**Задание 1. «Платина по имени Русь или самый русский элемент»**

Задача посвящается памяти любимого Учителя, Ученого, Коллеги и Друга, д.х.н., профессору и председателю методической комиссии Всесибирской олимпиады школьников по химии Вячеславу Алексеевичу Емельянову.

Вячеслав Алексеевич работал ведущим научным сотрудником в Институте неорганической химии СО РАН. Его научные интересы были сосредоточены вокруг определённого семейства химических элементов и координационных соединений редкого металла **X** (здесь и далее элемент и простое вещество обозначено одной и той же буквой **X**), чем он крайне гордился, называя его «*самый русский элемент*». **X** имеет серебристый цвет и обладает высокой твердостью, однако при наличии примесей становится настолько хрупок, что его можно растереть в порошок. Это один из самых тугоплавких металлов с температурой плавления более 2200°C, что уступает только нескольким металлам, таким как вольфрам, молибден и др. В компактном состоянии он нерастворим в кислотах и даже царской водке, но более реакционноспособен в виде порошка. **X** и сплавы на его основе нашли многогранное применение в катализе: для получения синильной кислоты из смеси аммиака, метана (CH₄) и кислорода [реакция 1]; для синтеза аммиака из простых веществ [2]; разложения пероксида водорода [3]; диоксид **X** используется для защиты анода при электролизе водного раствора хлорида натрия [4].



1. Назовите семейство химических элементов, с которыми работал Вячеслав Алексеевич, напишите формулу металла **X**. Кратко поясните, почему он является «самым русским элементом». Напишите электронные конфигурации валентных оболочек частиц **X** и **X**⁺, учитывая наличие проскока электрона.

Как было сказано выше, слиток **X** не растворяется в царской водке, однако в сплаве с платиной он медленно растворяется [5] вместе с платиной, при этом образуется комплексная кислота **B**, состав которой аналогичен продукту растворения платины ($\omega(\text{Pt}) = 47,56\%$) в царской водке.

2. Напишите уравнения реакций [1] – [5]. При смешении каких жидкостей образуется царская водка?

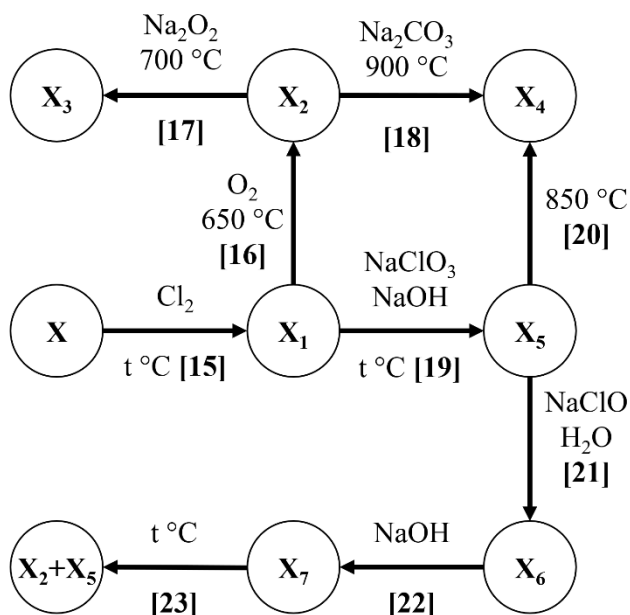
Интересно, что металл **X** – единственное простое вещество, которое было получено в России из природного минерального сырья. Остальные же – это сверхтяжёлые элементы, продукты ядерных реакций. Открытие сделал в 1844 году Клаус К.К., который взял 7,37 кг металлических остатков с петербургского монетного двора и сплавил их с калиевой селитрой и гидроксидом калия, при этом **X** вступает в реакцию [6] с образованием черно-зеленой массы, которая, растворяясь в дистиллированной воде, образует раствор соли **A** ($\omega(\text{X}) = 41,56\%$) помаранцевого цвета. При добавлении к **A** азотной кислоты происходит выпадение [7] бархатисто-черного мелкодисперсного осадка, который, по словам Вячеслава Алексеевича, меткие на язык производственники называют «гуталин». При кипячении «гуталина» с концентрированной соляной кислотой он полностью растворяется [8], [9] с образованием оранжево-коричневого раствора комплексных кислот **B** и **C** соответственно. Добавление хлорида калия к этому раствору приводит к осаждению [10], [11] солей **D**, **E** ($\omega(\text{X}) = 23,43\%$) соответственно. При прокаливании [12] «гуталина» происходит потеря массы образца, после чего образуется оксид **X**₂. При восстановлении 1,317 г этого оксида водородом [13] образуется 1,000 г **X**.

