

Константы

Скорость света, c	$2.998 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Число Авогадро, N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Элементарный заряд, e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса электрона, m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Универсальная газовая постоянная, R	$8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$
Постоянная Больцмана, k_B	$1.381 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$
Постоянная Фарадея, F	$96485 \text{ Кл моль}^{-1}$
Постоянная Планка, h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$
Число пи, π	3.141 592 653 589 793
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{\text{°C}} + 273.15$
Ангстрем, Å	$1 \times 10^{-10} \text{ м}$
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12} \text{ м}$
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9} \text{ м}$
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6} \text{ м}$

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 (2023-2024).

Официальный комплект решений 9-класса.

Содержание

Обращение к участникам	3
Уравнения и законы	3
Задача №1. Разминка (3%)	4
Задача №2. Неизвестные газы (4%)	5
Задача №3. Неизвестные кристаллогидраты (14%)	6
Задача №4. Нитраты (10%)	9
Задача №5. Изомеры комплексов (15%)	12
Задача №6. Коллигативные свойства (12%)	14
Задача №7. Равновесие в термодинамике (12%)	16

Обращение к участникам

Уважаемые участники заключительного этапа!

Поздравляем вас с окончанием очередного цикла республиканских олимпиад! В этом году были как и простые задания, так и задания, которые по своей сложности могут сравниться с заданиями для отбора сборной. Но несмотря на это, мы надеемся, что для вас задачи были интересными и вы смогли узнать что-то, чего не знали раньше. А для обратной связи по заключительному этапу просим вас заполнить анкету [по этой ссылке](#).

Уравнения и законы

Уравнение Менделеева-Клапейрона

$$pV = nRT$$

Энтальпия, H

$$H = U + pV$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Энергия фотона

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Уравнение Нернста

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$$

Уравнение Аррениуса

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Константа равновесия реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Волновое число, $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Объем сферы с радиусом r

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Задача №1. Разминка

Всего	Вес(%)
6	3

Автор: Бегдаир С.

1.1 (6 баллов)

Определяем молярную массу газовой смеси:

$$n(\text{смесь}) = \frac{V(\text{смесь})}{V_m} = 5 \text{ моль}$$
$$M(\text{смесь}) = \frac{m(\text{смесь})}{n(\text{смесь})} = 52 \text{ г моль}^{-1}$$

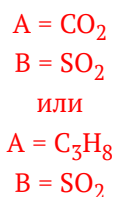
Находим молярные доли каждого вещества:

$$\chi(A) = \frac{3}{3+2} = 0.6$$
$$\chi(B) = \frac{2}{3+2} = 0.4$$

Подставляем все данные в уравнение молярной массы смеси и находим молярные массы каждого компонента:

$$M(\text{смесь}) = M(A) \cdot \chi(A) + M(B) \cdot \chi(B)$$
$$M(B) = 1.455 \cdot M(A)$$
$$52 = M(A) \cdot 0.6 + 1.455 \cdot M(A) \cdot 0.4$$
$$M(A) = 44 \text{ г моль}^{-1}$$
$$M(B) = 1.455 \cdot 44 = 64 \text{ г моль}^{-1}$$

Данные молярные массы соответствуют диоксиду серы (SO_2) и углекислому газу (CO_2) (или пропану (C_3H_8)). Другие варианты для газов, которые удовлетворяют условию задачи, можно принимать верными.



За нахождение молярной массы смеси — 1 балл

За определение молярных долей компонентов в смеси — 2 балла

За каждое правильно найденное вещество — 1.5 балла (общ. 3 баллов)

Всего за пункт — **6 баллов.**

Задача №2. Неизвестные газы

Всего	Вес(%)
14	4

2.1 (14 баллов)

Находим молярную массу смеси:

$$M(\text{смесь}) = V_m \cdot \rho(\text{смесь}) = 22.4 \cdot 1.29 = 28.9 \text{ г моль}^{-1}$$

Раскрываем уравнение молярной массы и подставляем в данное уравнение соотношение молярных масс (молярная доля газа А, $\chi(A)$ обозначена за x):

$$\begin{aligned}M(A) &= 1.071 \cdot M(B) \\M(\text{см.}) &= M(A) \cdot \chi(A) + M(B) \cdot \chi(B) \\28.9 &= 1.071 \cdot M(B) \cdot x + M(B) \cdot (1 - x) \\M(B) &= \frac{28.9}{1 + 0.071 \cdot x}\end{aligned}$$

