

Теоретический тур

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Гаркуль И.А.)

1. Вычислим молярную массу осадка **В**, используя массовую долю бария:

$$M(\mathbf{B}) = 137,3 / 0,6959 = 197,3 \text{ г/моль.}$$

Тогда $\nu(\mathbf{B}) = 0,1$ моль. Найдём молярную массу аниона соли **В**:

$$197,3 - 137,3 = 60,0 \text{ г/моль} - \text{CO}_3^{2-}, \text{ тогда } \mathbf{B} - \text{BaCO}_3$$

Количество **А** было $\nu(\mathbf{A}) = V/V_m = (2,24 \text{ л})/(22,4 \text{ л/моль}) = 0,1 \text{ моль} = \nu(\mathbf{B})$.

Бесцветный газ **А** нейтрализуется в щелочном растворе и образует анион, осаждающий как Ba^{2+} , так и Ag^+ , в виде белых осадков. Однако, если бы газом **А** являлся CO_2 , и в **растворе 1** находился только CO_3^{2-} , то с серебром выпало бы $m(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = (0,1 \text{ моль}) \cdot (275,7 \text{ г/моль}) = 27,57 \text{ г}$. Вторым веществом в осадке («вторым осадком»), его масса равна $52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г} = 24,78 \text{ г}$, может быть соль с анионом (обозначим его **Y**), который осаждаёт катионы серебра, но не осаждаёт катионы бария. Таких анионов в таблице растворимости немного: OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Проведем расчет для нахождения молярной массы аниона **Y**. Рассмотрим два случая:

- 1) когда это одновалентный анион **Y** и $\nu(\text{второго осадка}) = \nu(\mathbf{A}) = 0,1 \text{ моль}$,
- 2) когда это двухвалентный анион **Y** и $\nu(\text{второго осадка}) = 2\nu(\mathbf{A}) = 0,2 \text{ моль}$.

Первый случай:

$$M(\text{второго осадка}) = (52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г})/(0,1 \text{ моль}) = 247,8 \text{ г/моль}$$

$$M(\mathbf{Y}) = 247,8 \text{ г/моль} - 107,9 \text{ г/моль} = 139,9 \text{ г/моль} - \text{нет решений};$$

$$M(\mathbf{Y}) = 247,8 \text{ г/моль} - 215,7 \text{ г/моль} = 32,1 \text{ г/моль} - \text{Ag}_2\text{S}.$$

Второй случай:

$$M(\text{второго осадка}) = (52,35 \text{ г} - 27,57 \text{ г})/(0,2 \text{ моль}) = 123,9 \text{ г/моль}$$

$M(\mathbf{Y}) = 123,9 \text{ г/моль} - 107,9 \text{ г/моль} = 16 \text{ г/моль}$ (соединение « AgO », оно же Ag_2O_2 , существует, однако не соответствует степени окисления серебра +1).

Таким образом **А** нейтрализуется щелочью с образованием **раствора 1**, содержащего CO_3^{2-} и S^{2-} . При этом $\nu(\text{CO}_3^{2-}) = \nu(\text{S}^{2-})$, следовательно, **А** – COS , сульфоксид углерода. Тогда **В** – BaCO_3 , **С** и **Д** – Ag_2CO_3 и Ag_2S . Почему **С** – это именно Ag_2CO_3 , становится ясно из второй части задачи, в которой

фигурирует только С, и при том снова выпадает Ag_2CO_3 .

