

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический институт им. А.М. Бутлерова

**МЕЖРЕГИОНАЛЬНАЯ ПРЕДМЕТНАЯ ОЛИМПИАДА
КАЗАНСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
ПО ПРЕДМЕТУ «ХИМИЯ»**

Очный тур

2024-2025 учебный год

Решения заданий для 8 и 9 классов

Казань – 2025

8 класс

Задача 1. Элементы-соседи

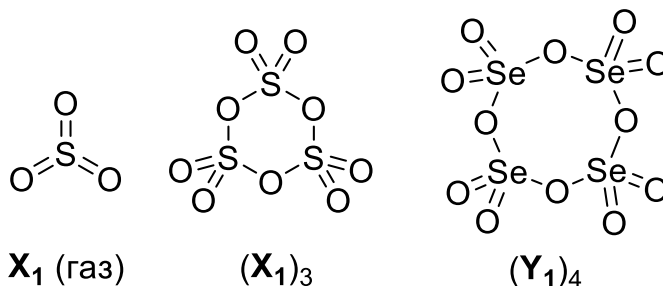
Решение

1. 4 типичных неметалла содержат только 16 и 17 группы таблицы Менделеева. Значит, **U** – либо кислород, либо фтор, а их соединения – либо оксиды, либо фториды. Тогда **Y₁** – оксид или фторид среднего по массе из оставшихся в группе элементов в высшей степени окисления, то есть либо SeO₃, либо BrF₇ (в действительности, последний не существует). Расчетом массовой доли кислорода можно убедиться, что речь о SeO₃:

$$w(O) = \frac{48}{48 + 78.97} = 0.378$$

Тогда **X** – S, **Y** – Se, **Z** – Te, **U** – O, **X₁** – SO₃, **Y₁** – SeO₃, **Z₁** – TeO₃.

2. Структурные формулы веществ:



3. Очевидно, **X₂** – H₂SO₄, **Y₂** – H₂SeO₄.

Формулу **Z₂** можно в общем виде записать как H_xTeO_y. В соответствии с общим числом атомов, $y = 13 - x - 1 = 12 - x$, то есть формула преобразуется в H_xTeO_{12-x}. С учетом степеней окисления элементов: $+1 \cdot x + 6 - 2(12 - x) = 0$, откуда находим $x = 6$. То есть **Z₂** – H₆TeO₆.

4. Чем более кислотный характер оксида, тем активнее он взаимодействует с водой. Исходя из этого, *наименее* активно с водой взаимодействует TeO₃.

Система оценивания:

1. Элементы **X**, **Y**, **Z**, **U** и вещества **X₁**, **Y₁**, **Z₁** по 1 баллу. Всего 7 баллов.
2. 3 структуры по 3 балла. Всего 9 баллов.
3. Формулы веществ **X₂**, **Y₂** и **Z₂** по 2 балла. Всего 6 баллов.
4. Ответ с обоснованием – 3 балла. Без обоснования – 1 балл.

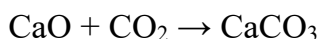
Задача 2. Эксперименты в лаборатории

Решение

1. В поглотителе с P_2O_5 поглощается вода.

Судя по описанию реакции с соляной кислотой, исходное вещество – карбонат, тогда в поглотителе с CaO поглощается образующийся при прокаливании карбоната CO_2 .

Уравнения реакций:



2. Как уже было сказано, разложение при нагревании и взаимодействие с соляной кислотой с выделением газа характерно для карбонатов, сульфитов и сульфидов, при этом газ без запаха выделяется только в случае **карбонатов**.

3. При разложении карбонатов образуются **оксиды**.

4. Это осадок фторида, его общая формула MF_n .

5. В первом опыте из 200 порций **X** получается 109–110 порций оксида M_2O_n , во втором опыте – из 300 порций **X** получается 197–198 порций фторида MF_n . В расчете на 100 порций исходного **X** – образуется либо 54.5–55 порций M_2O_n , либо 65.667–66 порций MF_n . Две указанные массы оксида и фторида образуются из одинаковой навески **X**, а значит, содержат равные количества металла:

$$\begin{aligned} \frac{m(M_2O_n)}{2M+16n} \cdot 2 &= \frac{m(MF_n)}{M+19n} \\ M+19n &= (M+8n) \cdot \frac{m(MF_n)}{m(M_2O_n)} = \frac{m(MF_n)}{m(M_2O_n)} M + \frac{m(MF_n)}{m(M_2O_n)} \cdot 8n \\ \left(\frac{m(MF_n)}{m(M_2O_n)} - 1 \right) M &= \left(19 - 8 \frac{m(MF_n)}{m(M_2O_n)} \right) n \\ M &= \frac{19 - 8 \frac{m(MF_n)}{m(M_2O_n)}}{\frac{m(MF_n)}{m(M_2O_n)} - 1} n \end{aligned}$$

Отношение масс фторида и оксида лежит в пределах от $66/54.5 = 1.2110$ до $65.667/55 = 1.1939$. Подстановкой этих граничных значений в полученное выражения получаем, что молярная масса металла лежит в пределах от $44.13n$ до $48.73n$.

