по группе? Объясните закономерности в термохимических свойствах этих металлов (не менее 2 свойств) и покажите, как они сказываются на общем изменении энтальпии кристаллической решетки.
- 5. Объясните, как это влияет на основной продукт сгорания этих металлов. Приведите уравнения реакций сгорания для Li, Na и K.

$\Delta H_{\text{peiii}}(\text{KBF}_4)$	$\Delta H_{\text{peiii}}(\text{KF})$	$\Delta H_{\mathrm{f}}(\mathrm{KBF_{4}(TB)})$	$\Delta H_{\rm f}({\rm KF}({ m TB}))$	$\Delta H_{\rm f}({\rm BF_3}(\Gamma))$
-633.7	-808	-1889	-567.3	-1136

Помимо энтальпии кристаллической решетки, цикл Борна-Фаянса-Габера может быть использован для подсчета тепловых эффектов других процессов. Так, в 1919 году он был использован в том числе для нахождения энергии сродства к электрону для иона хлора.

6. Изобразите цикл схожий с циклом Борна-Фаянса-Габера и, используя данные из таблицы выше (все значения в кДж/моль), рассчитайте с помощью него энтальпию сродства к фторидиону для трифторида бора, BF_3 . (ΔH_f — энтальпия образования соединения.)

Энергия кристаллической решетки может быть теоретически высчитана с помощью уравнения Борна-Ланде:

$$U = \frac{N_a M z^+ z^- e^2}{4\pi \epsilon_0 (r^+ + r^-)} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right), \qquad \frac{1}{4\pi \epsilon_0} = 8.988 \times 10^9 \,\mathrm{H\,m^2\,Km^{-2}}$$

Здесь, N_a — это постоянная Авогадро, M — постоянная Маделунга, e — элементарный заряд (1.6×10^{-19} Кл), n — экспонента Борна, z^+ , z^- , r^+ , r^- заряды ядер и радиусы катиона и аниона, соответственно. Для оксидов лития, натрия и калия постоянная Маделунга равна 2.51939, а экспонента Борна равна 6, 7 и 8, соответственно. Радиусы ионов Li $^+$, Na $^+$, K $^+$ и O $^{2-}$ равны 0.59 Å, 0.99 Å, 1.37 Å и 1.42 Å, соответственно (1 Å = 1×10^{-10} м).

- 7. Расчитайте энергии кристаллической решетки для каждого из оксидов. Сравните полученные значения с соответствующими энтальпиями решеток.
- 8. Теоретически рассчитанная энергия кристаллической решетки для CdI₂ является –1986 кДж/моль, что сильно отличается от экспериментально полученного значения в –2435 кДж/моль. Чем может быть объясняна эта разница?