Используем уравнение массовой доли и находим неизвестный x . При этом можно отметить, что раскрыв массы веществ, мы получаем химические количества, которых можно заменить молярными долями:

$$\begin{aligned}\omega(A) &= \frac{m(A)}{m(A) + m(B)} \\ \omega(A) &= \frac{M(A) \cdot \chi(A)}{M(A) \cdot \chi(A) + M(B) \cdot \chi(B)} \\ 0.46713 &= \frac{1.071 \cdot \frac{28.9}{1+0.071 \cdot x} \cdot x}{1.071 \cdot \frac{28.9}{1+0.071 \cdot x} \cdot x + \frac{28.9}{1+0.071 \cdot x} \cdot (1 - x)} \\ x &= 0.45\end{aligned}$$

Определяем молярные массы неизвестных веществ:

$$\begin{aligned}M(B) &= \frac{28.9}{1 + 0.071 \cdot 0.45} = 28 \text{ г моль}^{-1} \\ M(A) &= 1.071 \cdot 28 = 30 \text{ г моль}^{-1}\end{aligned}$$

Данные молярные массы соответствуют азоту (N_2) и оксиду азота (NO). Другие варианты для газов, которые удовлетворяют условию задачи, можно принимать верными.

A = NO

B = N_2

За нахождение молярной массы смеси — 1 балл
За определение мольных долей компонентов в смеси — 4 балла
За каждое правильно найденное вещество — 4.5 балла (общ. 9 баллов)
Всего за пункт — **14 баллов**.

Задача №3. Неизвестные кристаллогидраты

3.1	3.2	3.3	Всего	Вес(%)
26	22	2	50	14

Автор: Бегдаир С.

3.1 (26 баллов)

Бледно-желтым осадком (вещество В) является бромид серебра. Находим его химическое количество:

$$n(\text{B}) = \frac{11.28}{188} = 0.06 \text{ моль}$$
$$\text{B} = \text{AgBr}$$

Вещество А является кристаллогидратом и уменьшение массы обусловлено потерей воды. Находим его массу и химическое количество:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 9.81 \cdot (1 - 0.67) = 3.24 \text{ г}$$
$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3.24}{18} = 0.18 \text{ моль}$$

В веществе А содержится бром, вода и некий металл. Определяем массу металла:

$$n(\text{Br}^-) = n(\text{AgBr}) = 0.06 \text{ моль}$$
$$m(\text{Br}^-) = M(\text{Br}^-) \cdot n(\text{Br}^-) = 80 \cdot 0.06 = 4.8 \text{ г}$$
$$m(\text{Me}) = m(\text{A}) - m(\text{Br}^-) - m(\text{H}_2\text{O}) = 9.81 - 4.8 - 3.24 = 1.77 \text{ г}$$

Информация о валентности металла не дана, поэтому решаем методом подбора. Подставляя разные значения валентности (I, II, III), к разумному ответу можно прийти только в случае валентности равной двум. Определяем химическое количество металла и его молярную массу:

$$n(\text{Me}) = \frac{n(\text{Br}^-)}{2} = 0.03 \text{ моль}$$
$$M(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me})}{n(\text{Me})} = 59 \text{ г моль}^{-1}$$

Два металла соответствуют данной молярной массе — никель и кобальт. Однако, правильным ответом будет именно кобальт, по двум причинам: 1) цвета веществ соответствует соединениям кобальта; 2) при дальнейшем решении задачи можно понять, что в некоторых соединениях у металла имеется степень окисления +3, которая бывает у кобальта, но не у никеля.



В растворе содержится нитрат кобальта, который реагирует с поташом (карбонат калия), образуя некий осадок и углекислый газ. Из условий реакции понятно, что, скорее всего, в качестве продукта образуется не карбонат кобальта. С помощью расчетов, находим выражение для молярной массы продукта:

$$n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{CoBr}_2) = 0.03 \text{ моль}$$

$$n(\Gamma) = \frac{n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)}{n} = \frac{0.03}{n}$$

$$M(\Gamma) = \frac{m(\Gamma)}{n(\Gamma)} = 106 \cdot n$$

n — количество атомов кобальта в формуле вещества Γ . При $n = 1$, молярная масса выходит равной 106 г моль^{-1} , но под нее не получается подобрать молекулярную формулу соединения. Но при $n = 2$, молярная масса выходит равной 212 г моль^{-1} , что соответствует карбонату гидроксокобальта.



Полученный осадок отфильтровали, и прокалили на открытом воздухе, что, скорее всего, намекает на реакцию с кислородом в воздухе. Формулу вещества Δ можно найти с помощью массы кобальта:

$$m(\text{Co}) = M(\text{Co}) \cdot n(\text{Co}) = 59 \cdot 0.03 = 1.77 \text{ г}$$

$$m(\text{O}) = 2.41 - 1.77 = 0.64 \text{ г}$$

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{0.64}{16} = 0.04 \text{ моль}$$

$$n(\text{Co}) : n(\text{O}) = 0.03 : 0.04 = 3 : 4$$



Предположим что в E содержится лишь один атом натрия. Исходя из этого, находим молярную массу E :

$$M(E) = \frac{M(\text{Na})}{w(\text{Na})} = 103 \text{ г моль}^{-1}$$



Данное значение молярной массы соответствует бромиду натрия (NaBr). При реакции бромида натрия, бромида кобальта (II) и фтора, образуется гексафторокобальтат натрия:
 $2 \text{CoBr}_2 + 6 \text{NaBr} + 6 \text{F}_2 = 2 \text{Na}_3[\text{CoF}_6] + 5 \text{Br}_2$ Бром является образованной жидкостью.



