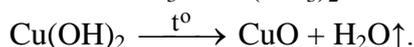
**Задание 1. (Авторы Сапарбаев Э.С., Емельянов В.А.).**

1. В условии задачи сказано, что обязательный компонент бронзы это медь. Медь в азотной кислоте растворяется, а при обработке полученного раствора щелочью дает голубой осадок гидроксида, который при последующем прокаливании превращается в оксид:



Количество исходной меди равняется количеству образовавшегося оксида: $n(\text{Cu}) = n(\text{CuO})$, следовательно, $m(\text{Cu}) = (M_r(\text{Cu}) \cdot m(\text{CuO})) / M_r(\text{CuO}) = 63,55 \cdot 6,053 / 79,55 = 4,836 \text{ г}$.

$$\omega(\text{Cu}) = 4,836 / 4,986 = 0,9699 \text{ или } 96,99 \%, \text{ металл А - медь.}$$

При растворении сплава в концентрированной азотной кислоте один из металлов превратился в белый осадок, прокалив который, Андрей получил оксид массой 0,032 г. По отношению к исходной навеске это составляет $0,032 / 4,986 = 0,00642$ или 0,642 %. Следовательно, это тот металл, доля которого в сплаве составляла 0,5 % (металл **В**). Значит, самого металла было в сплаве $0,005 \cdot 4,986 = 0,025 \text{ г}$. Количество металла, входившего в состав сплава, равно количеству металла, вошедшего в состав оксида. Пусть формула оксида B_2O_x , где 2 - степень окисления кислорода, а x - степень окисления металла, тогда схема превращения $2\text{B} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_x$. $n(\text{B}) = 2n(\text{B}_2\text{O}_x)$, $n(\text{B}) = 0,025 / M_r(\text{B})$, $n(\text{B}_2\text{O}_x) = 0,032 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16)$.

Составляем уравнение $0,025 / M_r(\text{B}) = 2 \cdot 0,032 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16)$, откуда $M_r(\text{B}) = 29x$. Поскольку этого металла было очень мало и для массы оксида приведены всего 2 значащие цифры (0,032 г = $3,2 \cdot 10^{-2}$ г), мы получим молярную массу металла с очень низкой точностью. При $x = 4$ получается $M_r(\text{B}) = 116$, что относительно близко к молярной массе олова.

Действительно, олово – единственный металл из перечисленных, способный давать осадок в реакции с HNO_3 : $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 + (x-2)\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (\text{Sn}(\text{OH})_4)\downarrow + 4\text{NO}_2\uparrow$, $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{SnO}_2 + x\text{H}_2\text{O}\uparrow$.

$$\text{Проведем проверку: } m(\text{Sn}) = (M_r(\text{Sn}) \cdot m(\text{SnO}_2)) / M_r(\text{SnO}_2) = 0,032 \cdot 118,71 / 150,71 = 0,025 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Sn}) = 0,025 / 4,986 = 0,005 \text{ или } 0,5 \%, \text{ металл В - олово.}$$

Поскольку в осадках третьего металла не оказалось, это значит, что гидроксид третьего металла амфотерен, и растворяется в щелочи. Из перечисленных металлов только гидроксиды алюминия, цинка и бериллия способны растворяться в растворе гидроксида натрия.

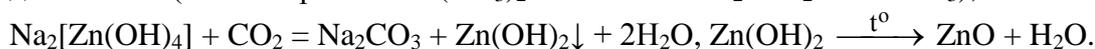
$$\text{Масса неизвестного металла В составляет } m(\text{B}) = 0,025 \cdot 4,986 = 0,1247 \text{ г.}$$

После пропуска углекислого газа через раствор, очищенный от SnO_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, выпадает осадок гидроксида амфотерного металла (Al, Zn или Be). А после прокаливании гидроксид амфотерного металла превратится в оксид, т.е. $2\text{B} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_x$, где 2 - степень окисления кислорода, а x - степень окисления металла.

$$n(\text{B}) = 2n(\text{B}_2\text{O}_x), n(\text{B}) = 0,1247 / M_r(\text{B}), n(\text{B}_2\text{O}_x) = 0,155 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16).$$

Составляем уравнение: $0,1247 / M_r(\text{B}) = 2 \cdot 0,155 / (2 \cdot M_r(\text{B}) + x \cdot 16)$, $1,995x = 0,0606M_r(\text{B})$, откуда $M_r(\text{B}) = 32,9x$, где x - степени окисления металла. Единственное разумное решение получается при $x = 2$, $M_r(\text{B}) = 63,8 \approx 63,4 \text{ г/моль}$, металл **Б** - цинк.