Для $n = 1$: M в пределах от 44.13 до 48.73 – в этих пределах нет подходящих для с.о. +1 металлов.

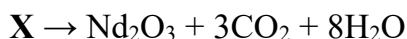
Для $n = 2$: M в пределах от 88.26 до 97.46 – в этих пределах нет подходящих для с.о. +2 металлов.

Для $n = 3$: M в пределах от 132.39 до 146.19 – в этих пределах лежат массы La, Ce, Pr, Nd. Барий, также попадающий в этот диапазон, не проявляет с.о. +3.

Итого, под численные данные о двух опытах подходят 4 металла **в степени окисления +3: La, Ce, Pr, Nd**.

6. Сиреневую окраску имеют соединения неодима +3.

При прокаливании 200 г **X** образовалось бы 47-48 г воды и 43-44 г CO_2 , и 109-110 г Nd_2O_3 . Указанные массы соответствуют количествам: 2.39-2.67 моль воды, 0.977-1 моль CO_2 , 0.324-0.327 моль Nd_2O_3 . Видно, что количество CO_2 в 3 раза больше количества оксида неодима, а количество воды – в 8 (с точностью до целых) раз больше количества оксида неодима. Тогда уравнение разложения **X** можно записать как:



Суммарно состав **X** можно записать как $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Система оценивания:

1. 2 вещества – **по 1 баллу**, 2 уравнения реакций – **по 1 баллу**. Всего **4 балла**.
2. Указание аниона – **2 балла**.
3. Указание класса соединений – **2 балла**.
4. Общая формула фторида – **2 балла**.
5. Определение 4 металлов – **по 2,5 балла**. Всего **10 баллов**.
6. Оценка соотношения 1:3:8 – **2 балла**, указание на неодим – **1 балл**, верная формула **X** – **2 балла**. Всего **5 баллов**.

Задача 3. Запутанные растворы

Решение

1. По-видимому, элемент **X** образует несколько кислородсодержащих кислот. Они обычно имеют формулу $\text{H}_x\text{ЭO}_y$. Тогда число молекул кислоты в растворе равно числу атомов элемента Э.

$$n(\text{кислоты}) = 2.402 \cdot 10^{23} / 6.02 \cdot 10^{23} = 0.399 \text{ моль.}$$

Если концентрация кислоты равна 201 г/л, а объем раствора 200 мл = 0.2 л, то:

$$m(\text{кислоты}) = 0.2 \cdot 201 = 40.2 \text{ г}$$

$$M(\text{кислоты}) = 40.2 / 0.399 = \mathbf{100.8 \text{ г/моль.}}$$

Если в указанной порции раствора 1 содержится N молекул воды, то:

$$1.244 \cdot 10^{25} = 2N + x \cdot 2.402 \cdot 10^{23}$$

$$7.062 \cdot 10^{24} = N + y \cdot 2.402 \cdot 10^{23}$$

Домножим второе уравнение на 2 и вычтем из результата первое уравнение:

$$2 \cdot 7.062 \cdot 10^{24} - 1.244 \cdot 10^{25} = (2y - x) \cdot 2.402 \cdot 10^{23}$$

$$2y - x = 7.$$

Такое соотношение между индексами в формуле кислоты возможно, если $x = 1$, $y = 4$ (или при более экзотических соотношениях, например $x = 3$, $y = 5$). Если формула кислоты HЭO_4 , вычитая из молярной массы фрагмент HO_4 , получаем, что на 1 атома

неизвестного элемента приходится 35.8 г/моль – это очень близко к хлору. Итого, в **растворе 1** содержится **HClO₄**.

2. 200 мл раствора содержат 0.399 моль HClO₄, а также молекулы воды, количество которых равно:

$$N = 7.062 \cdot 10^{24} - 4 \cdot 2.402 \cdot 10^{23} = 6.101 \cdot 10^{24}.$$

$$\text{Или } n(\text{H}_2\text{O}) = 6.101 \cdot 10^{24} / 6.02 \cdot 10^{23} = 10.135 \text{ моль воды.}$$

Масса раствора равна:

$$m = 0.399 \cdot 100.45 + 10.135 \cdot 18 = 222.5 \text{ г.}$$

Массовая доля кислоты:

$$w = 0.399 \cdot 100.45 / 222.5 = 0.180 = \mathbf{18\%}.$$

Плотность раствора:

$$r = 222.5 / 200 = \mathbf{1.11 \text{ г/мл.}}$$

3. 1 л **раствора 2** имеет массу 1088 г. С учетом массовой доли, он содержит $1088 \cdot 0.18 = 195.84$ г растворенного вещества. С учетом молярной концентрации, количество растворенного вещества в 1 л раствора равно 5.37 моль. Значит, молярная масса растворенного вещества равна $195.84 / 5.37 = 36.46$ г/моль, что в точности соответствует **HCl**.