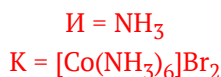
Определяем молярную массу комплекса **К**:

$$M(\text{K}) = \frac{M(\text{Co})}{w(\text{Co})} = 321 \text{ г моль}^{-1}$$

Отнимаем массу соли от комплекса **К** и полученное значение делим на 6:

$$M_1 = M(\text{K}) - M(\text{CoBr}_2) = 321 - 219 = 102 \text{ г моль}^{-1}$$
$$M(\text{И}) = \frac{M_1}{6} = 17 \text{ г моль}^{-1}$$

По молярной массе можно понять, что это аммиак.



При долгом кипячении раствора вещества **К** происходит реакция разложения. При этом мы знаем, что образуется аммиак и осадок **Л**. Определяем химическое количество вещества **Г** и **К**:

$$n([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2) = \frac{m([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2)}{M([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2)} = 0.02 \text{ моль}$$

Предположим, что в веществе **Л** содержится лишь один атом кобальта. Из этого находим его молярную массу:

$$n([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2) = n(\text{Л}) = 0.02 \text{ моль}$$
$$M(\text{К}) = \frac{m(\text{Л})}{n(\text{Л})} = 156 \text{ г моль}^{-1}$$

Данная молярная масса схожа с молярной массой гидрособромида кобальта.



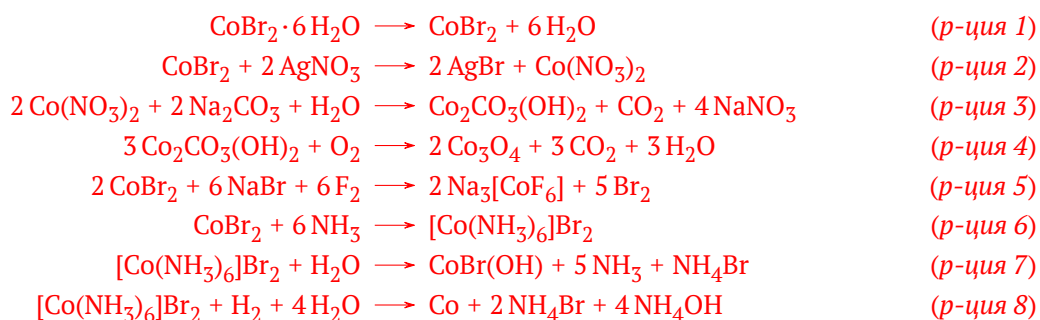
Образование серого осадка может говорить о выделении металлического кобальта. То есть, газ **М**, скорее всего, является восстановителем, что соответствует водороду. Данное предположение можно доказать путем расчетов.



За каждое определенное вещество — по 2 балла.

Всего за пункт — 26 балла.

3.2 (22 баллов)



За р-ции 1 и 2 — по 2 балла (общ. 4 балла) За остальные реакции — по 3 балла (общ. 18 баллов)

Всего за пункт — 22 балла.

3.3 (2 балла)

Комплексные вещества **Ж** и **К** отличаются степенью окисления комплексообразователя и лигандами.

За каждое отличие — по 1 баллу. Всего за пункт — 2 балла.

Задача №4. Нитраты

4.1	4.2	4.3	Всего	Вес(%)
8	14	5	22	10

Автор: Бегдаир С.

4.1 (8 баллов)

При реакции твердого остатка с соляной кислотой образовался некий газ. Этим газом может быть водород, если в твердом остатке имеется металл. Однако, нужно учесть, что при разложении нитратов, металлы образуются в случае нитратов малоактивных металлов, которые не реагируют с раствором соляной кислоты.

Другое предположение — это выделение хлора. Хлор выделяется лишь при реакции соляной кислоты с каким-то окислителем. Окислителем, который может образоваться при разложении нитрата, может быть только оксид марганца (IV). Исходя из этого, мы определили один из нитратов и теперь делаем нужные расчеты для определения второго нитрата.

$$\begin{aligned} n(\text{Cl}_2) &= \frac{2.24}{22.4} = 0.1 \text{ моль} \\ \text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} &\longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \\ n(\text{MnO}_2) &= n(\text{Cl}_2) = 0.1 \text{ моль} \\ m(\text{MnO}_2) &= n(\text{MnO}_2) \cdot M(\text{MnO}_2) = 0.1 \cdot 87 = 8.7 \text{ г} \\ n(\text{HCl}) &= 4 \cdot n(\text{MnO}_2) = 0.4 \text{ моль} \\ n_o(\text{HCl}) &= 16 \cdot 0.1 = 1.6 \text{ моль} \end{aligned}$$

