

**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»
2024/2025 учебный год**

Комплект заданий 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)233-72-12

Теоретический тур. 9 класс

Задача 9-1

Получение X

Несмотря на большое содержание в земной коре элемента X, выделить его в виде простого вещества долгое время не получалось. Впервые это удалось лишь в 1823 году восстановлением бесцветного газа А парами калия (*реакция 1*). А в свою очередь может быть получен в результате реакции крайне распространенного соединения В с газообразным фтороводородом (*реакция 2*) или же прямой реакцией простых веществ X и Y, причем из 3.42 литров Y, взятого при стандартных условиях, получается 7.28 г А.

В настоящее время для получения X используют более простые методы. Например, для синтеза технически чистого X соединение В восстанавливают углем в электропечи при температуре 1800°C (*реакция 3*), причем В берут в избытке для предотвращения образования С (*реакция 4*).

1. Определите вещества X, Y, А-С, ответ подтвердите расчетом. Приведите уравнения *реакций 1-4*.

В промышленности крайне востребован X высокой чистоты. Для его получения технически чистый X обрабатывают хлором или соляной кислотой (*реакции 5 и 6*), в результате чего образуются D и E соответственно. Далее X выделяют восстановлением D металлическим цинком (*реакция 7*), а E – водородом (*реакция 8*).

2. Определите вещества D, E, если известно, что массовые доли хлора в них отличаются на 4.95%. Приведите уравнения *реакций 5-8*.

3. Какое название носит технологический процесс, в котором используется *реакция 8*?

Последняя стадия очистки представляет собой *зонную плавку* – метод основанный на различной растворимости примесей в твердом веществе и в расплаве. Стержень из материала, требующего очистки, пропускают через катушку индукционного нагревателя. При этом часть стержня, находящаяся вблизи катушки, плавится и затем перекристаллизуется, в то время как примеси собираются на одном из концов.

Концентрацию примесей после очистки (C_T) можно рассчитать с помощью уравнения:

$$C_T = C_0 \left(1 + (k - 1) \cdot e^{-k \frac{x}{L_0}} \right), \text{ где } k - \text{коэффициент распределения, } L_0 - \text{длина расплавленной}$$

зоны, x – общая длина слитка, а C_0 – начальная концентрация примесей в ppm (миллионные доли). После *реакции 8*: $C_0 = 1$ ppm; $k = 0.07$; $L_0 = 25$ мм, $x = 40$ см.

4. Какая концентрация примесей будет после первой очистки?

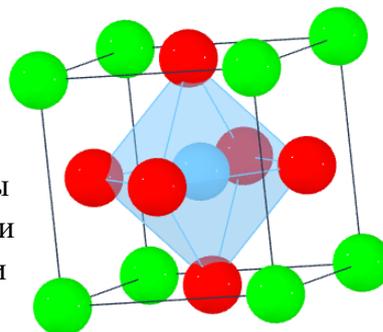
5. Сколько раз нужно повторить очистку, чтобы добиться содержания примесей < 0.01 ppm? Какое будет C_T после нее?

6. Как увеличение длины расплавленной зоны скажется на эффективности очистки?

Задача 9-2

Удвоить ставки!

Вещества **X** и **Y** относятся к структурному типу перовскита (см. рисунок). При длительном кипячении двойного оксида **X** в концентрированной серной кислоте образуется белый осадок **O₁** (*реакция 1*). При аналогичной обработке **Y** (*реакция 2*) выделяются фиолетовые пары вещества **П** и белый осадок **O₂**, изоструктурный **O₁**, и растворимый в избытке концентрированной щелочи (*реакция 3*).



Ниже приведены кристаллохимические данные о веществах **X** и **Y**:

Вещество	Параметр ячейки a , Å	Плотность ρ , г·см ⁻³	$l_{\text{нем-нем}}$ *, Å	$l_{\text{кат-кат}}$ ** , Å
X	3.91	5.09	?	?
Y	?	4,84	4.44	?

* Кратчайшее расстояние неметалл-неметалл

** Кратчайшее расстояние между различными катионами

1. Определите вещества **X** и **Y** (подтвердите расчетом), а также вещества **O₁**, **O₂** и **П**.
2. Напишите уравнения *реакций 1-3*.
3. Заполните пропуски в таблице.

Изоструктурные вещества **Z₁** и **Z₂** образуют структуру, родственную перовскиту. В ней содержится 2 типа октаэдров: один содержит 4 длинных и 2 коротких расстояния катион-неметалл, а второй – наоборот, 2 длинных и 4 коротких расстояния. Из-за этого элементарная ячейка веществ **Z₁** и **Z₂** выглядит как удвоенная по каждому из трех направлений ячейка перовскита.