Уравнения реакций, в которых участвовал цинк: $\text{Zn} + 4\text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (можно принять и N_2 и N_2O); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{NaNO}_3$ или те же реакции последовательно (можно принять $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{NaNO}_3$);



2. Плотность сплава медали будем искать по формуле $\rho(\text{сплава}) = m/V(\text{медали})$.

$$V(\text{медали}) = S(\text{медали}) \cdot h(\text{медали}), S(\text{медали}) = \pi R^2, R = d/2.$$

$$\rho = 4m / \pi d^2 h = 4 \cdot 412 / (3,14 \cdot (8,5)^2 \cdot 0,7) = 10,38 \text{ г/см}^3.$$

$$\rho(\text{сплава}) = \omega(\text{Ag}) \cdot \rho(\text{Ag}) + \omega(\text{Cu}) \cdot \rho(\text{Cu}), \omega(\text{Ag}) = 1 - \omega(\text{Cu}).$$

2. Хлорос (χλωρός) – зеленый, иодэс (ιώδης) – фиолетовый, похожий на фиалку (по одной, не очень распространенной версии, «подобный ржавчине»), бромос (βρῶμος) – зловонный, фторос (φθόρος) – разрушение. Для фтора в некоторых языках применяются производные от названия fluo-um – текучий.

3. Безусловно, речь идет о поваренной соли: NaCl - хлорид натрия.

4. Самые известные фторидные минералы: CaF₂ – флюорит (плавиковый шпат), Ca₅(PO₄)₃F – фторапатит; хлоридные: NaCl – галит (каменная соль), KCl·NaCl – сильвинит, KCl·MgCl₂ – карналлит. Бром и иод добывают из морской воды.

5. Еще один галоген – астат, не имеющий стабильных изотопов. Все его изотопы неустойчивы (радиоактивны), вследствие чего он не накапливается в природе.

6. В полипропиленовой ампуле должен находиться фтор, поскольку со стеклом он реагирует, разрушая его.

7. а) в 1-й и 3-й ампулах содержимое полностью газообразное – следовательно, там фтор и хлор.

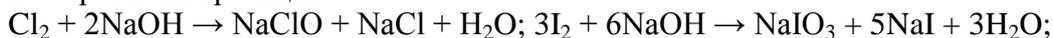
б) элементы из 2-й и 3-й ампул – F и I.

Таким образом, в 3-й ампуле фтор, в 1-й – хлор, во 2-й – иод, в 4-й – бром.

8. Понятно, что плотность больше, чем у воды (1 г/см³), имеют только бром и иод, а никак не газы. У твердого иода, имеющего более тяжелые атомы, плотность должна быть больше, чем у жидкого брома. $m(\text{Br}_2) = V \cdot \rho = 5 \cdot 3,12 = 15,6 \text{ г}$, $m(\text{I}_2) = 5 \cdot 4,93 = 24,65 \text{ г}$. $v(\text{Br}_2) = m/M = 15,6/160 = 0,0975$ моля, $v(\text{I}_2) = 24,65/254 = 0,0970$ моля. Для Cl₂ и F₂: $v = 5 \cdot 10^{-3}/22,4 = 2,23 \cdot 10^{-4}$ моль. $m(\text{Cl}_2) = v \cdot M = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 71 \approx 0,016 \text{ г}$, $m(\text{F}_2) = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 38 \approx 0,0085 \text{ г}$.