3. Напишите уравнения реакций [6] – [13] и формулы веществ **A** – **E**. Напишите символы трёх сверхтяжёлых элементов, которые были впервые получены в России. Что представляет из себя «гуталин» и почему его так называют?

4. Рассчитанная Клаусом атомная масса **X** составила 104,2 г/моль, однако в реальности она несколько меньше. Кратко поясните причину, по которой установленная Клаусом атомная масса была ошибочна. Приведите уравнение реакции [14], с помощью которой Клаус в 1844 году мог получать водород для своих экспериментов по восстановлению «гуталина». Сколько процентов **X** содержалось в упомянутых металлических остатках, если из них можно выделить 6,00 г **X** с выходом 81,4%?

Химия элемента **X** чрезвычайно интересна и многообразна за счет существования целых 11 степеней окисления от -2 до +8, шесть из которых представлены на схеме ниже.

X ₁	X ₂	X ₃	X ₅	X ₆	X ₇
ω(Cl) = 51,33%	степ. окис. X +4	степ. окис. X +5	степ. окис. X +6	X ₆ – оксид X	степ. окис. X +7



5. Напишите формулы веществ **X**₁ – **X**₇ и уравнения реакций [15] – [23]. Вспоминая семинары и лекции Вячеслава Алексеевича в НГУ и СУНЦ НГУ, в особенности занятия по номенклатуре, его ученикам часто приходит на ум его любимая шутка «– Дорогая, ты не подскажешь, где у нас сахар? – Милый, ну сколько можно повторять: сахар у нас в банке из-под кофе, на которой написано – соль». Назовите по химической номенклатуре ИЮПАК вещества **X**₁, **X**₂, **X**₅ и **X**₇.

Искусственный радиоактивный изотоп элемента **X** с массовым числом 106 образуется при делении ядер урана в ядерных реакторах. В результате β^- распада ^{106}X образуется [24] неустойчивый изотоп **G**, который при β^- распаде превращается [25] в стабильный **H**. Поскольку ^{106}X имеет относительно большой период полураспада 373,6 дня, и при этом некоторые

соединения **X** достаточно летучи, выбросы данного изотопа могут представлять опасность. При радиоактивном распаде атомов их количество зависит от времени (t) согласно уравнению $N = N_0 \cdot 2^{-\frac{t}{\tau_{1/2}}}$, где N_0 – начальное количество атомов, N – их количество в момент времени t , $\tau_{1/2}$ – период полураспада радиоактивных атомов.

6. Напишите уравнения реакций [24], [25] и определите изотопы **G** и **H**. Зная, что период полураспада – это время, за которое распадается половина радиоактивных атомов, рассчитайте, сколько процентов от исходного ^{106}X останется перед переработкой отработанного ядерного топлива, если известно, что топливо перед этим выдерживают в течение 5 лет для снижения уровня радиоактивности.

В ядерном реакторе элемент **X** присутствует в виде оксида **X**₂ и простого вещества. Для переработки ядерное топливо растворяют в концентрированной азотной кислоте при нагревании. Несмотря на то, что **X** и упомянутый оксид сами по себе не реагируют с азотной кислотой, в окислительной среде и в присутствии множества каталитических примесей других веществ они растворяются с образованием летучего желто-оранжевого оксида **X**₆ ($\omega(\text{X}) = 61,21\%$) и различных комплексных соединений элемента **X**, среди которых можно встретить комплексы, имеющие в своём составе один и тот же лиганд – NO. Такие комплексы **X**, содержащие NO в составе группировки $(\text{XNO})^{3+}$, называют общим словом «...комплексы **X**», где пропуск ... содержит название лиганда NO.

7. Напишите общее название группы комплексов, содержащих группировку $(\text{XNO})^{3+}$.

Докторская диссертация Вячеслава Алексеевича «образование и превращения ...комплексов **X** в хлоридных, нитритных, нитратных и аммиачных растворах» существенно расширила знания об этих комплексах, так необходимых в процессах аффинажа и переработки отработанного ядерного топлива.