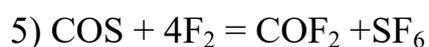
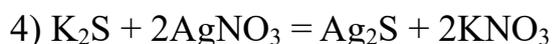
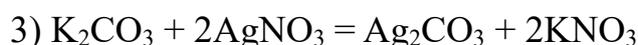
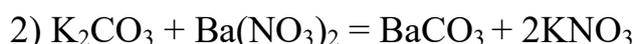
Окисляет А простое газообразное вещество Е. Выраженные окислительные свойства из простых газообразных веществ проявляют только O_2 , F_2 и Cl_2 . При этом в продуктах должны образоваться только два газообразных вещества. Под это условие не подходит хлор, так как при нормальных условиях S_2Cl_2 и SCl_2 – жидкости, а SCl_4 – разлагается. Можно прийти к правильному ответу и не зная этого. Если обратить внимание на тот факт, что из **раствора 2**, содержащего CO_3^{2-} и еще один анион, выпадают два осадка с барием и один с серебром. Значит, нужен анион, осаждающий барий, но не осаждающий серебро. Единственный вариант – F^- . Подтвердим расчетом. Если общая масса осадка с барием 37,26 г, а количество углерода при окислении измениться не может, т.е. масса карбоната бария должна остаться неизменной, то $m(\text{BaF}_2) = 37,26 \text{ г} - 19,73 = 17,53 \text{ г}$. Тогда $\nu(\text{BaF}_2) = (17,53 \text{ г}) / (175,3 \text{ г/моль}) = 0,1 \text{ моль}$, а $\nu(\text{F}^-) = 2 \cdot \nu(\text{BaF}_2) = 0,2 \text{ моль}$. Значит, в продукте окисления А фтором образуется соединение с соотношением $\text{C}:\text{F} = 1:2$. CF_2 в присутствии фтора образоваться не может, и степень окисления углерода не соответствует степени окисления в карбонате. Таким образом, **F** – это COF_2 , карбонилфторид. Тогда **G** – SF_6 , гексафторид серы, безвредное и очень инертное соединение.

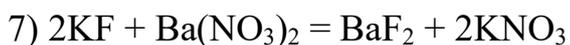
A	B	C	D	E	F	G	H
COS	BaCO_3	Ag_2CO_3	Ag_2S	F_2	COF_2	SF_6	BaF_2

2. COS – сульфоксид углерода, окисульфид углерода, сульфид оксид углерода, сульфид карбонила, карбонилсульфид, химический косинус.

COF_2 – карбонилфторид, фторид карбонила, фторфосген, оксофторид углерода.

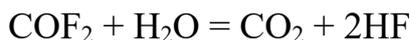
3. Уравнения реакций:





4. Инертность SF_6 объясняется стерическим фактором. Атом серы имеет октаэдрическое окружение атомами фтора из-за чего осложняется подход других частиц к сере. Кроме того, молекула SF_6 неполярная и плохо поляризуемая.

COF_2 является высокотоксичным соединением вследствие гидролиза даже при небольших примесях паров воды и образования HF .



Система оценивания:

1.	Определение A 2 балла, B – H по 1 баллу	9 баллов
2.	Названия A и F по 1 баллу (оценивается 1 правильное название для каждого)	2 балла
3.	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллу каждое	7 баллов
4.	Объяснение инертности G с упоминанием стерических факторов <i>или</i> неполярности молекулы – 1 балл Объяснение вредности F с упоминанием гидролиза и образования HF (<i>даже без уравнения реакции</i>) – 1 балл	2 балла
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 9-2 (автор: Трофимов И.А.)

1. Термометр устанавливают на позицию **5**, чтобы следить за температурой отгоняемых паров. Ловушку помещают на позицию **8**, чтобы минимизировать выброс вредных паров брома в атмосферу. Входное отверстие для шланга обозначено цифрой **7**, а выходное – цифрой **6**. Располагают вход и выход воды именно таким образом, поскольку в противном случае проточная вода будет сразу стекать сверху вниз и не задерживаться в холодильнике, что сделает охлаждение неэффективным.

	а) Ловушка с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	б) Термометр	в) Входной шланг для воды	г) Выходной шланг для воды
Позиция	8	5	7	6

2. Основной компонент *пиролоюзита* – диоксид марганца MnO_2 .

