

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Олимпиада школьников по химии и химической
технологии
«Потомки Менделеева»
2025/2026 учебный год**

Решения теоретического тура

9-й класс

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>

telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>

email: ammoniy.olimpiada@mail.ru

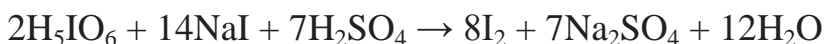
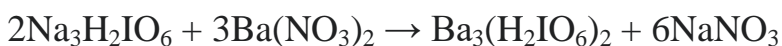
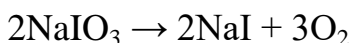
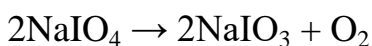
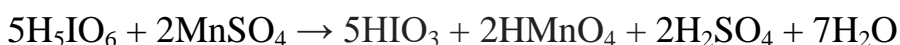
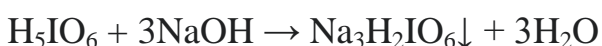
тел.: +7(843)206-54-04 (5403)

Задача 1. Чудеса!

1. Periodic acid или иодная (периодная) кислота.

2. По качественным признакам (кислота-окислитель, образующая плохо растворимую натриевую соль) а также по массовой доле натрия в соли можно определить, что вещество **X** – **H₅IO₆**. Действительно, массовая доля натрия в дигидроортопериодате $\omega(\text{Na}) = 22.99 \cdot 3 \cdot 100 / 293.88 = 23.47\%$, тогда **A** – **Na₃H₂IO₆**. Молярная масса **B**, в предположении, что из одной молекулы **A** образуется одна молекула **B**, $M(\text{B}) = 72.78 \cdot 293.88 / 100 = 213.89$ г/моль, что соответствует периодату натрия **B** – **NaIO₄**. Условия реакции превращения **B** в **C** соответствуют разложению периодата. Молярная масса **C**: $M(\text{C}) = 67.34 \cdot 293.88 / 100 = 197.90$ г/моль, на один кислород (16 г/моль) меньше, чем в **B**, тогда **C** – **NaIO₃**. При дальнейшем нагревании образуется **D**, $M(\text{D}) = 51.00 \cdot 293.88 / 100 = 149.88$ г/моль, **D** – **NaI**. Реакция H₅IO₆ с HI – **сопропорционирование** с образованием простого вещества **E** – **I₂**.

3. Уравнения реакций:



4. Раствор окрашивается в темно-коричневый цвет вследствие образования I₃⁻. Уравнение реакции:



Система оценивания:

1.	Название вещества – 1 балл	1 балл
2.	Вещество X – 3 балла Вещества A-E – по 1 баллу	8 баллов

	Вещества A, B, C, D без подтверждения расчетом – 0 баллов	
3.	Уравнения реакций по 0.5 балла	5 баллов
4.	Обоснование с уравнением реакции – 1 балл	1 балл
		Итого: 15 баллов

Задача 2. Стекло не пройдет!

Вещество **A** является бинарным соединением элементов **X** и **Y**. Зная плотность и параметр кристаллической решетки, можно вычислить молярную массу вещества **A** по формуле:

$$= \frac{zM}{N_A V} = \frac{zM}{N_A a^3}$$
 где ρ – плотность, z – число формульных единиц, N_A – число Авогадро, V – объем элементарной ячейки, M – молярная масса.

Чтобы найти число формульных единиц z , необходимо посчитать число атомов каждого типа в ячейке. Число светлых атомов равно $6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$, а темных – $1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4$. Тогда в зависимости от z состав будет различен:

z	1	2	4
Формула	X_4Y_4	X_2Y_2	XY

Если предположить, что вещество **A** имеет формулу XY , то молярная масса будет равна:

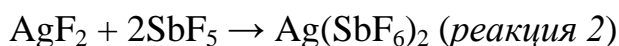
$$M(A) = \frac{N_A a^3}{z} = \frac{7.077 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot (4.92 \cdot 10^{-8})^3}{4} = 126.9 \text{ г/моль}$$

Полученная молярная масса соответствует нескольким соединениям, но по химическим свойствам подходит только фторид серебра (I), поэтому **A** – AgF . Тогда **X** – Ag , **Y** – F . На серебро также указывает подсказка в тексте задачи (сказано, что **X** имеет «серебристый цвет»).