Находим массу второго компонента в твердом остатке (**X**) и химическое количество соляной кислоты с которой он прореагировал:

$$\begin{aligned}m(\text{X}) &= 32.7 - 8.7 = 24 \text{ г} \\n(\text{HCl}) &= 1.6 - 0.4 = 1.2 \text{ моль} \\ \text{X} + n\text{HCl} &\longrightarrow \dots\end{aligned}$$

Вещество **X** является оксидом некоего металла. (Простой металл и нитрит металла никак не подходят под условие задачи.) В зависимости от стехиометрии реакции, молярная масса данного вещества может иметь значения кратные 20. Это значит, что молярная масса оксида может быть равна 20 г моль^{-1} , 40 г моль^{-1} , 60 г моль^{-1} и т.д.

При молярной массе 20 г/моль , выходит невозможный оксид, в котором молярная масса неизвестного элемента равна 8 г/моль .

При молярной массе 40 г/моль , выходят два варианта: MgO и C_2O . C_2O не существует, а MgO соответствует условию задачи.

При молярной массе 60 г/моль , выходит SiO_2 . Однако, в природе не существует нитрата кремния.

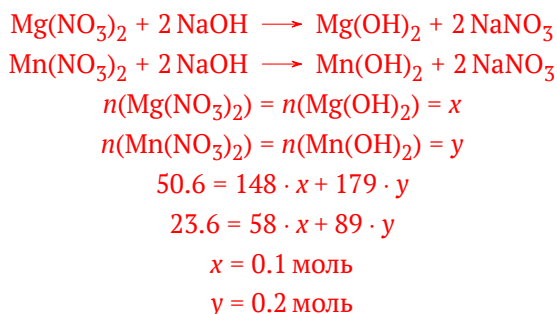
Значит, в исходной смеси содержится нитрат магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) и нитрат марганца ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$).

4.2 (14 баллов)

Находим массу растворенной части смеси в воде:

$$m = 83.3 - 32.7 = 50.6 \text{ г}$$

Данная масса является смесью нитратов. Далее данная смесь была обработана гидроксидом натрия, после чего образовались осадки. Из этого находим химические количества веществ в смесях:



Определяем массы веществ в смесях для вычисления массовых долей:

Для Смеси 1:

$$n_o(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2) = 0.2 + 0.1 = 0.3 \text{ моль}$$

$$n_o(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0.1 + 0.6 = 0.7 \text{ моль}$$

$$m_o(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2) = 0.3 \cdot 179 = 53.7 \text{ г}$$

$$m_o(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0.7 \cdot 148 = 103.6 \text{ г}$$

$$w(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2) = \frac{53.7}{157.3} = 0.3414$$

$$w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{103.6}{157.3} = 0.6586$$

Для Смеси 2:

$$m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2) = 0.2 \cdot 179 = 35.8 \text{ г}$$

$$m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0.1 \cdot 148 = 14.8 \text{ г}$$

$$m(\text{MnO}_2) = 0.1 \cdot 87 = 8.7 \text{ г}$$

$$m(\text{MgO}) = 0.6 \cdot 40 = 24 \text{ г}$$

$$w(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2) = \frac{35.8}{83.3} = 0.43$$

$$w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{14.8}{83.3} = 0.178$$

$$w(\text{MnO}_2) = \frac{8.7}{83.3} = 0.104$$

$$w(\text{MgO}) = \frac{24}{83.3} = 0.288$$

Для Смеси 3:

$$m(\text{MnO}_2) = 0.1 \cdot 87 = 8.7 \text{ г}$$

$$m(\text{MgO}) = 0.6 \cdot 40 = 24 \text{ г}$$

$$w(\text{MnO}_2) = \frac{8.7}{32.7} = 0.266$$

$$w(\text{MgO}) = \frac{24}{32.7} = 0.734$$

Для Смеси 4:

$$m(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 0.2 \cdot 89 = 17.8 \text{ г}$$

$$m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0.1 \cdot 58 = 5.8 \text{ г}$$

$$w(\text{Mn}(\text{OH})_2) = \frac{17.8}{23.6} = 0.754$$

$$w(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \frac{5.8}{23.6} = 0.246$$

4.3 (5 баллов)

Определяем массу полученного раствора:

$$m = 149.4 + (83.3 - 32.7) = 200 \text{ г}$$

Находим массовые доли растворенных веществ в растворе:

$$w(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2) = \frac{35.8}{200} = 0.179$$

$$w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{14.8}{200} = 0.074$$

Задача №5. Изомеры комплексов

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Всего	Вес(%)
1	3	3	1	2	10	15

Автор: Бекхожин Ж.