При прокаливании 1 г **Z₁** в инертной атмосфере (*реакция 4*) образуется 0.838 г твердого остатка (вещества **A** и **B**) и жёлто-зелёный газ **Г**, причем после промывки остатка водой остается только простое вещество **Б** массой 0.452 г. **Б** в виде массивного образца представляет собой желтое вещество, нерастворимое в концентрированных кислотах, даже в HNO₃ и H₂SO₄. Вещество **Z₂** при нагревании разлагается (*реакция 5*) на твердые изоструктурные вещества **A** и **B**, а также газ **Г** с потерей массы 7.99%. Для синтеза же 1 ммоль **Z₂** требуется по 1 ммоль веществ **B** и **Д** (*реакция 6*), причем соотношение масс **Д:В** – 2.70:1.

4. Определите вещества **Z₁**, **Z₂**, **A**-**Д**, ответ подтвердите расчетом.
5. Напишите уравнения *реакций 4-6*.

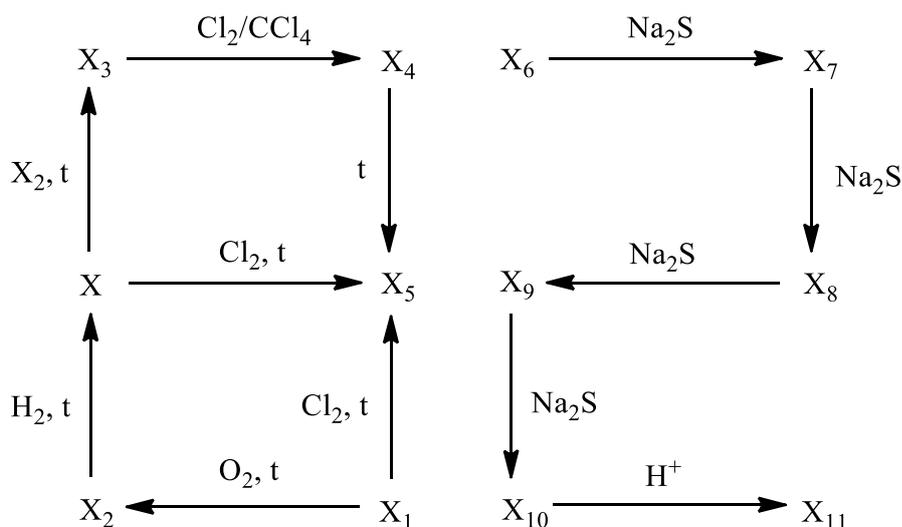
Задача 9-3

Олово?

Простое вещество **X**, образованное соответствующим элементом, представляет металл серебристо-белого цвета. Применяется **X** в металлургии для производства легированных сталей, в аналитической химии, а также для изготовления крючков-держателей нитей в лампах накаливания.

В промышленности **X** получают обжигом основного минерала **X₁** с последующим восстановлением водородом. При этом из 1 кг **X₁** можно получить не более 600 г **X**.

Ниже представлена цепочка превращений с участием элемента **X**:



Дополнительно известно:

- Все соединения в цепочке содержат элемент **X**
- Реакция превращения **X₄** в **X₅** представляет собой диспропорционирование
- **X₄** не содержит кислорода
- В соединениях **X₆-X₁₁** элемент **X** имеет одну и ту же степень окисления
- В соединении **X₇** $\omega(\text{O}) = 21.62\%$
- Соединение **X₁₁** является бинарным

1. Определите вещества **X**, **X₁-X₁₁**. Ответ обоснуйте.

Элемент **X** способен образовывать огромное многообразие анионов. Так, при доведении pH до 7 в растворе, содержащем **X₆**, большая часть элемента **X** будет в форме аниона **A₁⁶⁻**, при понижении до pH = 4 в форме **A₂⁴⁻**, а при pH = 2 выпадает в виде белого осадка **A₃**. Аммонийная соль, содержащая **A₁⁶⁻**, используется для качественного и количественного определения фосфат-ионов, при этом образуется синий осадок, содержащий анион со структурой Кеггина **A₄³⁻** ($\omega(\text{P}) = 1.70\%$).

При взаимодействии той же аммонийной соли с сульфатом никеля в присутствии пероксида водорода образуется соль, содержащая анион Андерсона **A₅⁶⁻** ($\omega(\text{Ni}) = 4.09\%$). Примечательно, что никель в этом анионе стабилизирован в довольно нетипичной для себя степени окисления. При взаимодействии с концентрированной перекисью водорода **A₁⁶⁻** переходит в ярко-красный анион **A₆²⁻** ($\omega(\text{O}) = 57.16\%$).

Дополнительно известно:

- В анионах A_1-A_6 элемент X находится в одинаковых степенях окисления
- Число атомов X в A_1^{6-} равно семи, а в A_2^{4-} - восьми

2. Определите анионы A_1-A_6 . Ответ подтвердите расчетом.

3. Изобразите структуру аниона A_6^{2-} .