3. Описание **X** как жидкого простого вещества, образующего тёмно-красные пары приводит к выводу о том, что **X** – это бром Br_2 . Наличие брома можно также установить по расчёту состава продукта реакции **X** с бензолом в смеси с железом. Полагая, что число атомов углерода в продукте такое же, как в

бензоле, получаем молярную массу 157 г/моль, что соответствует составу C_6H_5Br .

Прийти к выводу о том, что бром содержится в соли в степени окисления меньшей, чем 0, можно, рассмотрев участвующие в синтезе вещества. Для разбавленных растворов серной кислоты окислительные свойства нехарактерны; в состав *пиролюзита* же входит MnO_2 , который в кислой среде проявляет окислительные свойства и восстанавливается с образованием солей марганца(II). Отсутствие кристаллизационной воды указано в задаче напрямую. Следовательно, натриевая соль, которая может быть использована для получения брома – это **бромид натрия** ($A - NaBr$).

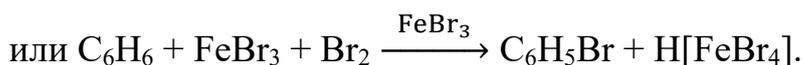
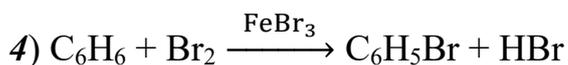
4. В кислой среде диоксид марганца окисляет находящиеся в растворе бромид-ионы с образованием брома:



В щелочной среде бром диспропорционирует на бромид- и гипобромит-ионы ($20\text{ }^\circ C$) и бромид- и бромат-ионы ($50\text{ }^\circ C$); т.к. указана тёплая вода, уравнение реакции следующее:



При добавлении небольших количеств брома в бензол реакция не идёт. Однако при добавлении металлического железа сначала оно окисляется до бромида железа(III), который, будучи кислотой Льюиса, обладает способностью катализировать реакции замещения в ароматическом кольце (знать эту реакцию необязательно, так как состав продукта можно вычислить по массовой доле углерода). Отсюда можем написать реакции 3 и 4 (в решении участников нумерация реакций может быть иной):

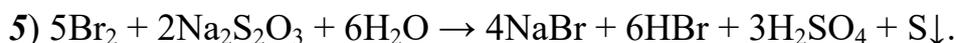


Действительно, массовое содержание углерода в бромбензоле:

$$\frac{12,01 \cdot 6}{12,01 \cdot 6 + 1,008 \cdot 5 + 79,90} = 45,9 \%$$

При очистке поверхностей от брома тиосульфат-ионы окисляются до сульфат-ионов, а бром восстанавливается до бромид-ионов. В результате

реакции образуются сильные кислоты, приводящие к образованию тиосерной кислоты, которая диспропорционирует, в результате чего образуется мелкодисперсная сера (осадок белого цвета) и SO_2 , который окисляется бромом до серной кислоты:



В присутствии карбоната натрия в растворе поддерживается щелочная среда, в результате чего диспропорционирования не происходит, тиосульфат натрия окисляется до сульфата и раствор остаётся прозрачным:



Такой раствор гораздо лучше подходит для отмывания посуды от брома, так как в продуктах нет мелкого осадка серы (в результате отмывания не образуется нового загрязнителя) и опасных сильных кислот. *Для оценивания ответа полным баллом участнику Олимпиады достаточно указать хотя бы одну из двух причин – нейтрализацию кислот или недопущение образования серы.*

5. Количество вещества H_2SO_4 равно таковому для прореагировавшего NaBr . Количество вещества NaBr равно:

$$v(\text{NaBr}) = \frac{m_{\text{p-ра}} \cdot \omega(\text{NaBr})}{M_r(\text{NaBr})} = \frac{500 \text{ г} \cdot 0,35}{102,9 \text{ г/моль}} = 1,70 \text{ моль}.$$

Найдём количество вещества MnO_2 :

$$v(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{M_r(\text{MnO}_2)} = \frac{m(\text{пиролюзита}) \cdot \omega(\text{MnO}_2)}{M_r(\text{MnO}_2)} = \frac{90 \text{ г} \cdot (1 - 0,08)}{87 \text{ г/моль}} = 0,952 \text{ моль}.$$

Стехиометрическое соотношение $v(\text{NaBr}) : v(\text{MnO}_2) = 2 : 1$, а в данном случае – $2 : 1,12$. Следовательно, **бромид натрия находится в недостатке**.