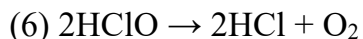
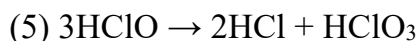
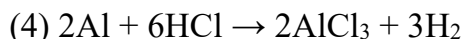
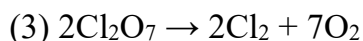
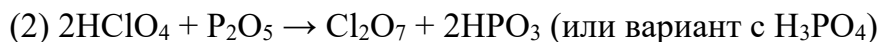
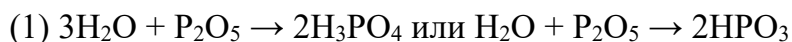
2 мл **раствора 3** содержат $2 \cdot 6.87 = 13.74$ мг = 0.01374 г растворенной кислоты. Количество NaOH, пошедшее на ее нейтрализацию, равно $0.0105 / 40 = 2.625 \cdot 10^{-4}$ моль. Поскольку реакция с кислотами хлора идет в соотношении 1:1, то молярная масса кислоты равна $0.01374 / 2.625 \cdot 10^{-4} = 52.3$ г/моль, что соответствует **HClO**.

Если растворенное вещество в **растворе 4** имеет формулу HClO_x, то на каждую молекулу HClO_x приходится 10 молекул H₂O. То есть на 21 атом водорода приходится $x + 10$ атомов кислорода. С учетом условия:

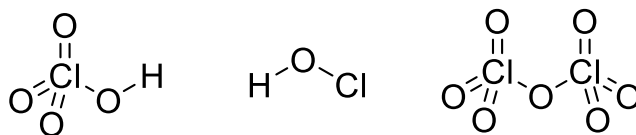
$$21 = 1.61(x + 10).$$

Получаем $x = 3$, кислота – **HClO₃**.

4. Уравнения реакций:



5. Структурные формулы:



Система оценивания:

1. Молярная масса – **1 балл**, формула – **2 балла**. Всего **3 балла**.
2. Плотность и массовая доля – **по 2 балла**. Всего **4 балла**.
3. 3 вещества **по 2 балла**. Всего **6 баллов**.
4. 6 реакций **по 1 баллу**. Всего **6 баллов**.
5. 3 структурные формулы **по 2 балла**. Всего **6 баллов**.

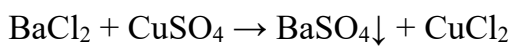
Задача 4. Немного похимичить

Решение

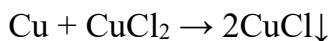
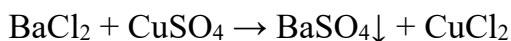
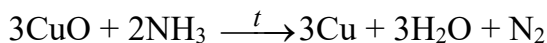
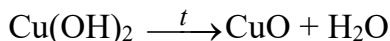
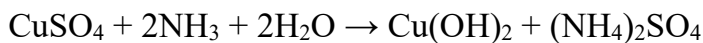
1. Формулы веществ:

- медный купорос – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- нитрат железа(III) (в виде нонагидрата) – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
- аммиак – NH_3 ;
- хлорид бария – BaCl_2 .

2. 1) Белый осадок вещества, состоящий из 3 элементов – подходит BaSO_4 .



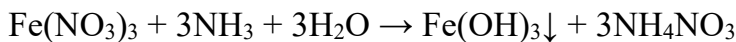
2) Белый осадок вещества, состоящий из 2 элементов – подходит CuCl .



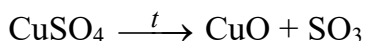
3) Бурый газ – подходит NO_2 .



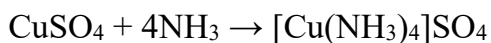
4) Бурий осадок – подходит $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



5) Летучее бесцветное вещество, агрессивно реагирующее с водой – подходит SO_3 .

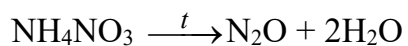


6) Фиолетово-синий раствор – подходит $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.



7) Основной компонент воздуха – это N_2 . Один из вариантов его получения приведен выше – в (2).

8) Веселящий газ – это N_2O . Способ получить раствор нитрата аммония приведен выше.



Могут быть найдены другие варианты решения – все химически здоровые версии считаются верными!

Система оценивания:

1. 4 вещества – по **1 баллу** (неверный гидрат или отсутствие гидратной воды – **0.5 балла**). Всего **4 балла**.

2. Верно предложенное вещество в каждом пункте – **1 балл**. Верный способ получения – **1.5 балла** (кроме CuCl – за него **2.5 балла**). Всего **21 балл**.