Взаимодействие **A** с ClF_3 , который является сильным фторирующим агентом, а **B** – сильный окислитель, поэтому в реакции 1, скорее всего, происходит окисление серебра (I) до серебра (II) с образованием AgF_2 :



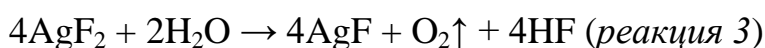
Такое предположение можно проверить по массовой доле **X** в соли **C**. В реакции AgF_2 с SbF_5 образуется $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$:



$$\omega_{\text{Ag}}(\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2) = \frac{107.9}{107.9 + 2 \cdot (121.76 + 6 \cdot 19)} = 18.62 \% = \omega_{\text{Ag}}(\text{C})$$

Значит, **B** – AgF_2 , **C** – $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$.

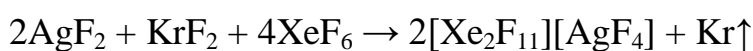
В водных растворах **B** неустойчив из-за окисления воды:



KrF_2 – сильнейший окислитель, способный окислить серебро до степени окисления +3, на что также указывает квадратная геометрия аниона:

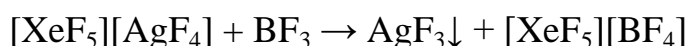


По условию задачи нельзя определить точное строение катиона, поэтому также засчитывается реакция с образованием катиона $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}]^+$.

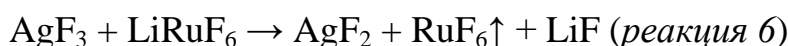


Значит, **D** – $[\text{XeF}_5][\text{AgF}_4]$ или $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{AgF}_4]$, **E** – Kr .

Соединение **F** содержит серебро и является бинарным, а также проявляет более сильные окислительные свойства, чем AgF_2 , значит **F** – AgF_3 .



AgF_3 способен окислить Ru(V) до Ru(VI) :

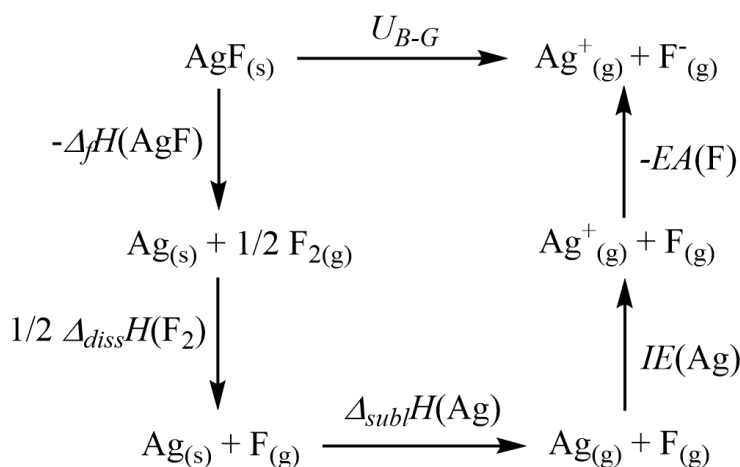


RuF_6 в свою очередь на воздухе образует комплекс с катионом оксигенила, что также подтверждается расчетом по массовой доле кислорода:



Таким образом, **G** – RuF_6 , **H** – $\text{O}_2[\text{RuF}_6]$.

Для нахождения энергии кристаллической решетки AgF по циклу Борна-Габера требуется составить сам цикл и выразить энергию решетки U_{B-G} через соответствующие стадии:



$$\begin{aligned}
 U_{B-G} &= -\Delta_f H(\text{AgF}) + \frac{1}{2} \Delta_{diss} H(\text{F}_2) + \Delta_{subl} H(\text{Ag}) + IE(\text{Ag}) - EA(\text{F}) \\
 &= 204.7 + 0.5 \cdot 276 + 265 + 711 - 348 = 970.7 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

Уравнение Капустинского используется для расчета энергии решетки ионных кристаллов. Для этого необходимо знать заряды ионов, число ионов в эмпирической формуле и сумму ионных радиусов. В случае AgF сумму ионных радиусов можно оценить по параметру решетки: $0.5 \cdot 4.92 = 2.46 \text{ \AA}$.

$$\begin{aligned}
 U_L &= K \frac{v|z_+z_-|}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{d}{r_+ + r_-}\right) = \\
 &= 1.202 \cdot 10^{-4} \frac{2 \cdot 1}{2.46 \cdot 10^{-10}} \left(1 - \frac{3.45 \cdot 10^{-11}}{2.46 \cdot 10^{-10}}\right) = 840184 \text{ Дж/моль} \approx \\
 &\approx 840.2 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