5.1 (1 балл)

Неметалл в **A** является галогеном так как только они дают бинарные соединения, растворимые в воде и при этом дают белый осадок с нитратом серебра. Основываясь на том что для синтеза использовали карбонат и при реакции полученного комплекса выделяется газ дающий осадок с известковой водой, **D** - CO_2 . **0.5** балла за **D** и **0.5** балла за то что неметалл это галоген.

5.2 (3 балла)

Оба лиганда - бидентантные, что говорит о том что это карбонат и этилендиамин, так как перекись водорода образовывала бы слишком напряженный трехчленный цикл при координировании через оба кислорода. **0.5** балла за правильные лиганды. Из массовых долей азота и углерода можно получить что в молекуле присутствуют 4 атома азота и 5 атомов углерода:

$$\frac{\omega_N}{M_N} : \frac{\omega_C}{M_C} = \frac{0.2041}{14.01} : \frac{0.2186}{12.01} = 1 : 1.25 = 4 : 5$$

Это соответствует двум этилендиаминам и одному карбонату так как контрион это тот же галоген и в контрионе не может быть углерода и азота. **0.5** балла за правильное число лигандов. Такие лиганды идеально дают октаэдрическое окружение, что соответствует условию. Используя массовую долю металла и число атомов азота, получаем что масса металла составляет $58.92 \text{ г моль}^{-1}$, что соответствует кобальту:

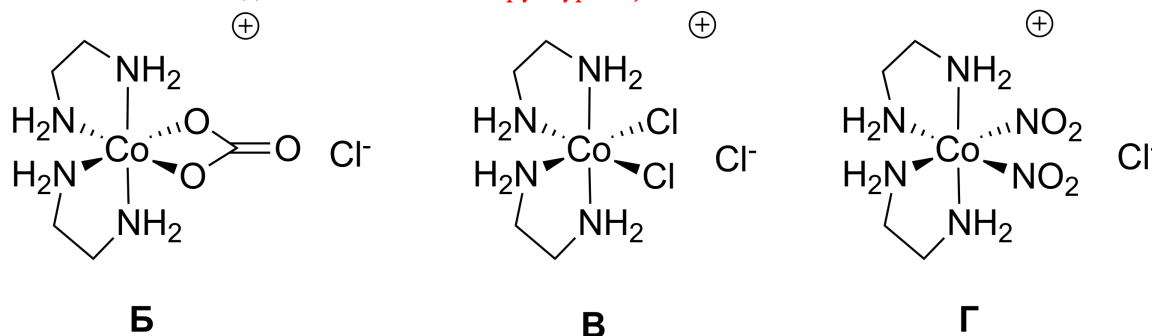
$$\frac{\omega_N}{M_N} : \frac{\omega_X}{M_X} = 4 : 1$$

$$M_X = 4 \cdot M_N \cdot \frac{\omega_N}{\omega_X} = 58.92 \text{ г моль}^{-1}$$

1 балл за молярную массу металла и что это кобальт. Так как выход комплекса **B** - количественный, масса металла в **A** равна массе металла в **B**; используя массовую долю кобальта, это $1.371 \cdot 0.2146 = 0.2942 \text{ г}$. Тогда оставшаяся масса приходится на галоген; учитывая, что кобальт в основном встречается в степенях окисления 2 или 3, соответствующая формуле CoHal_n находим что молярная масса галогена составляет $M_{\text{Hal}} = M_{\text{Co}} \cdot \frac{m_A - m_{\text{Co}}}{m_{\text{Co}}} \div n = 35.43$ или $23.62 \text{ г моль}^{-1}$; первое значение соответствует хлору, таким образом **A** - CoCl_2 . **0.5** балла за хлор. Структуру **B** смотрите в следующем пункте (**0.5** балла).

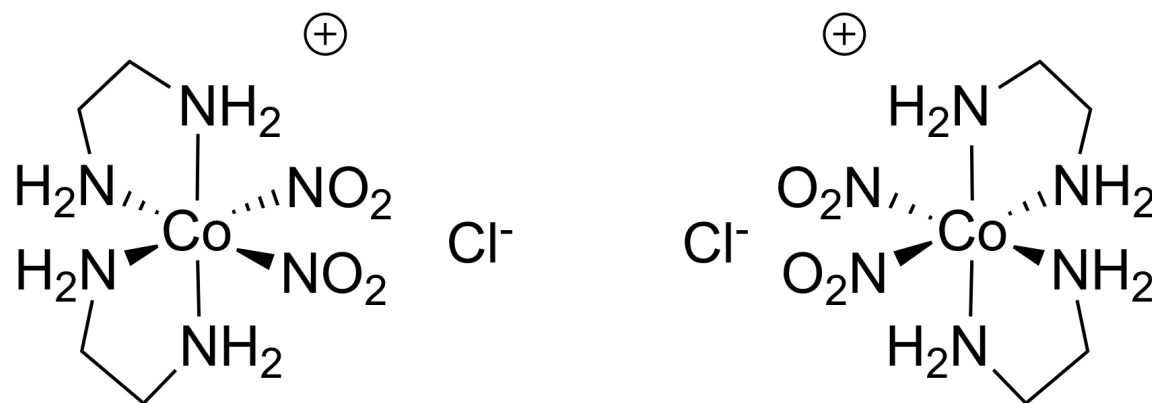
5.3 (3 балла)