9 класс

Задача 1. Атомный сплав

Решение

1. Установить, что элемент **А** – свинец, **Pb**, можно исходя из факта, что металл должен давать малорастворимый йодид, окрашенный в ярко-желтый цвет (вариант с серебром не подходит, поскольку йодид серебра имеет желтую, но не яркую окраску, а также не удовлетворяет последующим превращениям и цветам оксидов). Тогда соединения **A₁-A₅** имеют следующие формулы:

A₁ – **Pb(NO₃)₂**, поскольку получается растворением сплава в азотной кислоте;

A₂ – **PbO₂**, имеет темно-коричневый цвет;

A₃ – **Pb₃O₄**, имеет оранжевый цвет;

A₄ – **PbO**, получается при разложении нитрата;

A₅ – **PbI₂**, ярко-желтого цвета, получается при взаимодействии нитрата с йодидом калия.

Исходя из условия задачи, элемент **Б** является соседом элемента **А** по Периодической системе. Под эту роль подходят таллий, олово и висмут, если брать только ближайших соседей (по горизонтали и по вертикали). Сделать выбор можно на основе отличия массовой доли йода: по условию задачи массовая доля йода в **A₅** меньше, чем в **B₂** в 1,17 раза. Массовая доля йода в йодиде свинца составляет 55,1%, значит, массовая доля йода в **B₂** должна быть 64,5%, что хорошо соответствует йодиду висмута(III) (йодид таллия(III) тоже близок к данному значению – 65,1, однако не подходит, поскольку таллию(III) некуда дальше окисляться). Таким образом, элемент **Б** – висмут, **Bi**, а соединения **B₁-B₆** имеют следующие формулы:

B₁ – **Bi(NO₃)₃**, поскольку получается растворением сплава в азотной кислоте;

B₂ – **BiI₃**, имеет темно-коричневый цвет;

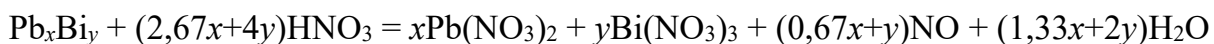
B₃ – **K[BiI₄]**, получается растворением в избытке йодида калия, а комплексный анион состоит из пяти атомов;

B₄ – **Bi₂O₃**, получается при разложении нитрата;

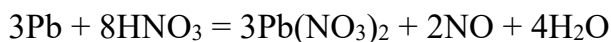
B₅ – **NaBiO₃**, может быть получен щелочным окислением нитрата или окислением оксида пероксидом натрия;

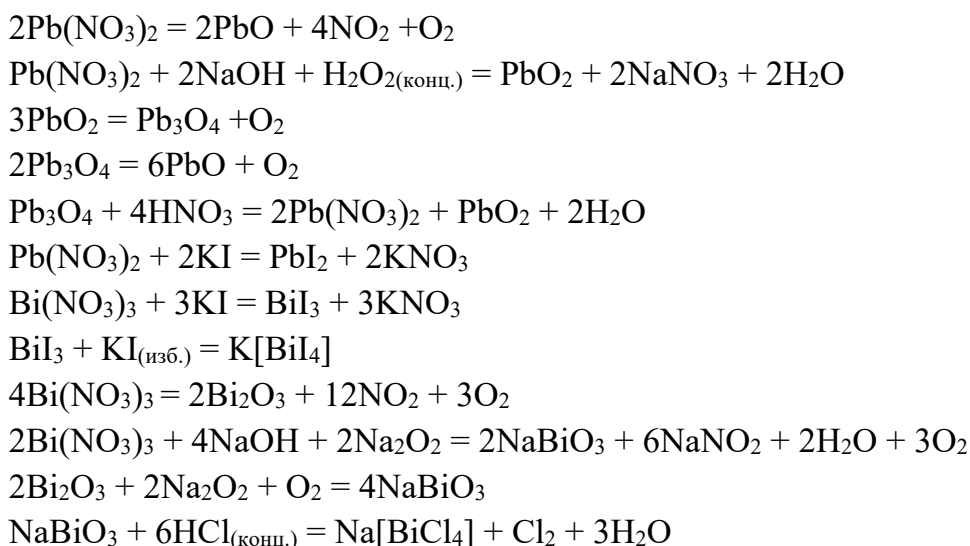
B₆ – **Na[BiCl₄]**, получается при взаимодействии висмутата с концентрированной соляной кислотой.

2. Уравнения реакций:



либо для растворения сплава можно написать два уравнения растворения компонентов по отдельности:





Система оценивания:

1. Правильно определенные элементы **А** и **Б**, а также вещества **А₁-А₅** и **Б₁-Б₆** по **1 баллу**. Всего **13 баллов**.
2. Растворение сплава в азотной кислоте (в виде одной реакции или двух отдельных реакций) – **1,5 балла**, реакции образования йодидов и растворения йодида висмута в йодиде калия по **0,5 балла**, остальные реакции – по **1 баллу**. Всего **12 баллов**.