Ответы

1. X – Ag
- Y – F
- A – AgF
- B – AgF_2
- C – $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$
- D – $[\text{XeF}_5][\text{AgF}_4]$ или $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{AgF}_4]$
- E – Kr



2. 1) $2\text{AgF} + \text{ClF}_3 \rightarrow 2\text{AgF}_2 + \text{ClF}$
 2) $\text{AgF}_2 + 2\text{SbF}_5 \rightarrow \text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$
 3) $4\text{AgF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{AgF} + \text{O}_2\uparrow + 4\text{HF}$
 4) $2\text{AgF}_2 + \text{KrF}_2 + 2\text{XeF}_6 \rightarrow 2[\text{XeF}_5][\text{AgF}_4] + \text{Kr}\uparrow$
 или $2\text{AgF}_2 + \text{KrF}_2 + 4\text{XeF}_6 \rightarrow 2[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{AgF}_4] + \text{Kr}\uparrow$
 5) $[\text{XeF}_5][\text{AgF}_4] + \text{BF}_3 \rightarrow \text{AgF}_3\downarrow + [\text{XeF}_5][\text{BF}_4]$
 или $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{AgF}_4] + \text{BF}_3 \rightarrow \text{AgF}_3\downarrow + [\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{BF}_4]$
 6) $\text{AgF}_3 + \text{LiRuF}_6 \rightarrow \text{AgF}_2 + \text{RuF}_6\uparrow + \text{LiF}$
 7) $\text{RuF}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2[\text{RuF}_6]$
3. По циклу Борна-Габера: 970.7 кДж/моль
 По уравнению Капустинского: 840.2 кДж/моль

Система оценивания

1.	Элементы X , Y и вещества A-H – по 0.5 балла	5 баллов
2.	Реакции 1-7 – по 1 баллу В случае, если реакция уравнена неверно – по 0.5 балла	7 баллов
3.	Расчет энергии решетки по циклу Борна-Габера – 1.5 балла Расчет энергии решетки по уравнению Капустинского – 1.5 балла	3 балла
		Итого: 15 баллов

Задача 3. Все новое – хорошо забытое старое...

1. Превращения X_1 - X_6 явно намекают на химию азота. Да и круг самых распространенных элементов весьма ограничен.

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
-------	-------	-------	-------	-------	-------

NH_3	NO	NO_2	N_2O_4	NaNO_2	NaNO_3
---------------	-------------	---------------	------------------------	-----------------	-----------------

X_5 и X_6 можно различить по реакции диспропорционирования в левой части цепочки: тяжело представить, что там может возникнуть N^{+5} .

В таком случае $\text{X}_7 = \text{Na}_3\text{NO}_4$

Из информации о массовых долях можно посчитать, что $\text{X}_{13} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{X}_{14} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$. В самом деле,

$$\omega(\text{N}) = \frac{14 \cdot 2}{23 \cdot 2 + 14 \cdot 2 + 16 \cdot 2} = 0.2642$$

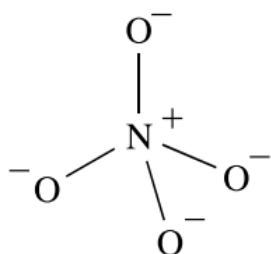
$$\omega(\text{N}) = \frac{14 \cdot 2}{23 \cdot 2 + 14 \cdot 2 + 16 \cdot 3} = 0.2295$$

Нетрудно догадаться, что при фторировании аммиака должно получиться его фторпроизводное. $\text{X}_{15} = \text{NF}_3$; $\text{X}_{16} = \text{N}_2\text{F}_4$ – наиболее логичный продукт восстановления. Тогда $\text{X}_{17} = \text{N}_2\text{H}_4$.

Преобразование X_5 в X_8 представляет собой восстановление. Из отношений массовых долей, $\text{X}_8 = \text{HN}_3$, $\text{X}_9 = \text{FN}_3$. Логично предположить, что при нагревании последнее соединение должно разлагаться с выделением азота. Тогда останется частица FN , которая может димеризоваться. Из информации о дипольных моментах $\text{X}_{10} = \text{цис-}\text{N}_2\text{F}_2$, $\text{X}_{11} = \text{транс-}\text{N}_2\text{F}_2$.