Теперь необходимо найти концентрацию H_2SO_4 в используемом для синтеза растворе. Произведём расчёт исходя из того, что смешали 4 л воды и 1 л концентрированной серной кислоты:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{p-ра}}} = \frac{\rho \cdot v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{p-ра}}} = \frac{1,23 \frac{\text{кг}}{\text{л}} \cdot 18,34 \text{ моль}}{4 \text{ л} \cdot 1 \frac{\text{кг}}{\text{л}} + 1 \text{ л} \cdot 1,836 \frac{\text{кг}}{\text{л}}} = 3,87 \text{ М}.$$

Тогда минимальный объём серной кислоты равен:

$$V_{\text{p-ра}} = \frac{v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1,70 \text{ моль}}{3,87 \text{ М}} = 0,439 \text{ л} = 439 \text{ мл}.$$

6. а) При приготовлении раствора серной кислоты путём разбавления концентрированной серной кислоты необходимо вливать концентрированную серную кислоту в воду при интенсивном перемешивании.

б) Юный химик должен располагать установку для синтеза брома в вытяжном шкафу, поскольку пары брома весьма ядовиты (в качестве дополнительной предосторожности использовалась ловушка с раствором тиосульфата натрия). Также необходимо использовать средства индивидуальной защиты – халат, перчатки и очки.

Система оценивания:

1.	Соотнесение частей установки цифрам 5 – 8 – по 1 баллу	4 балла
2.	Основной компонент пиролизита	1 балл
3.	Формулы веществ A и X – по 1 баллу	2 балла
4.	Уравнения реакций 1 – 6 – по 1 баллу Цель добавления карбоната натрия в раствор – 1 балл <i>достаточно указать хотя бы одну из двух причин – нейтрализацию кислот или недопущение образования серы</i>	7 баллов
5.	Минимальный объём серной кислоты – 4 балла, из них <i>расчёт количества вещества NaBr и MnO₂ – по 0.5 балла</i> <i>NaBr находится в недостатке – 1 балл</i> <i>расчёт концентрации серной кислоты – 1 балл</i> <i>расчёт минимального объёма – 1 балл</i>	4 балла
6.	а) необходимость наливать кислоту в воду б) использование вытяжного шкафа и средств индивидуальной защиты – по 0.5 балла	1 балл 1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 9-3 (автор: Андреев М.Н.)

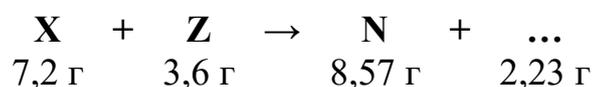
Рассчитаем массовую долю **X** в его насыщенном растворе:

$$\omega = 56,25/156,25 = 0,36 \text{ или } 36\%.$$

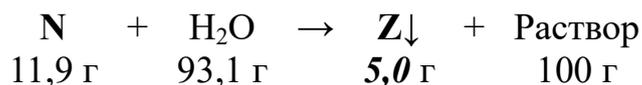
Следовательно, в 20 г насыщенного раствора содержится 7,2 г вещества **X**.

Найдем массу **N** при 100%-ном выходе, она равна $7,2/0,84 = 8,57$ г.