Так как **B** получается при реакции с соляной кислотой и массовая доля азота остается примерно такой же, можно предположить что рас уж углекислый газ улетучился, карбонатный лиганд разложился на углекислый газ и воду, тогда возможно **B** это аквакомплекс с хлоридом в качестве контриона, однако это не соответствует массовой доле азота. Тогда значит **B** это хлоридный комплекс, что соответствует массовой доле. В **Г** массовая доля азота возросла, что говорит о том что азотистая кислота вошла в состав комплекса. Из массовой доли и того что все азоты образуют связь с металлом, **Г** - нитрокомплекс. Так как хлориды в **B** находятся во внутренней координационной сфере, количество осадка образованного с нитратом серебра не изменится, несмотря на то что **B** содержит три атома хлора. **1 балл** за каждую из структур **B** и **Г**; **1 балл** за правильный ответ что количество осадка не изменится. Структуры **B**, **B** и **Г**:



5.4 (1 балл)

Энанتيомеры **Г** (0.5 балла за каждую структуру):



5.5 (2 балла)

Рассчитаем число атомов азота, зная что в катионе находятся два атома металла:

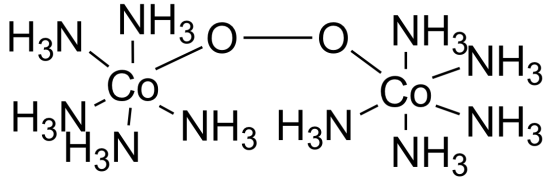
$$\frac{\omega_N \cdot M_{Co}}{\omega_{Co} \cdot M_N} \cdot 2 = 10$$

Так как тут пропускают кислород через раствор, он является окислителем, кобальт является восстановителем. Молярная масса катиона будет $10 \cdot M_N \div \omega_N = 320.23 \text{ г моль}^{-1}$ и если отнять массу 10 молекул аммиака и 2 атома кобальта, остается $32.03 \text{ г моль}^{-1}$, что соответствует кислороду. Тогда, зная что только после окисления лиганд стал радикалом и что кислород был восстановлен, **Д**, - пероксокомплекс, где пероксид выступает мостиковым лигандом. **B**

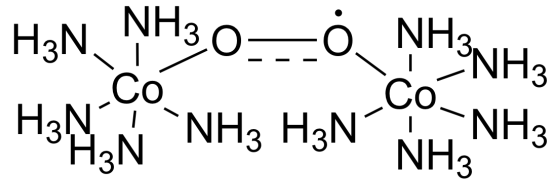
Ж пероксид окислен до супероксида. 1.5 балла за катион Д, 0.5 балла за катион Ж.

4+

5+



Д



Ж

Задача №6. Коллигативные свойства

6.1	6.2	6.3	Всего	Всего(%)
5	2	3	10	12

Автор: Бекхожин Ж.

6.1 (5 баллов)

Пусть массовая доля серной кислоты в изначальном растворе - $\omega_{H_2SO_4}$, тогда используя определение эбулиоскопической постоянной и моляльности, получаем:

$$C = \frac{3 \cdot \omega_{H_2SO_4} \cdot \rho_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} \div M_{H_2SO_4}}{(1 - \omega_{H_2SO_4}) \cdot \rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O} + \rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O}} = \frac{\Delta T}{C_{ebulosopic}}$$

В числителе дроби находится число молей растворенных ионов, что является трижды числом молей серной кислоты так как одна молекула диссоциирует на два иона водорода и один ион сульфата, в знаменателе - масса воды в кг которая является растворителем, что дает моляльность, которая связана с повышением температуры кипения через эбулиоскопическую постоянную. Решая полученное уравнение, находим что

$$\omega_{H_2SO_4} = 89.11\%$$

1 балл за правильный ответ.