X_7	X_8	X_9	X_{10}	X_{11}
Na_3NO_4	HN_3	FN_3	<i>цис-N_2F_2</i>	<i>транс-N_2F_2</i>

X_{12}	X_{13}	X_{14}	X_{15}	X_{16}	X_{17}
Na_2NO_2	$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$	NF_3	N_2F_4	N_2H_4



2.

3. Дипольные моменты связей N-F и N-H имеют разные направления, в результате чего в случае фторированного производного суммарный дипольный момент связей N-F оказывается противонаправлен дипольному моменту, обусловленному неподеленной электронной парой.

теллуриду. Точный выбор может быть сделан с помощью таблицы растворимости солей. Малорастворимы только сульфиты магния и цинка, в случае других многозарядных катионов растворимость ещё ниже; как следствие, их нельзя очистить при растворении и фильтровании. Халькогениды же могут растворяться с частичным гидролизом только в случае катионов щелочноземельных металлов. По такой логике **Б** – MZ , **Г** – H_2Z , **Д** – $M(OH)(HZ) \cdot nH_2O$ [или $MZ \cdot (m+1)H_2O$], **Е** – $M(HZ)_2 \cdot nH_2O$. Массовая доля кислорода подтверждается лишь для формул **Д** – $Ba(OH)(HS) \cdot 5H_2O$ ($BaS \cdot 6H_2O$) и **Е** – $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O$. Значит, **Б** – BaS , **Г** – H_2S . Вещество **Х** изначально также содержало барий и серу и могло быть получено из водного раствора кислоты **В**, что наиболее вероятно для **Х** – $BaSO_4$ и **В** – H_2SO_4 .

Твёрдое простое вещество **А** переводит $BaSO_4$ в стабильный твёрдый продукт – BaS . Следовательно, оно должно окисляться до газообразных оксидов. В промышленных процессах принято использовать недорогое сырьё, что дополнительно намекает на **А** – **С**.

Промежуточное вещество при превращении $BaSO_4$ в BaS **Ж** должно содержать серу в промежуточной степени окисления. Наиболее вероятный вариант **Ж** – $BaSO_3$. При реакции данной соли с амфотерным и кислотным оксидами стоит ожидать образования газа **К** – SO_2 , а также новых соединений бария с содержанием Fe^{+3} и Si^{+4} . Массовые доли кислорода подтверждают формулы **З** – Ba_2SiO_4 и **И** – $BaFe_2O_4$. Далее упоминается реакция SO_2 с «основным газообразным продуктом процесса» **Л** с образованием простого газообразного вещества **Н**. Вещество **Л** – угарный газ, который образуется при восстановлении $BaSO_4$ углеродом. В реакции SO_2 и CO в качестве простого вещества может образоваться исключительно сера, поэтому **Н** – S , тогда **М** – CO_2 . Формула **М** подтверждается по реакции сопропорционирования C и CO_2 с образованием CO .

При реакции Ba_2SiO_4 и $BaFe_2O_4$ с H_2S образуется уже знакомая кислая соль $Ba(HS)_2$, а в осадок выпадают гидраты SiO_2 и Fe_2O_3 , например, в форме H_2SiO_3 и $Fe(OH)_3$.

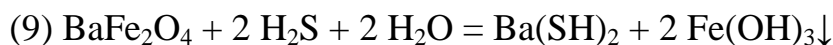
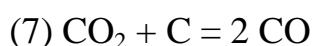
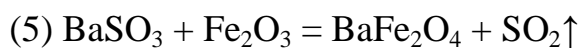
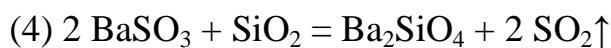
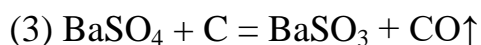
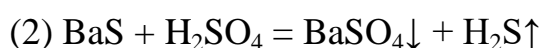
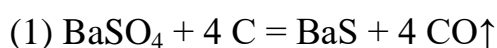
Формулы зашифрованных веществ продублированы в таблице.

Вещество	Х	А	Б	В	Г	Д (гидрат)	
Формула	$BaSO_4$	С	BaS	H_2SO_4	H_2S	$Ba(OH)(HS) \cdot 5H_2O$	
Е (гидрат)	Ж	З	И	К	Л	М	Н
$Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O$	$BaSO_3$	Ba_2SiO_4	$BaFe_2O_4$	SO_2	CO	CO_2	S

2. Название задачи в расшифрованном виде – «Производство бария серноокислого». То же название носит [цех](#) на ул. Гассара г. Менделеевска.