Если предположить, что вещества в автоклав помещены в стехиометрических количествах, а реакция протекает количественно, то получается, что схема реакция образования **N** имеет вид:



Рассмотрим разложение **N** в воде, по разности масс определим массу осадка:



Отношение массы **Z** к массе **N** равно $5,0/11,9 = 0,420$, что совпадает с соотношением при синтезе **N**: $3,6/8,57 = 0,420$.

Определим число моль газа, выделяющегося при подкислении раствора над осадком **Z**: $v = 0,1118/22,4 = 0,00499$ моль.

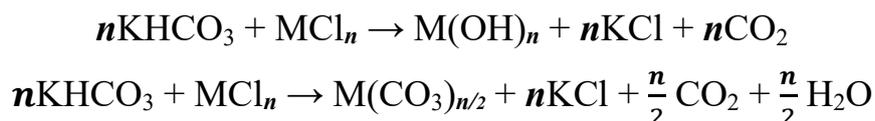
Масса вещества в 100 г раствора 6,9 г, а в 10 г – 0,69 г. В расчёте на 1 моль газа на формульную единицу, получается молярная масса растворенного вещества равна $M = 0,69/0,00499 = 138,28$ г/моль.

Если предположить, что газ – это CO_2 , то в растворе присутствует карбонат калия K_2CO_3 .

X не может быть карбонатом калия, т.к. по условию задачи это вещество легко разлагается, а карбонат калия плавится без разложения. Тем не менее **X** должно содержать и катион калия, и карбонат.

Всем требованиям задачи отвечает гидрокарбонат калия. **X** – KHCO_3 . Гидрокарбонаты металлов, как правило, растворимы. В условии указано, что раствор соли **Y** должен быть горячим, а значит в этих условиях возможно образование среднего карбоната, который выпадает в осадок, или гидроксида.

Запишем уравнения этих реакций в общем виде:



Тогда $M(\mathbf{Z}) = 5 \cdot n \cdot M(\text{KHCO}_3)/10 = 50 \cdot n$ г/моль

$n =$	1	2	3	4
	50	100	150	200
$\text{M(CO}_3)_{n/2}$	–	CaCO_3	–	–
M(OH)_n	–	$\sim \text{Zn(OH)}_2$	Tc(OH)_3	–

Единственный разумный вариант – это $\mathbf{Z} = \text{CaCO}_3$.

Найдем молярную массу **N**

$$M(\mathbf{N}) = m(\mathbf{N}) \cdot M(\mathbf{Z})/m(\mathbf{Z}) = 8,57 \cdot 100/3,6 = 238 \text{ г/моль.}$$



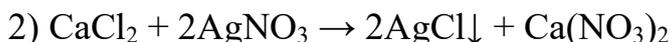
Вещество **Y** – это соль кальция, дающая белый творожистый осадок с

нитратом серебра, предположительно CaCl_2 . Однако в условии задачи указано, что при нагревании это вещество разлагается. Хлорид кальция образует ряд кристаллогидратов, число молекул воды на формульную единицу

$$x = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{18\left(\frac{1}{0,493}-1\right)} = \frac{110}{18 \cdot 1,027} \approx 6$$

	X	Y	Z	N
вещества	KHCO_3	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CaCO_3	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$

Уравнения реакций:

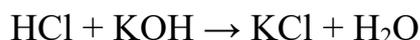
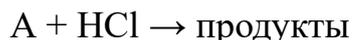


Система оценивания:

1.	Вещества X , Y , Z , N по 3 балла	12 баллов
2.	Уравнения реакций по 2 балла	8 баллов
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 9-4 (авторы: Крысанов Н.С., Шалыбкова А.А.)