Задача 2. Непростые соединения

Решение

1. Простые вещества **Х** и **У** обладают весьма специфичными физическими свойствами, поэтому их легко определить:

Х – белый фосфор – P_4 ;

У – бром – Br_2 .

Следовательно, вещества **А** – **С** – бромиды фосфора разного состава. При реакции фосфора с избытком брома образуется PBr_5 , который может обратимо разлагаться на PBr_3 и Br_2 . Анионы тяжелых галогенов (Br^- и I^-) склонны к образованию устойчивых комплексных трехатомных анионов при реакции с соответствующим галогеном (наиболее известный пример – KI_3). PBr_5 также может реагировать с бромом, образуя PBr_7 , состоящий из ионов $[\text{PBr}_4]^+$ и $[\text{Br}_3]^-$.

Молярная масса PBr_5 больше молярной массы PBr_3 в $\frac{30,97+5 \cdot 79,9}{30,97+3 \cdot 79,9} = 1,59$ раз.

Молярные массы указанных ионов относятся как $\frac{30,97+4 \cdot 79,9}{3 \cdot 79,9} = 1,46: 1$.

А – PBr_7 или PBr_4Br_3 ;

В – PBr_5 ;

С – PBr_3 .

Белый фосфор реагирует с раствором KOH, образуя гипофосфит калия и фосфин, а бром образует бромид и бромат калия. Реакцию А с KOH можно рассматривать как реакцию PBr_5 с KOH и Br_2 с KOH по отдельности, поэтому образуются бромид, бромат и фосфат калия. PBr_5 с KOH дает фосфат и бромид калия, а PBr_3 – фосфит и бромид калия. Если внимательно посмотреть на приведенные в условии схемы, то становится понятно, что

D – KBr;

E – K_3PO_4 ;

F – K_2HPO_3 ;

G – $KBrO_3$;

H – PH_3 ;

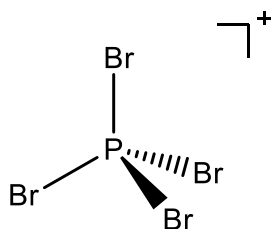
I – KH_2PO_2 .

Уравнения *реакций 1–5*:

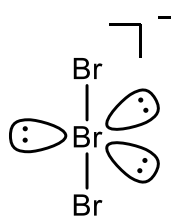


2. Для определения геометрии указанных частиц воспользуемся методом Гиллеспи. Метод дает следующие результаты:

Ионы, образующие PBr_4Br_3 :

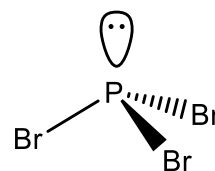


правильный
тетраэдр



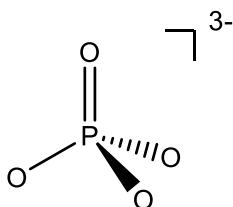
линия

Молекула PBr_3

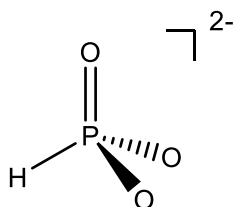


треугольная
пирамида

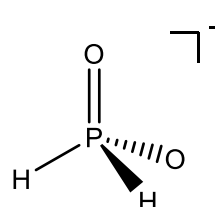
Анионы солей **E, F, I, G**:



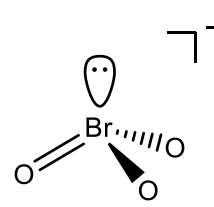
правильный
тетраэдр



неправильный
тетраэдр



неправильный
тетраэдр



треугольная
пирамида

3. Соединения **Q** и **W** помимо фосфора и брома содержат еще один элемент, определить который можно, исходя из данных значений массовых долей фосфора и брома в **Q** и **W**. Дополним таблицу, данную в условии:

	$\omega(\text{P})$	$\omega(\text{Br})$	$\omega(\text{третьего элемента})$
Q	13.89%	11.94%	74,17%
W	13.44%	17.34%	69,22%

Q состоит из двух катионов **R**, анионов **T** и **Y**. Запишем **Q** в виде **R₂TY**.

W запишем в виде **R₃UT₂Y₂**.

Известно, что **R** и **U** – аналоги $[\text{PBr}_4]^+$, следовательно **R** и **U** пятиатомные и содержат по одному атому фосфора. **T** может содержать фосфор (тогда его состав, вероятно, $[\text{PL}_6]^-$, где **L** – Br или третий элемент), либо не содержать (тогда его состав $[\text{BrL}_n]^-$ или $[\text{LBr}_n]^-$, где **L** – третий элемент, а $n = 2, 4, 6$).