9. Фтор может образовывать соединения с другими элементами только в степени окисления –1. В соответствии с электронной конфигурацией у иода четыре нечетных положительных степени окисления. То есть, возможны 4 соединения: IF, IF₃, IF₅ и IF₇.

10. Уравнения реакций:

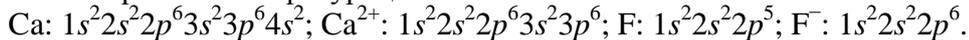


Система оценивания:

1. Номер подгруппы 0,5 б, ее название 0,5 б, перевод 0,5 б	3*0,5 б = 1,5 б;
2. Перевод названий элементов 4 * 0,5 б	2 б;
3. Формула и химическое название соли 0,5 б * 2	1 б;
4. Отнесение элемента к правильной паре 4 * 1 б, формулы и названия минералов 0,5 б * 2 * 2, морская вода 0,5 б	4 б + 2 б + 0,5 б = 6,5 б;
5. Название 0,5 б, нестабильность (радиоактивность) изотопов 0,5 б	0,5 б + 0,5 б = 1 б;
6. Фтор 1 б, разрушение стекла 1 б	1 б + 1 б = 2 б;
7. Правильное соотношение вещества и номера 0,5 б * 4	2 б;
8. Расчет масс хлора и фтора 1 б * 2, количества брома и иода 1 б * 2	2 б + 2 б = 4 б;
9. Формулы соединений 0,5 б * 4	2 б;
10. Уравнения реакций 1 б * 3	3 б;
	Итого 25 б.

Задание 4. (Авторы Сырлыбаева Д.Г., Коваленко К.А.).

1. Электронные конфигурации:



2. Описанная в условии задачи решётка называется гранцентрированной кубической. В такой решётке ионы кальция располагаются в вершинах куба (всего 8) и в центре каждой грани (всего 6). При этом каждый катион в вершине одновременно принадлежит 8 элементарным ячейкам (т. е. каждой из них на 1/8), а катион в центре грани — двум элементарным ячейкам. Значит, на одну ячейку приходится: $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ катиона кальция. Следовательно, число формульных единиц CaF₂ на элементарную ячейку равно 4. Заметим, что все анионы фтора, приведённые на рисунке (видно, что их 8), находятся внутри куба элементарной ячейки. То есть, на одну ячейку приходится 8 анионов фтора, откуда также можно было сделать вывод о числе формульных единиц, равном 4.

Объём одной элементарной ячейки кубической решётки равен $V = a^3$. В одной элементарной

ячейке 4 CaF₂ имеют массу $m = 4 \cdot M(\text{CaF}_2)/N_A$. Тогда плотность фторида кальция равна:

$$\rho = m/V = \frac{4 \cdot 78,075 \text{ г/моль}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (0,546 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3} = 3,18 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 = 3,18 \text{ г/см}^3.$$

3. Молярная масса карбоната кальция $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$, тогда $n(\text{CaCO}_3) = 1 \text{ г}/100 \text{ г/моль} = 0,01 \text{ моль}$. Следовательно, при растворении 1 моль CaCO₃ выделится $1,56/0,01 = 156 \text{ кДж}$ теплоты. Термохимическое уравнение реакции:



Тепловой эффект химической реакции рассчитывается как разность теплот образования продуктов и реагентов с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$Q_r = Q_{\text{обр}}(\text{CaF}_2) + Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{CaCO}_3) - 2Q_{\text{обр}}(\text{HF}).$$

Тогда теплота образования $Q_{\text{обр}}(\text{CaF}_2) = Q_r - Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + Q_{\text{обр}}(\text{CaCO}_3) + 2Q_{\text{обр}}(\text{HF}) = 156 - 393 - 286 + 1207 + 2 \cdot 303 = 1290 \text{ кДж/моль}$.

4. Одна из возможных формулировок закона Германа Ивановича Гесса: «Тепловой эффект химической реакции не зависит от её пути, т. е. от числа и характера промежуточных стадий, а зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции (иначе говоря, определяется только начальным и конечным состоянием системы)».