1. Рассчитаем молярную массу вещества **A** исходя из результатов кислотно-основного титрования:



- Исходное количество кислоты в растворе:

$$v_{\text{исх}}(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,200 \text{ М} \cdot 0,010 \text{ л} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

- Количество щёлочи, затраченное на титрование:

$$v_{\text{реак}}(\text{KOH}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,200 \text{ М} \cdot 0,0075 \text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

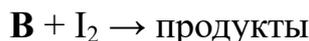
• Согласно условию задачи, вещество **A** взаимодействует с соляной кислотой в соотношении 1:1, тогда:

$$v(\text{A}) = v_{\text{изб}}(\text{HCl}) = v_{\text{исх}}(\text{HCl}) - v_{\text{реак}}(\text{KOH}) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{A}) = \frac{m_{\text{образца}}}{v(\text{A})} = \frac{8,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 17 \text{ г/моль}$$

Рассчитаем молярную массу вещества **B** исходя из результатов

окислительно-восстановительного титрования:



- Количество иода, пошедшее на титрование аликвоты исходного раствора:

$$\nu_{\text{титр}}(\text{I}_2) = c(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) = 0,030\text{М} \cdot 0,030 \text{ л} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **B** в аликвоте раствора:

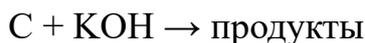
$$\nu_{\text{ал}}(\text{B}) = 0,5\nu_{\text{титр}}(\text{I}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **B** в исходном образце:

$$\nu_{\text{обр}}(\text{B}) = \nu_{\text{ал}}(\text{B}) \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{ал}}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \frac{100 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{B}) = \frac{m_{\text{образца}}}{\nu_{\text{обр}}(\text{B})} = \frac{144 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 32 \text{ г/моль}$$

Рассчитаем молярную массу вещества **C** исходя из результатов кислотно-основного титрования:



- Количество щёлочи, пошедшее на титрование аликвоты исходного раствора:

$$\nu_{\text{титр}}(\text{KOH}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,015\text{М} \cdot 0,010 \text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **C** в аликвоте раствора:

$$\nu_{\text{ал}}(\text{C}) = \nu_{\text{титр}}(\text{KOH}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

- Количество вещества **C** в исходном образце:

$$\nu_{\text{обр}}(\text{C}) = \nu_{\text{ал}}(\text{C}) \cdot \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{ал}}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \frac{100 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{C}) = \frac{m_{\text{образца}}}{\nu_{\text{обр}}(\text{C})} = \frac{64,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 43 \text{ г/моль}$$

По результатам расчётов было установлено, что **A** является газом с неприятным запахом и молярной массой 17 г/моль, проявляющим основные свойства (реагирует с HCl). Исходя из крайне низкой молярной массы данного вещества предположим, что в его состав входит водород – H, тогда другим элементом является азот – N, а вещество имеет формулу **A = NH₃**. Зная элементный состав и молярные массы веществ **B** и **C** несложно установить их химический состав: **B = N₂H₄**, **C = HN₃**.

2. Исходя из результатов кристаллографического анализа рассчитаем молярные массы веществ **D** и **E**:

$$M(D) = \frac{\rho(D) \cdot N_a \cdot V}{z} = \frac{\rho(D) \cdot N_a \cdot a b c \sin \beta}{z} =$$

$$= \frac{1,419 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 5,641 \cdot 5,521 \cdot 11,306 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \sin 93,26^\circ}{4} =$$

$$= 75,1 \text{ г/моль}$$

$$M(E) = \frac{\rho(E) \cdot N_a \cdot V}{z} = \frac{\rho(E) \cdot N_a \cdot abc}{z} =$$

$$= \frac{1365 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 893,3 \cdot 378,2 \cdot 865,2 \cdot 10^{-36} \text{ м}^3}{4} =$$

$$= 0,06007 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 60,07 \text{ г/моль}$$

Несложно убедиться, что данные вещества имеют формулы **D** = **N₅H₅** и **E** = **N₄H₄**. Заметим, что формула вещества **D** получается путём сложения формул веществ **B** = **N₂H₄** и **C** = **HN₃**, то есть вещество **D** является азидом гидразония **D** = **N₂H₅⁺N₃⁻**. Аналогично вещество **E** является азидом аммония **E** = **NH₄⁺N₃⁻**.