Рассмотрим вариант, где **T** имеет состав $[\text{PL}_6]^-$. Тогда **Q** состоит из 18 атомов, 3 из которых – атомы фосфора. Запишем **Q** в виде $\text{P}_3\text{Br}_x\text{L}_y$.

$$3:x = \frac{13,89}{30,97} : \frac{11,94}{79,90} = 3:1 \Rightarrow x = 1$$

$$3 + x + y = 18 \Rightarrow y = 14$$

$$M(\text{Q}) = 3 \cdot 30,97 + 79,90 + 14M(\text{L}) = 172,81 + 14M(\text{L}) = \frac{3 \cdot 30,97}{0,1389}$$

$$= 668,90 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M(\text{L}) = \frac{668,90 - 172,81}{14} = 35,44 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

4. Тогда молярная масса третьего элемента (**L**) в точности соответствует молярной массе хлора. **Q** – $\text{P}_3\text{BrCl}_{14}$ или $[\text{PCl}_4]_2[\text{PCl}_6]\text{Br}$.

Предполагая, что третий элемент – хлор, рассчитаем состав **W** – $\text{P}_x\text{Br}_y\text{Cl}_z$.

$$x:y:z = \frac{13,44}{30,97} : \frac{17,34}{79,90} : \frac{69,22}{35,45} = 2:1:9$$

Учитывая, что в **W** 6 атомов фосфора, **W** – $\text{P}_6\text{Br}_3\text{Cl}_{27}$ или $[\text{PCl}_4]_3[\text{PBrCl}_3][\text{PCl}_6]_2\text{Br}_2$.

X	Y	Z	A	B	C	D
P_4	Br_2	Cl	$[\text{PBr}_4][\text{Br}_3]$	PBr_5	PBr_3	KBr
E	F	G	H	I	Q	W
K_3PO_4	K_2HPO_3	KBrO_3	PH_3	KH_2PO_2	$[\text{PCl}_4]_2[\text{PCl}_6]\text{Br}$	$[\text{PCl}_4]_3[\text{PBrCl}_3][\text{PCl}_6]_2\text{Br}_2$

Система оценивания:

1. Вещество **A** – 1 балл. Вещества **B** – **I**, **X**, **Y** – по 0,5 балла. Уравнение *реакции 1* – 1,5 балла. Уравнения *реакций 2–5* – по 1 баллу, если реакция не уравнена, то за нее 0,25 баллов. Всего 11,5 баллов.

2. За каждую частицу **0,5 балла** за структуру + **0,5 балла** за указание геометрии. Всего **7 баллов**.

3. Определение элемента **Z** – **2,5 балла**.

4. Брутто-формулы **Q** и **W** – по **0,5 балла**. Запись **Q** и **W**, соответствующая их ионному строению – по **1,5 балла**. Всего **4 балла**.

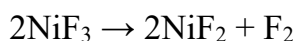
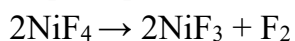
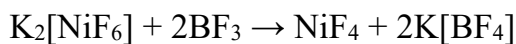
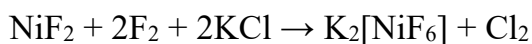
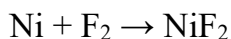
Если брутто-формула не записана, но верно записана формула, отражающая ионное строение – **полный балл**.

Задача 3. Металл дурее от этого газа

Решение

1. Начать решение задачи следует с определения веществ **A** и **X₁**. **A** – активный и опасный газ, поэтому, видимо, это галоген (фтор или хлор). Предположив, что массовая доля элемента в **X₁** – это массовая доля галогена, можно начать перебор соединений. Для формулы **MF_n** при $n = 2$ $M = 58,69$ г/моль, что соответствует **Ni**. Действительно, металлический никель – одно из немногих веществ, пассивирующееся фтором при нормальных условиях, поэтому **M** – **Ni**, **A** – **F₂**, **X₁** – **NiF₂**. **X₂** – комплексное соединение с октаэдрическим анионом и высшей степенью окисления никеля – **K₂[NiF₆]**; тогда **X₃** – **NiF₄**. **NiF₄** разлагается с образованием **NiF₂**, а на промежуточной стадии можно выделить **NiF₃** (**X₄**).

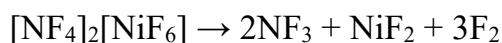
2. Уравнения *реакций 1-5*:



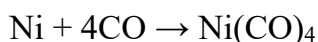
3. Вещество **X₆** содержит $[\text{NiF}_6]^{2-}$ в качестве аниона, а также разлагается на смесь газов, содержащую фтор. Рассчитаем молярную массу смеси газов при температуре -60°C :

$$PM = \rho RT, M = \rho RT/P = 1760 \cdot 8,314 \cdot 213,15 / (0,6 \cdot 101325) = 51,3 \text{ г/моль}$$