При растворении олеума в воде, вся пиросерная кислота гидролизуется до серной, теряя один эквивалент воды. Таким образом в числителе находится число ионов от серной (3 от одной молекулы) и пиросерной (6 от одной молекулы так как образуются две молекулы серной кислоты при гидролизе), в знаменателе масса воды которая снизилась из-за того что часть воды была затрачена на реакцию. Серная кислота аббревирована как S ; пиросерная как S_2 , олеум как ol .

$$C = \frac{3 \cdot \omega_S \cdot \rho_{ol} \cdot V_{ol} \div M_S + 6 \cdot \omega_{S_2} \cdot \rho_{ol} \cdot V_{ol} \div M_{S_2}}{\rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O} - M_{H_2O} \cdot \omega_{S_2} \cdot \rho_{ol} \cdot V_{ol} \div M_{S_2}} = \frac{\Delta T}{C_{ebulosopic}}$$

$$\omega_{H_2SO_4} = 9.77\%; \omega_{H_2S_2O_7} = 90.33\%$$

1 балл за каждую правильную массовую долю.

Зная начальные и конечные массовые доли а также стехиометрию реакции, получаем следующие уравнения:

$$n'_{H_2SO_4} + n'_{H_2S_2O_7} = n_{H_2O} + n_{H_2SO_4} = \rho_1 \cdot V_1 \cdot \left(\frac{\omega'_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{\omega'_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} \right)$$

$$\omega'_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4} \cdot n'_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4} \cdot n'_{H_2SO_4} + M_{H_2S_2O_7} \cdot n'_{H_2S_2O_7}}$$

Значения со штрихом относятся к конечному раствору. Отсюда масса прореагировавшего серного ангидрида:

$$m_{SO_3} = M_{SO_3} \cdot (n_{H_2O} + n'_{H_2S_2O_7}) = 117\text{г}$$

масса раствора - $117 \cdot 1.81 + 117 = 328.77\text{г}$, **1.5 балла** за правильную массу. Доля прореагировавшего серного ангидрида - $117 \div 200 \cdot 100\% = 58.5\%$, **0.5 балла** за правильную долю.

6.2 (2 балла)

Рассчитаем число молей сульфата кальция, для этого определим число молей серы в олеуме так как именно сульфат здесь является реагентом определяющим конечное число молей.

$$n_{CaSO_4} = n_{H_2SO_4} + 2 \cdot n_{H_2S_2O_7} = \rho \cdot V \cdot \left(\frac{\omega_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} + 2 \cdot \frac{\omega_{H_2S_2O_7}}{M_{H_2S_2O_7}} \right)$$

$$n_{CaSO_4} = 0.2227\text{mol}$$

Теоретическая разница в температуре кипения если происходит полная диссоциация:

$$\Delta T_{max} = 2 \cdot 2.146 \cdot 0.2227 \div 1 = 0.9558^\circ\text{C}$$

1 балл за правильную разницу. Пусть α - степень диссоциации сульфата кальция, то есть отношение количества молей ионов кальция к общему количеству кальция. Тогда

$$\Delta T_{max} \cdot \alpha + \Delta T_{max} \div 2 \cdot (1 - \alpha) = \Delta T$$

$$\alpha = 46.47\%$$

1 балл за правильную степень диссоциации.

6.3 (3 балла)

Так как все значения конечной массовой доли серной кислоты больше чем текущая массовая доля (9.77 %), нужно только добавлять воду. При этом пиросерная кислота реагирует с одной молекулой воды и дает две молекулы серной кислоты. В общем виде, после добавления m' граммов воды к m граммам олеума, если воды не слишком много чтобы полностью гидролизовать всю пиросерную кислоту, конечная массовая доля серной кислоты будет:

$$\omega' = \frac{\omega_{H_2SO_4} \cdot m + 2 \cdot m' \div M_{H_2O} \cdot M_{H_2SO_4}}{m + m'}$$

$$m'_{10\%} = 0.00213\text{г}; m'_{30\%} = 0.191\text{г}; m'_{50\%} = 0.387\text{г}$$

$$m'_{70\%} = 0.591\text{г}; m'_{90\%} = 0.803\text{г}$$

0.6 баллов за каждую массу.

Задача №7. Равноправие в термодинамике

7.1	7.2	7.3	7.4	Всего	Вес(%)
6	14	16	5	41	12

Автор: Касьянов А.

7.1 (6 баллов)

Поскольку атом аргона помещен в трёхмерное пространство, он может свободно перемещаться в трёх измерениях. Следовательно, атом аргона имеет **3 трансляционных степени свободы**. Каждая из степеней свободы, согласно теореме, вносит вклад в размере $\frac{1}{2}kT$. То есть трансляционная энергия атома аргона составляет:

$$E_T = 3 \times \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}$$

Подставим имеющиеся значения:

$$E_T = \frac{3}{2} \times \frac{8.314 \times 300}{6.022 \times 10^{23}} = 6.21 \times 10^{-21} \text{ Дж}$$

Из курса физики известно, что кинетическая энергия объекта с массой m и скоростью v равна:

$$E_k = \frac{mv^2}{2}$$

Приравняем трансляционную и кинетическую энергию атома аргона:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3RT}{2N_A}$$