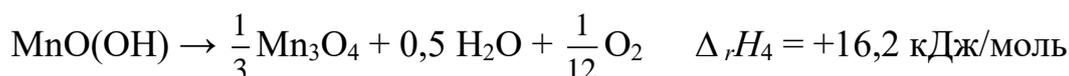
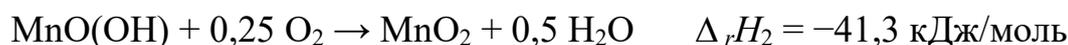
3. Таким образом, соединение **D** может быть получено при взаимодействии веществ **B** и **C** (**N₂H₄** и **HN₃**) а **E** – по реакции между **A** и **C** (**NH₃** и **HN₃**).

Система оценивания:

1.	Определение веществ A , B и C по 4 балла <i>из них расчёт на основании данных титрования - 3 балла, если расчёт не приведён, то верно приведенные вещества не оцениваются</i> <i>верный состав -1 балл</i>	12 баллов
2.	Определение веществ D и E по 3 балла <i>из них расчёт - 2 балла, если расчёт не приведён, то верно приведенные вещества не оцениваются</i> <i>верный состав -1 балл</i>	6 баллов
3.	Верные пары веществ по 1 баллу	2 балла
	Итого:	20 баллов

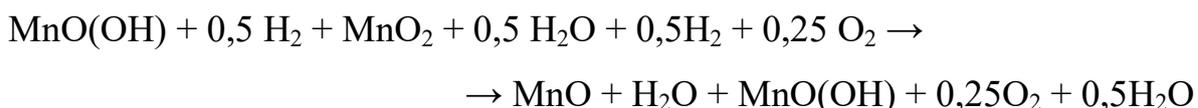
Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Запишем уравнения реакций с известными энтальпиями, не забыв зафиксировать коэффициент перед $\text{MnO}(\text{OH})$ равным 1 (так как данные таблицы соответствуют 1 моль манганита).



Также известна энтальпия образования воды: $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\Delta_r H_5 = -241,8 \text{ кДж/моль}$.

Реакция $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ получается сложением первой реакции, обратной второй реакции и половины реакции образования воды:



После сокращений получим нужную реакцию, это значит, что неизвестная энтальпия

$$\Delta_r H_{\text{I}} = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 + 0,5 \Delta_r H_5 = -111,0 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогично, реакцию $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ получим сложением 12 четвертых реакций и 12 обратных третьих реакций, то есть

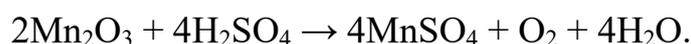
$$\Delta_r H_{\text{II}} = 12 \Delta_r H_4 - 12 \Delta_r H_3 = 206,4 \text{ кДж/моль.}$$

А реакцию $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ – как сумму первой реакции, двух третьих реакций, трёх обратных четвертых реакций и (поскольку на этой стадии остаётся кислород, водород и вода) половины реакции, обратной реакции образования воды. Поэтому

$$\Delta_r H_{\text{III}} = \Delta_r H_1 + 2 \Delta_r H_3 - 3 \Delta_r H_4 - 0,5 \Delta_r H_5 = +38,9 \text{ кДж/моль.}$$

2. Стабильная степень окисления марганца в кислой среде - +2.

Уравнения реакций:



3. Разница в 255 Дж соответствует поверхностной энергии.

