

**Межрегиональная предметная олимпиада  
Казанского федерального университета  
по предмету «Химия»  
2022-2023 учебный год  
10 класс**

**Задача 1. «Царская водка» и подобные системы**

Хорошо известно, что некоторые металлы не растворяются в кислотах, но при этом могут растворяться в смесях кислот. Наиболее известным из таких растворителей является «царская водка», в которой могут быть растворены такие металлы, как золото, платина и палладий. Однако более легкий сосед золота по группе в Периодической системе с «царской водкой» практически не взаимодействует.

**1.** Что такое «царская водка»? Почему ее нельзя долго хранить? Ответ поясните уравнениями реакций.

**2.** Приведите уравнения растворения золота и платины в «царской водке», расставив коэффициенты методом электронного баланса или методом полуреакций. Объясните, почему серебро очень плохо реагирует с «царской водкой».

В некоторых случаях компонент-окислитель в «царской водке» может быть заменен. Например, в случае золота, платины и палладия подходит насыщение раствора второго компонента «царской водки» газообразным хлором.

**3.** Напишите уравнения растворения золота и платины в упомянутом аналоге «царской водки».

Для некоторых металлов компонентом-окислителем может выступать даже кислород воздуха. Это возможно, если в растворе присутствует вещество, образующее с металлом прочные координационные соединения. Так, например, элементы подгруппы меди могут растворяться в растворе цианида натрия на воздухе. А для металлов, хорошо образующих аммиачные комплексы, растворителем может выступать и концентрированный раствор аммиака.

**4.** Приведите уравнения растворения меди в растворе цианида натрия, а также в концентрированном аммиаке в присутствии кислорода воздуха.

«Царская водка» растворяет многие малоактивные металлы, но далеко не все: например, ниобий и тантал не растворяются в царской водке. Однако, если заменить один из компонентов «царской водки» на его более легкий аналог, то ниобий и тантал растворяются в такой смеси.

**5.** Напишите упомянутые уравнения растворения ниобия и тантала, расставив коэффициенты методом электронного баланса или методом полуреакций. Подсказка: в продуктах реакций ниобий и тантал имеют одинаковую степень окисления, а координационные числа отличаются на единицу.

Некоторые металлы, такие как родий и иридий, практически не взаимодействуют с растворами кислот или их смесей (не считая очень мелкодисперсных порошков металлов). Однако их тоже можно перевести в соединения. Например, иридий можно окислить газообразным хлором при нагревании в присутствии широко распространенного вещества, с которым человек сталкивается практически каждый день.

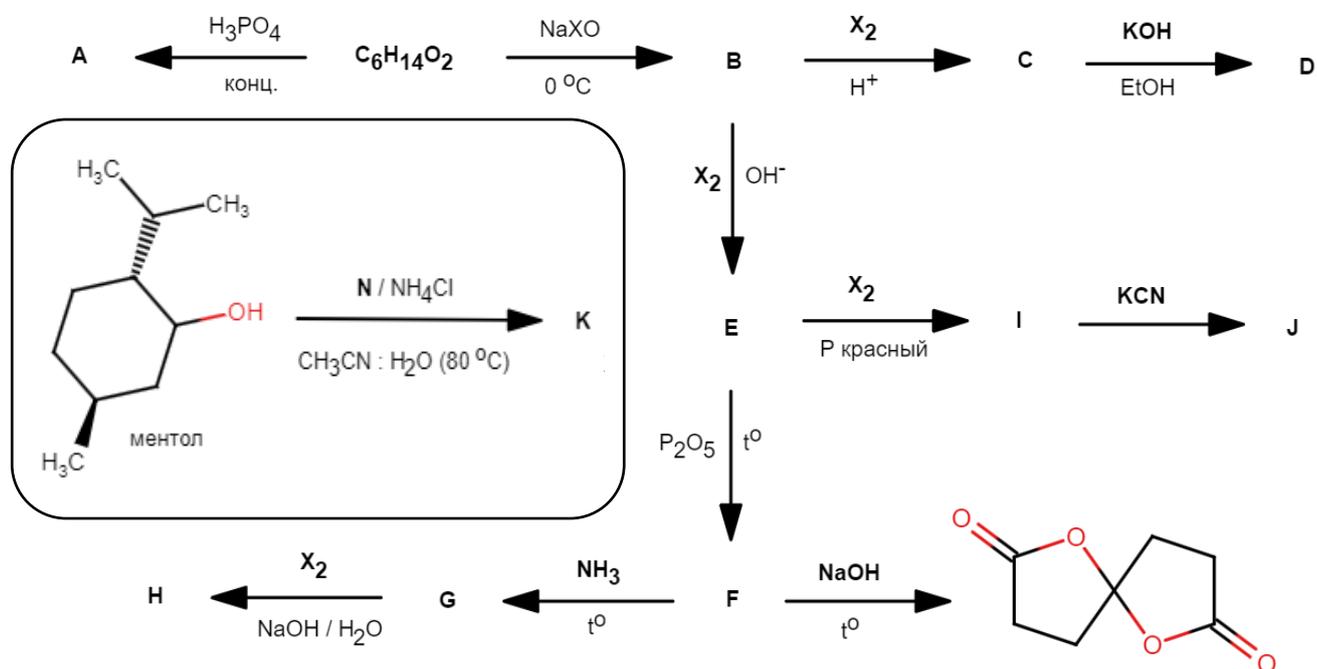
6. Что это за вещество? Приведите уравнение упомянутой реакции.