В частности, Вячеслав Алексеевич вместе с коллегами открыл комплекс $\text{K}_2[\text{X}_2\text{N}_8\text{O}_{16}\text{H}_2]$. Известно, что этот комплекс содержит 2 мостиковые ($-\text{X}-\text{OH}-\text{X}-$) гидроксогруппы, которые находятся в одной плоскости с NO-группами; оба атома **X** имеют одинаковое лигандное окружение, при этом анион в составе данного комплекса имеет только одну плоскость симметрии, в которой лежат лиганды NO.

8. Изобразите структурную формулу аниона комплекса $K_2[X_2N_8O_{16}H_2]$, если он содержит всего 4 связи $O-X$, а все азотсодержащие лиганды связаны с металлом атомом азота.

Для Вячеслава Алексеевича преподавание было не просто работой, а делом всей жизни, которому он ревностно отдавал все свои силы. За внешними строгостью и крайней требовательностью скрывался чуткий и отзывчивый человек с большим сердцем, готовый всегда помочь как коллегам, так и обратившимся к нему за помощью студентам. Активная преподавательская работа не мешали ему быть и талантливым учёным, по словам коллег – точно лучшим в нашей стране (а то и в мире!) специалистом в области химии X . Невозможно переоценить вклад Вячеслава Алексеевича в развитие Всесибирской олимпиады. Именно благодаря ему Всесибирская олимпиада сегодня стала такой, какой Вы её видите на пяти страницах А4 данного комплекта заданий. Спасибо, что вместе с нами прошли этот нелегкий путь и посвятили свое время Вячеславу Алексеевичу и его любимейшему элементу. От всей души нашего коллектива желаем Вам дальнейших успехов!

Любящие ученики-методисты Всесибирской Олимпиады

Задание 2. «Кто любит розы, полюбит и шипы»

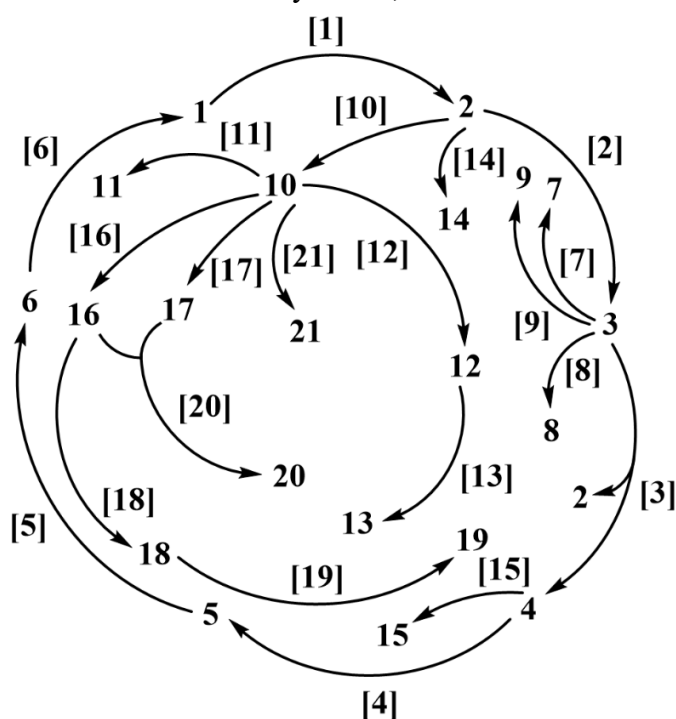
Название силикатного минерала **A** происходит от древнегреческого «ρόδον - родон», что переводится как «роза». Благодаря разнообразной окраске от нежно-розового до вишнёво-красного, **A** получил и ещё одно название – «камень утренней зари». На длительное время он стал излюбленным камнем императорской семьи Романовых. Изделия из **A** и сегодня украшают залы Эрмитажа. Из монолитного **A** изготовлен саркофаг императрицы Марии Александровны (жены императора Александра II), который находится над местом её погребения в Петропавловском соборе.

Минерал **A** крайне редкий и в природе почти не встречается в чистом виде. Как правило, ему сопутствуют другие Mn-содержащие минералы. В России самым известным месторождением **A** было Малоседейниковское на Урале, где вплоть до конца XX века добывался очень высококачественный **A**, которому во всём мире не было равных. В 1963 году почта СССР выпустила серию из шести почтовых марок «Уральские самоцветы», на которых изображены самоцветные камни, добываемые на Урале, в том числе, на одной из этих марок изображен и минерал **A**.