Площадь поверхности образца гаусманита:

$$S = \frac{255 \text{ Дж}}{1.62 \text{ Дж/м}^2} = 157.4 \text{ м}^2.$$

Общий объём наночастиц гаусманита:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2.288}{4.84} = 0.4727 \text{ см}^3 = 4.727 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3.$$

Если порция состоит из N наночастиц, то

$$V = N \frac{4}{3} \pi r^3, \quad S = N 4 \pi r^2,$$

$$\frac{V}{S} = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{4 N \pi r^2} = \frac{r}{3}$$

$$r = \frac{3V}{S} = \frac{3 \cdot 4.727 \cdot 10^{-7}}{157.4} = 9.0 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 9.0 \text{ нм}.$$

4. Рассчитаем объём, массу и количество вещества для одной наночастицы MnO_2 .

$$V_{\text{MnO}_2} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (7 \cdot 10^{-9})^3 = 1.436 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3 = 1.436 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$$

$$m_{\text{MnO}_2} = V_{\text{MnO}_2} \rho_{\text{MnO}_2} = 1.436 \cdot 10^{-18} \cdot 5.06 = 7.266 \cdot 10^{-18} \text{ г}$$

$$n_{\text{MnO}_2} = \frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{7.266 \cdot 10^{-18}}{86.94} = 8.357 \cdot 10^{-20} \text{ моль}$$

Количество металлического марганца в наночастице, согласно условию, такое же.

$$n_{\text{Mn}} = 8.357 \cdot 10^{-20} \text{ моль}$$

$$m_{\text{Mn}} = n_{\text{Mn}} M_{\text{Mn}} = 8.357 \cdot 10^{-20} \cdot 54.94 = 4.592 \cdot 10^{-18} \text{ г}$$

$$V_{\text{Mn}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}}} = \frac{4.592 \cdot 10^{-18}}{7.81} = 5.879 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 = 5.879 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3 = \frac{4}{3} \pi r_{\text{Mn}}^3$$

$$r_{\text{Mn}} = \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{Mn}}}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5.879 \cdot 10^{-25}}{4 \cdot 3.14}} = 5.20 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 5.20 \text{ нм}$$

Более коротким расчёт становится, если все преобразования вести исходя

из равенства количества марганца и диоксида марганца, не проделывая промежуточные расчёты.

$$n_{\text{Mn}} = n_{\text{MnO}_2}, \Rightarrow \frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}, \Rightarrow \frac{V_{\text{MnO}_2} \rho_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{V_{\text{Mn}} \rho_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}$$

$$\frac{4\pi r_{\text{MnO}_2}^3 \rho_{\text{MnO}_2}}{3M_{\text{MnO}_2}} = \frac{4\pi r_{\text{Mn}}^3 \rho_{\text{Mn}}}{3M_{\text{Mn}}}$$

$$\frac{r_{\text{MnO}_2}^3 \rho_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} = \frac{r_{\text{Mn}}^3 \rho_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}}$$

$$r_{\text{Mn}}^3 = \frac{\rho_{\text{MnO}_2} M_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}} M_{\text{MnO}_2}} r_{\text{MnO}_2}^3, \Rightarrow r_{\text{Mn}} = r_{\text{MnO}_2} \sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{MnO}_2} M_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Mn}} M_{\text{MnO}_2}}} = 7 \cdot \sqrt[3]{\frac{5.06 \cdot 54.94}{7.81 \cdot 86.94}} = 5.20 \text{ нм}$$

Полным баллом оценивается любой верный способ решения.

Система оценивания:

1.	Расчёт энтальпий трёх реакций – по 3 балла	9 баллов
2.	Уравнения реакций – по 1 баллу	2 балла
3.	Расчёт площади поверхности, объёма и радиуса частицы – по 1,5 балла <i>при отсутствии явно рассчитанных промежуточных значений и верном способе решения и верном ответе – полные 4,5 балла</i>	4,5 балла
4.	Расчёт количества вещества в наночастице <i>или</i> верное выражение для количества вещества через радиусы наночастиц марганца и оксида – 1,5 балла Расчёт объёма наночастицы марганца <i>или</i> верное алгебраическое конечное выражение для радиуса наночастицы – 1,5 балла Верный ответ – 1,5 балла	4,5 балла
ИТОГО:		20 баллов