и выразим кинетическую энергию этого атома, заметив, что масса атома аргона равна $m_{Ar} = \frac{M_{Ar}}{N_A}$:

$$v_{Ar} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{Ar}}}$$

Рассчитаем скорость атома аргона при $T = 300 \text{ К}$:

$$v_{Ar} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 300}{0.03995}} = 432.78 \text{ м с}^{-1}$$

Из выражения $v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ видно, что скорость молекулы увеличивается при увеличении температуры и уменьшается при увеличении ее молярной массы, при чем увеличение температуры в n раз приводит к увеличению скорости молекулы в \sqrt{n} раз. Таким образом, верны следующие утверждения:

- При одинаковых условиях, свободная молекула кислорода имеет большую скорость, чем атом аргона
- При увеличении температуры в 4 раза, скорость молекулы возрастет в 2 раза

2 балла за расчет трансляционной энергии атома аргона, равной $\frac{3}{2}kT$

2 балла за расчет скорости атома аргона, приравняв трансляционную и кинетическую энергии

По 1 баллу за каждое верное утверждение, за вычетом 1 балла за каждое неверное утверждение.

7.2 (14 баллов)

SO ₂	H ₂ O	CO ₂	Kr
$f_R = 3$	$f_R = 3$	$f_R = 2$	$f_R = 0$
$E_R = 6.21 \times 10^{-21}$ Дж	$E_R = 6.21 \times 10^{-21}$ Дж	$E_R = 4.14 \times 10^{-21}$ Дж	$E_R = 0$

Примечания:

- Для нелинейных многоатомных молекул $f_R = 3$, для линейных $f_R = 2$, для одноатомных $f_R = 0$ (все оси вращения являются осями молекулы)
- Энергия вращения молекул рассчитана по формуле $E_R = \frac{f_R RT}{2N_A}$

По 1 баллу за структуру каждой молекулы

По 1.5 балла за определение f_R для каждой молекулы

По 1 баллу за расчет E_R

7.3 (16 баллов)

Количество вибрационных степеней свободы рассчитывается по формуле $f_V = 3N - f_T - f_R$, где N - количество атомов в молекуле

Каждый вид энергии рассчитывается следующим образом:

$$E_T = \frac{f_T RT}{2N_A}$$

$$E_R = \frac{f_R RT}{2N_A}$$

$$E_V = \frac{f_V RT}{2N_A}$$

Общую энергию можно рассчитать как $U = E_T + E_R + E_V$.

H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₂ (ацетилен)	PCl ₅
$f_V = 3$	$f_V = 9$	$f_V = 7$	$f_V = 12$
$E_T = 6.21 \times 10^{-21}$ Дж	$E_T = 6.21 \times 10^{-21}$ Дж	$E_T = 6.21 \times 10^{-21}$ Дж	$E_T = 6.21 \times 10^{-21}$ Дж
$E_R = 6.21 \times 10^{-21}$ Дж	$E_R = 6.21 \times 10^{-21}$ Дж	$E_R = 4.14 \times 10^{-21}$ Дж	$E_R = 6.21 \times 10^{-21}$ Дж
$E_V = 6.21 \times 10^{-21}$ Дж	$E_V = 1.86 \times 10^{-20}$ Дж	$E_V = 1.45 \times 10^{-20}$ Дж	$E_V = 2.49 \times 10^{-20}$ Дж
$U = 1.86 \times 10^{-20}$ Дж	$U = 3.11 \times 10^{-20}$ Дж	$U = 2.49 \times 10^{-20}$ Дж	$U = 3.73 \times 10^{-20}$ Дж

За каждое верное значение f_V — по 0.5 балла. За каждое верное значение E_V — по 0.5 балла. За каждое верное значение E_T , E_R или U — по 1 баллу. Если участник укажет верное значение f_T (или f_R), но неверно посчитает E_T (или E_R), дается 0.5 балла вместо 1 балла.

Всего за пункт — 16 баллов.

7.4 (5 баллов)

Теплоемкость является энергетической емкостью молекул при заданной температуре. По условию задачи, данная емкость молекулы определяется только трансляцией, вращением и вибрацией молекул. Молекулы CO₂ и N₂O имеют одинаковую молярную массу, следовательно кинетическая энергия их молекул при одинаковой температуре будет одинаковой. Вибрационную энергию при данной температуре можно принять

незначительной. Энергия вращения у CO_2 и N_2O будет одинаковой, поскольку обе молекулы линейные. Таким образом, у молекул N_2O и CO_2 , теплоемкость должна быть **одинаковой**.

Примечание. На самом деле, теплоемкость N_2O выше, чем у CO_2 , однако это различие обусловлено факторами, не относящимися к трансляции и вращению молекул, что находится вне контекста задачи.

5 баллов за сравнение теплоемкостей газов

Максимально 1 балл за ответ без обоснования. Принимаются другие обоснования, не противоречащие законам химии.