5-6. Поскольку кристаллическая решетка CaF₂ состоит из ионов, то энергией кристаллической решётки для этого соединения называется значение энергии для процесса образования CaF₂ (кр) из ионов: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 \text{ (кр)}$ (процесс VII). Именно состояния $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ не хватает на нашей диаграмме (состояние Ж). Для перехода в это состояние из состояния Е ($\text{Ca}^{2+} + 2e + 2\text{F} \text{ (г)}$) необходимо присоединить по одному электрону к каждому атому фтора: $\text{F} \text{ (г)} + e \rightarrow \text{F}^-$ (процесс VI). Значение энергии для этого процесса называется *сродством к электрону*.

В процессе III происходит отрыв одного электрона от атома Ca. Процесс называется ионизацией, а значение энергии — *первый потенциал ионизации*.

В процессе IV происходит отрыв второго электрона, соответственно, значение энергии называется *второй потенциал ионизации*.

В процессе V происходит разрыв связи F–F и диссоциация молекулы F₂ на атомы. Значение энергии для такого процесса называют *энергией диссоциации* или *энергией связи* в молекуле.

В процессе II Ca (тв) превращается в Ca (г). Энергия этого процесса отсутствует в списке. Такой процесс называется сублимацией или возгонкой. Соответственно значение энергии называется *энергией (теплотой) сублимации*.

7. Энергию кристаллической решётки легко рассчитать с использованием закона Гесса, глядя на энергетическую диаграмму (не забыть, что сродство к электрону фтора нужно удвоить, так как в таблице энергия приведена на моль). Из состояния Ж в состояние Б можно попасть двумя путями: осуществив процесс VII или двигаясь в обратную сторону, – выделившаяся энергия будет одинаковой. Следовательно, получаем: $E_{\text{VII}} = -2 \cdot E_{\text{VI}}(\text{против стрелки}) - E_{\text{V}} - E_{\text{IV}} - E_{\text{III}} - E_{\text{II}} + E_{\text{I}} = -2 \cdot 337 + 159 + 1145 + 589 + 161 + 1290 = 2670 \text{ кДж/моль}$.

Тот же результат получится, если решать задачу графически. Из диаграммы видно, что сумма значений энергий для процессов VI и VII равна сумме значений энергий для процессов I–V, взятых по модулю: $|E_{\text{I}}| + |E_{\text{II}}| + |E_{\text{III}}| + |E_{\text{IV}}| + |E_{\text{V}}| = 2 \cdot |E_{\text{VI}}| + |E_{\text{VII}}|$, тогда $|E_{\text{VII}}| = |E_{\text{I}}| + |E_{\text{II}}| + |E_{\text{III}}| + |E_{\text{IV}}| + |E_{\text{V}}| - 2 \cdot |E_{\text{VI}}| = 1290 + 161 + 589 + 1145 + 159 - 2 \cdot 337 = 2670 \text{ кДж/моль}$.

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Электронные конфигурации частиц 4 * 0,5 б | 2 б; |
| 2. Расчёт числа формульных единиц 2 б, плотность CaF ₂ 2 б | 2 б + 2 б = 4 б; |
| 3. Термохимическое уравнение 3 б (уравнение химической реакции 1 б, запись агрегатных состояний 0,5 б, расчёт теплового эффекта 1 б, запись его в уравнение 0,5 б) | |
| Расчет теплоты образования CaF ₂ 2 б | 3 б + 2 б = 5 б; |
| 4. Формулировка закона, не искажающая смысл 2 б (по 1 б за 1-ю и 2-ю половину) | 2 б; |
| 5. Состояние Ж 1 б, уравнения процессов VI и VII 1 б * 2, | 1 б + 2 б = 3 б; |
| 6. Соответствие названия значений энергий и процессов III–VII 1 б * 5, не упомянут процесс II 0,5 б, его название 0,5 б | 5 б + 1 б = 6 б; |
| 7. Расчёт энергии кристаллической решётки 3 б (если не учтена «двойка», то 2,5 б) | 3 б; |
| | Итого 25 баллов |