Задача 9-4

Побочный эффект

*«Правда всегда парадоксальна.
Порой скажешь правду, говорят: ну ты
враль»*

М.Н. Задорнов

Смесь углеродсодержащих бинарных газов **А**, **Б** и **В** (названы в порядке увеличения молярных масс) с плотностью по воздуху 1.519 выделилась побочно при электролизе расплава оксида **Г** и комплексной соли **Д** с графитовыми электродами (*реакции 1-3*). При пропускании газовой смеси через трубку с твёрдым оксидом иода (**В**) наблюдалось потемнение реактива (*реакция 4*), причём масса трубки понизилась на 0.263 г, а плотность газа по воздуху возросла до 1.563. Полученную смесь продули через раствор с избыточным содержанием гидроксида бария (*реакция 5*), в результате образовалось 39.45 г осадка **Е** и выделился непрореагировавший индивидуальный газ.

Вещество **Д** может быть получено напрямую из **Г** при нагревании с кислой солью **Ж** ($\omega(F) = 61.3\%$) в стехиометрическом соотношении (*реакция 6*). Масса второго продукта **З** равна массе элемента, который в теории можно выделить из используемого количества **Г**.

Примите среднюю молярную массу воздуха равной $29 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, атомные массы иода и бария – 126.9 и $137.3 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

1. Определите вещества **Г**, **Д**, **Ж**, **З**, ответ подкрепите расчётом и иными обоснованиями.

2. На каких электродах (катодах/анодах/всех сразу) выделяются газы **А**, **Б** и **В**? Объясните свой ответ.

3. Определите вещества **А**, **Б**, **В**, **Е**, ответ подтвердите с помощью расчётов. Установите состав (в объёмных долях) выделяющейся при электролизе смеси газов.

4. Запишите уравнения *реакций 1-6*.

5. Вычислите массу целевого продукта электролиза, соответствующую исследованному объёму смеси газов. Рассчитайте расход **Г**, **Д** и графита на 1 кг целевого продукта.

Задача 9-5

Та самая фамилия

Уже не совсем юный химик Боккчолин обнаружил в шкафу банку со странной надписью «Crown». В старой книге он нашел информацию о краун-эфирах – циклических веществах, скелет которых состоит только из связей С-С или С-О и содержит суммарно не менее 9 атомов, отличных от водорода. К сожалению, точной формулы химик по-прежнему не знал, поэтому решил установить молекулярную массу неизвестного вещества.

Стандартным способом определения молярных масс является измерение изменения температуры замерзания, которая понижается пропорционально моляльной (моль вещества на 1 кг растворителя) концентрации вещества:

$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_M$, где K – криоскопическая константа растворителя (для воды $1.86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$). Боккчолин растворил 5.12 г **X** в 200 г воды. Оказалось, что температура замерзания такого раствора составила -0.18°C .

1. Изобразите структуру краун-эфира **X**, если известно, что массовая доля углерода в нём 54.55 %, он не содержит метильных ($-\text{CH}_3$) фрагментов, а атомы кислорода расположены симметрично.

2. Назовите **X** по номенклатуре, принятой для краун-эфиров (название составляется в виде « x -краун- y », где x и y – числа), если известно, что простейшим краун-эфиром является вещество с названием 9-краун-3.

Интересным свойством краун-эфиров является возможность образовывать прочные комплексы с металлами. Для определения констант комплексообразования используют метод титрационной калориметрии, в котором к раствору лиганда порциями добавляют раствор соли катиона металла и получают зависимость теплового потока от времени. При взаимодействии металла и лиганда возникает тепловой эффект, который пропорционален количеству образовавшегося комплекса. Из полученных данных можно рассчитать константу комплексообразования (равновесия). Химик провел эксперимент: к 10 мл 0.02 М раствора **X** он добавил шесть одинаковых аликвот 1 М BaCl_2 объемом 65.6 мкл через равные промежутки времени. Во второй серии опытов он заменил раствор соли на дистиллированную воду. В результате были получены следующие данные:

Номер аликвоты	Q , Дж (BaCl_2)	Q , Дж (H_2O)
1	2.05	0.05
2	2.05	0.05
3	1.65	0.05
4	0.45	0.05
5	0.07	0.05
6	0.06	0.05
7	0.05	0.05

3. Для чего проводят эксперимент с дистиллированной водой?

4. Постройте график зависимости выделившейся теплоты *комплексобразования* от номера аликвоты. В каком соотношении *металл:краун* образуется комплекс?

5. Запишите выражение для константы комплексобразования X и ионов бария.

6. Рассчитайте значение энтальпии комплексобразования. Учтите, что при небольших концентрациях металла можно считать, что он весь связан в комплекс. Изменением объема в ходе титрования можно пренебречь.

7. Рассчитайте значения константы и энтропии комплексобразования. Учтите, что не все приведенные в задаче данные позволяют это сделать с хорошей точностью.

Справочные данные:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$