1. Назовите минерал **A**. Приведите названия, а также формулы основных компонентов ещё двух Mn-содержащих минералов.

Основным компонентом минерала **A** является вещество **1**. При сплавлении **1** с пероксидом калия [реакция 1] плав приобретает зелёную окраску в связи с образованием вещества **2**. Таким образом из 1,00 тонны **1** можно получить 1,28 тонны вещества **2**, причём выход реакции составляет 85,1%.



- [1] - K_2O_2 , $t^\circ C$; [2] - электролиз;
 [3] - $t^\circ C$; [4] - SO_2 , охлаждение;
 [5] - $t^\circ C$; [6] - SiO_2 , $t^\circ C$;
 [7] - $H_2SO_{4(конц.)}$; [8] - $HCl_{(конц.)}$, KCl , $0^\circ C$;
 [9] - $H_2SO_{4(конц.)}$, $75^\circ C$; [10] - $HI_{(конц.)}$, $t^\circ C$;
 [11] - CH_3COOAg ; [12] - KCN , воздух;
 [13] - Al , KOH ; [14] - $HF_{(конц.)}$;
 [15] - KOH , O_2 , $800^\circ C$; [16] - $NaOH$;
 [17] - $2(изб.) + H_2SO_4$; [18] - воздух;
 [19] - $NaOH_{(р-р.)}$, $t^\circ C$; [20] - $16 + 17$, $t^\circ C$;
 [21] - $LiAlH_4$, CO .

2. Напишите формулы веществ **1**, **2** и уравнение реакции **[1]**. При проведении всех расчётов здесь и далее используйте молярные массы химических элементов (кроме хлора) с округлением до целых.

Химия марганца очень разнообразна. Выше приведена схема превращений, при этом все зашифрованные вещества **1 – 21** содержат марганец. Справа от схемы указаны условия проведения реакций **[1] – [21]** или реагенты, которые добавляют к соответствующим веществам. В таблице ниже указано массовое содержание кислорода в веществах **5, 9, 12, 15, 19, 21**, а также количество молекул кристаллизационной воды (*N*) в одной формульной единице веществ-кристаллогидратов.

Соединение	5	9	12	15	19	21
$\omega(\text{O}), \%$	55,75	48,24	12,57	27,12	50,18	41,03
Кристаллогидрат	5	10	11	12	17	19
$N(\text{H}_2\text{O})$	4	4	4	3	<i>x</i>	2,5

Дополнительно известно, что:

вещества **8, 12 – 14, 19, 21** являются комплексными соединениями;

реакции **[1] – [5], [8] – [10], [12] – [15], [17], [18], [20], [21]** являются окислительно-восстановительными, остальные – нет.

заряды анионов в веществах **8, 9, 13, 14, 15** равны 2–, 2–, 5–, 2–, 3– соответственно;

для проведения реакции **[21]** вещество **10** должно быть предварительно обезвожено.

3. Напишите формулы веществ **3 – 21** и уравнения реакций **[2] – [21]**. При написании уравнений реакций **[5], [17], [20]** обязательно используйте формулы веществ с указанием кристаллизационной воды. При написании всех остальных реакций этого делать не нужно.

Задание 3. «Крылатый металл»

«Прежде чем взлететь, надо научиться падать.

Спросите любого опытного человека, добившегося успеха.

Серьёзно... Неудача – вам учитель, а не судья.»

Коннор Франта, «Работа в процессе»

В основном за счёт своей низкой плотности простое вещество **X₁**, образованное элементом **X**, часто используется для получения лёгких сплавов в самолётной и автомобильной промышленности. Вещество **X₁** также является легкоплавким ($T_{\text{пл}} < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), пластичным и относительно легкокипящим ($T_{\text{пл}} < 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Одним из способов получения **X₁** в промышленности является термическое восстановление его минералов (в основном, доломита, основной компонент которого содержит 52,17% кислорода и 13,04% углерода по массе). Однако отделение элемента **Y**, входящего в состав доломита, является основной проблемой при получении чистого **X₁**.

На первом этапе дроблёный доломит загружают в электропечь и нагревают до $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [реакция **1**]. На втором этапе остаток после прокаливания доломита нагревают в присутствии кокса **[2]**, **[3]** или ферросилиция **[4]**, **[5]**. В результате реакций **[2]**, **[4]** образуется **X₁**, а в результате реакций **[3]**, **[5]** – соединения **Y₁** и **Y₂** соответственно.