3. При получении $BaSO_4$ по реакциям обмена образуется мелкокристаллический осадок. Если пренебречь процедурой вызревания и сходу попытаться отфильтровать осадок, некоторая часть сульфата бария пройдет через поры фильтра. При вызревании происходит укрупнение зёрен осадка, в результате увеличится эффективность стадии фильтрования.

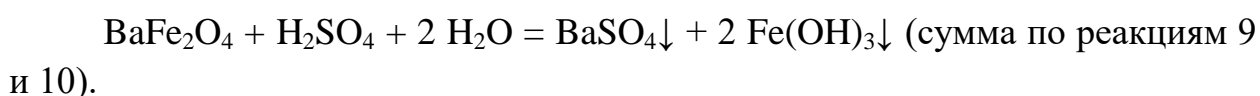
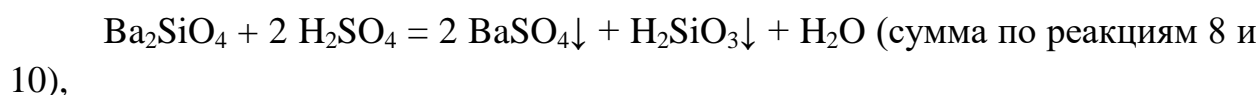
4. Запишем уравнения реакций, фигурирующих в производстве сульфата бария.



Как следует из *реакций 1, 2-5 и 8-10*, все вовлекаемые в процесс соединения бария по итогу превращаются в чистый $BaSO_4$. Следовательно, масса выводимого $BaSO_4$ может быть рассчитана по доле прореагировавшего вещества:

$$m(BaSO_4) = 0.76 \cdot 95.5 \text{ кг} \approx 72.58 \text{ кг.}$$

Расчёт по сероводороду нужно проводить исключительно по количеству BaS , поскольку весь требуемый для растворения Ba_2SiO_4 и $BaFe_2O_4$ газ затем выделяется в полном объёме:



Рассчитаем количества промежуточных продуктов:

$$\nu(\text{Ba}_2\text{SiO}_4) = \nu(\text{SiO}_2) = \frac{2500 \text{ г}}{60.084 \text{ г/моль}} = 41.61 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{BaFe}_2\text{O}_4) = \nu(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2000 \text{ г}}{159.687 \text{ г/моль}} = 12.52 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{SO}_2) = 2\nu(\text{Ba}_2\text{SiO}_4) + \nu(\text{BaFe}_2\text{O}_4) = 95.74 \text{ моль}.$$

Количества основных реагентов процесса:

$$\nu_{\text{реар}}(\text{BaSO}_4) = 0.76 \cdot \frac{95500 \text{ г}}{233.389 \text{ г/моль}} = 310.98 \text{ моль},$$

$$\nu_0(\text{C}) = \frac{20000 \text{ г}}{12.011 \text{ г/моль}} = 1665.14 \text{ моль}.$$

Количество сульфида бария может быть посчитано с учётом $\nu(\text{SO}_2)$:

$$\nu(\text{BaS}) = \nu_{\text{реар}}(\text{BaSO}_4) - \nu(\text{SO}_2) = 215.24 \text{ моль},$$

Тогда $m(\text{H}_2\text{S}) = 34.082 \text{ г/моль} \cdot \nu(\text{BaS}) + m_0(\text{H}_2\text{S}) = 17336 \text{ г} \approx 17.34 \text{ кг}.$

Расчёт по газообразной сере проводится исключительно по количеству её диоксида:

$$m(\text{S}) = 32.066 \text{ г/моль} \cdot \nu(\text{SO}_2) = 3070 \text{ г} \approx 3.07 \text{ кг}.$$

Остаётся определить количества угарного газа. Углерод берётся в существенном избытке относительно BaSO_4 , и стоит полагать, что в процессе образуется исключительно CO . Также вспомним о превращениях с участием SO_2 и оксидов углерода:



Значит, на 1 моль BaS приходится выделение 4 молей CO , а на 1 моль SO_2 – 3 молей CO :

$$\nu(\text{CO}) = 4\nu(\text{BaS}) + 3\nu(\text{SO}_2) = 1148.18 \text{ моль},$$

$$m(\text{CO}) = 28.010 \text{ г/моль} \cdot \nu(\text{CO}) = 32161 \text{ г} \approx 32.16 \text{ кг}.$$

Система оценивания:

1	Формулы 14 веществ X и A-N с аргументацией – по 0.5 баллов <i>Без аргументации – 0 баллов за неподтверждённые вещества</i>	7 баллов
2	Верная расшифровка названия – 0.5 баллов	0.5

	При неверном варианте балл оценивать по доле от 17 правильных букв, округляя с точностью до 0.05 баллов	баллов
3	Упоминание укрупнения частиц осадка – 0.5 баллов	0.5 баллов
4	Верный расчёт выводимой массы вещества X – 1 балл Верный расчёт выводимых масс веществ Г, Л и Н – по 2 балла	7 баллов
ИТОГО: 15 баллов		

Литература:

Kresse, R. Barium and barium compounds [Text] / R. Kresse, U. Baudis, P. Jäger [et al.] // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2012. – V. 4. – P. 621-640. https://doi.org/10.1002/14356007.a03_325.pub2

Задача 5. E101

$$1. \quad K_a = \frac{[H^+][R^-]}{[RH]}$$

2. При диссоциации образуется одинаковое количество R^- и H^+ , поэтому можно приравнять $[R^-]=[H^+]$, отсюда:

$$[H^+]^2 = K_a[RH]$$

$$[H^+]^2 = K_a(C_0 - [R^-]) = K_a C_0 - K_a [H^+]$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2}$$

Принимается также и упрощенный вид выражения, где $[H^+] = \sqrt{K_a C_0}$, если приведена мотивация почему $[RH]=C_0$.

$$3. \quad [RH] = \frac{C_0[H^+]}{K_a + [H^+]}, \quad [R^-] = \frac{C_0 K_a}{K_a + [H^+]}$$

4. В растворе существуют обе формы рибофлавина, поэтому, пользуясь тем, что оптическая плотность аддитивная величина, запишем:

$$A = A_{RH} + A_{R^-} = l(\varepsilon_{RH}[RH] + \varepsilon_{R^-}[R^-]) = l\left(\varepsilon_{RH} \frac{C_0[H^+]}{K_a + [H^+]} + \varepsilon_{R^-} \frac{C_0 K_a}{K_a + [H^+]}\right)$$

$$A = \frac{C_0 l(\varepsilon_{RH}[H^+] + \varepsilon_{R^-} K_a)}{K_a + [H^+]}$$

5. Коэффициенты экстинкции должны определяться из граничных значений рН. Заметим, что в начале и в самом конце оптическая плотность

постоянна, что говорит о присутствии только одной формы рибофлавина. при этом концентрация этой формы равна начальной. Отсюда:

$$\varepsilon_{R^-} = \frac{0.124}{9.9 \cdot 10^{-6}} = 12525 \text{ см} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\varepsilon_{RH} = \frac{0.09}{9.9 \cdot 10^{-6}} = 9091 \text{ см} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$$

6. Для решения этого пункта воспользуемся графиком и выберем какую-то из точек для подстановки в наше выражение из п.4. Для свободной формы:

$$0.112 = \frac{9.9 \cdot 10^{-6} \cdot 1(9091 \cdot 10^{-10.2} + 12525 \cdot K_a)}{K_a + 10^{-10.2}}, \text{ откуда } pK_a = 9.94$$

Для связанной формы:

$$0.11 = \frac{9.9 \cdot 10^{-6} \cdot 1(9091 \cdot 10^{-13.4} + 12525 \cdot K_a)}{K_a + 10^{-13.4}}, \text{ откуда } pK_a = 13.25$$

Значения различаются более, чем на 3 порядка!

7. Из выражения для константы ясно, что при $[RH]=[R^-]$, $pH = pK_a$. Тогда ответ при $pH=9.94$ для свободного рибофлавина и $pH=13.25$ для связанного с РСБ.
8. Из п.2 можно вычислить концентрацию протонов или по упрощенному выражению, или по более точному. В любом случае, отношение концентраций протонов составит:

$$\frac{3.15 \cdot 10^{-8}}{7.46 \cdot 10^{-10}} = 42.2$$

Система оценивания:

1	Запись выражения константы	1 балл
2	Верное выражение для $[H^+]$	1 балл
3	Каждое выражение по 1 баллу	2 балла
4	Выражение для A	2 балла
5	Значение каждого коэффициента экстинкции по 1 баллу	2 балла
6	Нахождение константы кислотности для каждого случая по 2 балла	4 балла
7	Определение каждого значения pH по 1 баллу	2 балла
8	Отношение концентраций протонов	1 балл
ИТОГО: 15 баллов		