Теперь определим мольную долю фтора в смеси, учитывая, что изменение объема приведено для разных температур. Температуры равны, соответственно, 213,15 К и 133,15 К. Температура меняется в 1,6 раз, значит, общий объем смеси больше объема фтора в $2,669/1,6 = 1,667$ раз. Следовательно, фтор составляет $3/5$ от объема газовой смеси. Записав уравнения для молярной массы смеси газов: $m \cdot 2/5 + 38 \cdot 3/5 = 51,3$, можем понять, что масса второго компонента смеси – 71 г/моль. При этом газ с такой массой должен образовываться из тетраэдрического катиона вещества **X₆**, поэтому это не хлор. Другой газ с массой 71 – **NF₃**, как раз подходит. Тогда вещество **X₆** – **[NF₄]₂[NiF₆]**, гексафтороникелат(IV) тетрафтороаммония. Реакция его разложения:



4. Очевидно, что газ **B** (молярная масса – 28), реагирующий с никелем при нагревании – CO. В реакции с никелем при повышенной температуре из 4*n* молей газообразного CO образуется *n* молей карбонила Ni(CO)₄ (**Y**₁), что приводит к понижению давления в 4 раза:



Считая, что реакция протекла количественно, найдем:

$$n(\text{CO}):n(\text{Ni}) = p \cdot V / RT = p \cdot \pi r^2 \cdot h / RT = 0,4 \cdot 101325 \cdot \pi \cdot 0,15^2 \cdot 0,45 / R \cdot 298,15 = 0,52 \text{ моль.}$$

Тогда $n(\text{Ni}) = n(\text{CO})/4 = 0,13$ моль. Отсюда найдем массу: $m(\text{Ni}) = 0,13 \cdot 58,69 = 7,63$ г.

5. Определим состав **Y**₂²⁻: кластер из атомов никеля имеет форму тригональной бипирамиды, значит, общая формула **Y**₂²⁻ – Ni₅(CO)_{*n*}²⁻. На две аксиальные вершины приходится по 3 лиганда, на три экваториальные – по одному; экваториальный фрагмент также содержит 3 дополнительные молекулы CO (по одной над каждым ребром треугольника Ni₃). Итого, формула **Y**₂²⁻ – Ni₅(CO)₁₂²⁻ (рис. 1а). Формула же экваториального фрагмента – Ni₃(CO)₆.

Т.к. **Y**₃²⁻ состоит из двух таких экваториальных фрагментов, то его формула – Ni₆(CO)₁₂²⁻ (рис. 1б). Аналогично **Y**₄²⁻ – Ni₉(CO)₁₈²⁻ (рис. 1в).

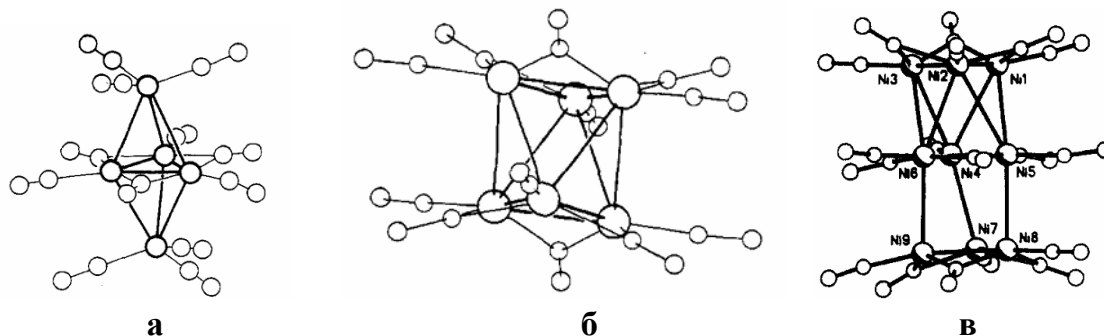
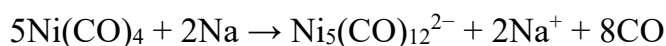


Рисунок 1. Структуры Ni₅(CO)₁₂²⁻ (а), Ni₆(CO)₁₂²⁻ (б) и Ni₉(CO)₁₈²⁻ (в).

6. Уравнение *реакции* 7:



Система оценивания:

1. Металл **M** (Ni) и формулы веществ **A**, **X**₁–**X**₄ (F₂, NiF₂, K₂[NiF₆], NiF₄, NiF₃) – по 1 баллу. Всего 6 баллов.

2. Уравнения *реакций* 1–5 – по 0,5 балла. Всего 2,5 балла.

3. Формула соли **X**₆, [NF₄]₂[NiF₆] – 1 балл, название – 1 балл, уравнение реакции разложения – 0,5 балла. Всего 2,5 балла.

4. Газ **B** (CO) и вещество **Y**₁ (Ni(CO)₄) – по 1 баллу; уравнение *реакции* 6 – 0,5 балла, расчет изменения массы – 2 балла. Всего 4,5 балла.