1. Напишите символы элементов **X**, **Y**, формулы веществ **X₁**, **Y₁**, **Y₂** и уравнения реакций **[1] – [5]**. Массовое содержание **Y** в соединениях **Y₁** и **Y₂** равно 62,50% и 46,51% соответственно.

2. Какой из процессов протекает при более низкой температуре: **[2]** или **[4]**? Обоснуйте свой выбор.

3. Предложите физический (без использования химических реакций) способ выделения **X₁** из полученной смеси с **Y₁** или **Y₂**.

Представленный выше способ получения **X₁** довольно эффективен, но не является основным. Основную массу производимого **X₁** получают в основном исходя из карналлита или бишовита.

4. В чем заключается основной способ промышленного получения **X₁**? Попробуйте написать уравнение реакции, протекающей в процессе получения **X₁** по этому способу из хлорида **X**.

К продукту реакции **[3]** можно добавить воду, при этом образуется **[6]** бинарный газ **A₁** ($\omega(\text{H}) = 7,69\%$), который таким образом очень удобно получать на месте при сварочных работах. При пропускании **[7]** газа **A₁** над нагретым порошком **X₁** образуется вещество **X₂**, при дальнейшем нагревании которого образуется **[8]** бинарное соединение **X₃**. При добавлении воды к **X₃** образуется **[9]**,

[10] смесь газов A_2 и A_3 ($\omega(H) = 10,00\%$) одинакового качественного и количественного состава соответственно.

5. Напишите формулы веществ A_1 , X_2 , X_3 и уравнения реакций [6] – [10]. Изобразите структурные формулы веществ A_1 – A_3 , состоящих из четырехвалентных и одновалентных атомов.

Присутствие соединений элементов X и Y в используемой человеком воде обуславливает её временную и постоянную жесткость. Для анализа некоторого образца природной воды провели следующий эксперимент.

На титрование 100,0 мл исследуемого образца воды, содержащей только гидрокарбонаты и сульфаты элементов X и Y , израсходовали [11] 6,56 мл 0,0500 М (М – моль/л) раствора соляной кислоты до перехода окраски индикатора метилового оранжевого. Вторую пробу объемом 1,00 л выпарили при кипячении [12], [13]. Остаток после выпаривания подвергли небольшому нагреванию до постоянной массы, которая составила 560,24 мг. Третью пробу воды объемом 100,0 мл обработали [14] небольшим избытком раствора хлорида бария. Выпавший осадок отфильтровали, промыли, прокалили и взвесили. Его масса составила 77,67 мг.

6. Напишите уравнения реакций [11] – [14] в ионной форме и рассчитайте массовые концентрации (в мг/л) в исследуемой воде ионов X^{2+} , Y^{2+} , HCO_3^- и SO_4^{2-} . Зная, что 1 российский градус жесткости (1°Ж) равен 0,5 ммоль/л ионов X^{2+} и Y^{2+} , рассчитайте жесткость исследуемой воды. Как Вы считаете, эта вода является очень мягкой, мягкой, средней жесткости, жесткой или очень жесткой? Для всех расчётов используйте молярные массы, округленные (кроме хлора) до целых чисел. 1,000 г = 1000 мг.

К недостаткам сплавов на основе X_1 можно отнести их относительно высокую реакционную способность при высокой температуре по отношению к 4 из 5 основных компонентов воздуха. Крупнейшая катастрофа в истории автотранспорта произошла 11 июня 1955 года во время гонки «24 часа Ле-Мана». Её причиной стала авария с участием автомобиля Mercedes-Benz 300 SLR под управлением Пьера Левега. Каркас автомобиля был сделан из сверхлегкого сплава «электрон», плотностью 1,8 г/см³ (для сравнения, плотность стали – 7,8 г/см³). На высокой скорости Леveg задел тормозящий автомобиль, после чего его Mercedes оторвался от земли, перелетел через ограждение и приземлился в зрительской зоне. От удара разорвался топливный бак и начался пожар. Электрон загорелся ослепительно белым пламенем с температурой горения около 3000 °С. При попытке тушения спасатели, не зная об особенностях строения автомобиля, пытались тушить огонь водой, что только усилило пламя и привело к разлёту горящих металлических искр и расплавленных кусков металла.



7. Напишите четыре уравнения реакций, которые протекают при взаимодействии нагретого X_1 с основными компонентами воздуха. Как следует тушить горящий на воздухе X_1 ?