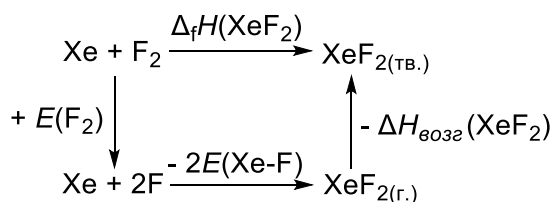
5. Формулы анионов **Y**₂²⁻–**Y**₄²⁻ (Ni₅(CO)₁₂²⁻, Ni₆(CO)₁₂²⁻, Ni₉(CO)₁₈²⁻) – по 1 баллу; структуры анионов **Y**₂²⁻–**Y**₄²⁻ – по 2 балла. Всего 9 баллов.

6. Уравнение *реакции* 7 – 0,5 балла.

Задача 4. Благородные донны!

Решение

1. Из термохимического цикла:



следует, что:

$$\Delta_f H(\text{XeF}_2) = E(\text{F}_2) - 2E(\text{Xe-F}) - \Delta_{\text{возг}} H(\text{XeF}_2)$$

$$E(\text{Xe-F}) = 0.5 \cdot (E(\text{F}_2) - \Delta_f H(\text{XeF}_2) - \Delta_{\text{возг}} H(\text{XeF}_2)) = \mathbf{106.75 \text{ кДж/моль.}}$$

2. Для KrF_2 составляется аналогичный цикл без стадии возгонки, поскольку разыскивается его энтальпия образования в газовой фазе:

$$\Delta_f H(\text{KrF}_2) = E(\text{F}_2) - 2E(\text{Kr-F}) = \mathbf{67 \text{ кДж/моль.}}$$

3. Реакция $\text{XeF}_{2(\text{тв.})} + \text{BF}_{3(\text{г.})} \rightarrow [\text{XeF}]^+[\text{BF}_4]^-_{(\text{тв.})}$ получается суммированием реакций (5) – (4) + (3) + (2) – (6) и реакции атомизации $\text{XeF}_2 \rightarrow \text{Xe} + 2\text{F}$ (энтальпия которой равна сумме энтальпий возгонки и 2 энергий связи). В этом можно убедиться непосредственным суммированием термохимических уравнений. Получаем в результате:

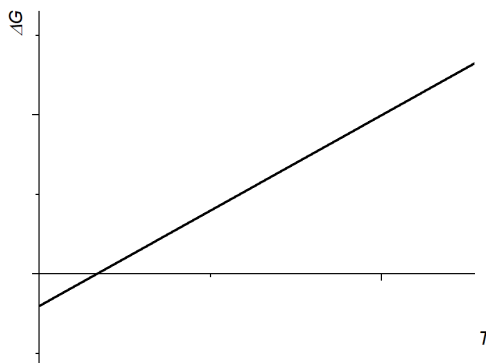
$$\Delta_r H = \Delta H_5 - \Delta H_4 + \Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_6 + \Delta_{\text{возг}} H(\text{XeF}_2) + 2 E(\text{Xe-F}) = \mathbf{-1 \text{ кДж/моль.}}$$

4. Реакция $\text{XeF}_{(\text{г.})} \rightarrow \text{XeF}^+_{(\text{г.})} + e^-$ получается суммированием: –(1) + атомизация $\text{XeF}_{2(\text{г.})} + (5) - (4)$:

$$I(\text{XeF}) = -\Delta H_1 + 2E(\text{Xe-F}) + \Delta H_5 - \Delta H_4 = \mathbf{1008.4 \text{ кДж/моль.}}$$

5. По принципу Ле-Шателье, поскольку в данной реакции присутствуют газы только в левой части уравнения реакции, при увеличении давления равновесие сдвигается вправо (в сторону продуктов).

6. В реакции число молекул газов уменьшается, поэтому $\Delta_r S < 0$. Поэтому энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ – возрастающая линейная зависимость, пересекающая вертикальную ось в точке -1 кДж/моль (энтальпия реакции).



Видно, что энергия Гиббса при больших температурах положительна, а значит, реакцию стоит проводить при низких температурах.

Система оценивания:

1. Выражение или верный термохимический цикл – **2 балла**, верное значение – **2 балла**. Всего **4 балла**.
2. Выражение или верный термохимический цикл – **2 балла**, верное значение – **2 балла**. Всего **4 балла**.
3. Выражение – **3 балла**, значение – **2 балла**. Всего **5 баллов**.
4. Выражение – **3 балла**, значение – **2 балла**. Всего **5 баллов**.
5. Ответ с объяснением – **2 балла**, без объяснения – **1 балл**. Всего **2 балла**.
6. Знак энтропии с объяснением – **2 балла** (без объяснения – **1 балл**). Качественный вид графика: начало из отрицательной области – **1 балл**, возрастание и линейность – **1 балл**. Верный выбор температур – **1 балл**. Всего **5 баллов**.