### Задача 2. Цепочка органическая и не только

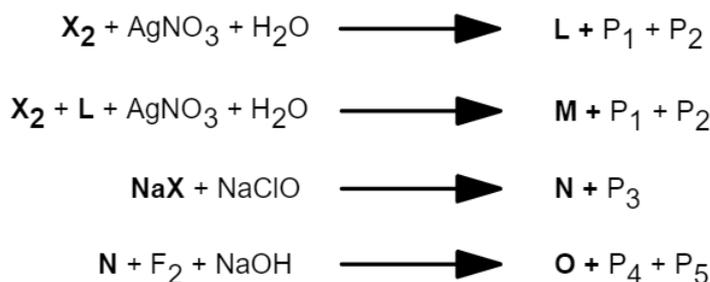
Превращениями элемента X и его соединений чаще всего интересуются при изучении окислительно-восстановительных реакций в школьном курсе химии. Однако соединения X помимо неорганической химии, играют важную роль и в химии органической – они широко применяются в органическом синтезе. Приведем несколько фактов об элементе X:

- при комнатной температуре является жидкостью;
- соединения этого элемента выделяют из морской воды;
- соединение этого элемента применяется в фотографии в качестве фиксажа;
- пары простого вещества, образованного этим элементом, токсичны.

Ниже приведена цепочка превращений с участием соединений элемента X:



Также Вам представлены некоторые превращения и неорганических веществ:



1. Назовите элемент **X**, расшифруйте все упомянутые в задаче соединения (**A–O**, **P<sub>1</sub>–P<sub>5</sub>**) и напишите уравнения реакций. Учтите, что:

- соединения **P<sub>2</sub>–P<sub>5</sub>** не содержат **X**;
- вещество **C** – один из нескольких возможных структурных изомеров, получающихся в данной реакции, который содержит асимметрические центры, но не обладает оптической активностью;
- вещество **D** также не содержит **X** и способно вступать в реакцию Дильса-Альдера с **A** (приведите ее уравнение).

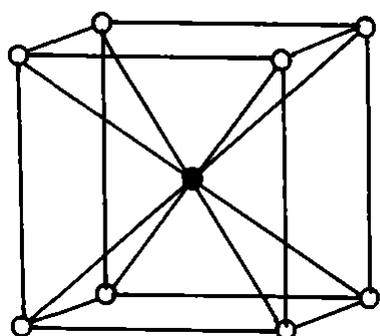
2. Приведите все структурные изомеры **C**, которые могли образоваться в реакции его получения. Отметьте звездочкой хиральные атомы в их составе.

3. Приведите уравнение взаимодействия веществ **A** и **H**.

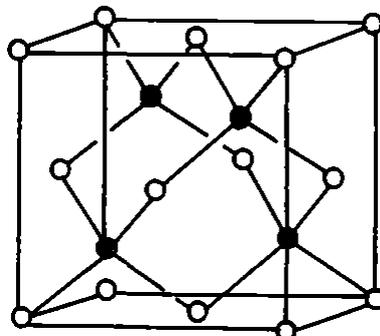
4. Приведите фамилии ученых, в честь которых названа реакция превращения **E** в **I**.

### Задача 3. Непростая кристаллохимия

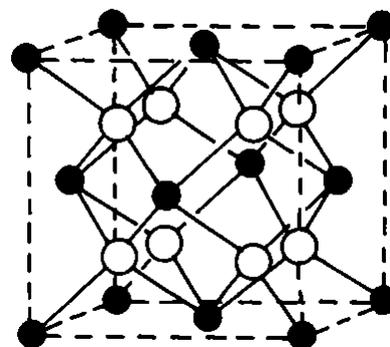
Хорошо известно, что кристаллы являются упорядоченными системами, а их структура может быть охарактеризована элементарной ячейкой, трансляцией которой в трех направлениях можно получить структуру всего кристалла. Ниже приведены несколько элементарных ячеек для бинарных соединений. Черными и светлыми кружочками обозначены атомы разных элементов.



Тип I



Тип II



Тип III

Соединения  $A_1$ - $A_3$  кристаллизуются в решетке типа I и содержат в своем составе один и то же металл. Водные растворы этих соединений с нитратом серебра дают осадки белого, бледно-желтого и желтого цветов соответственно, причем первый осадок растворим в концентрированном аммиаке, второй растворяется, но гораздо хуже, а третий – не растворяется.

Решетка типа I может встречаться не только в солях, но и в сплавах, например, в бинарных сплавах  $A_4$  и  $A_5$ , в составе которых имеется один общий элемент, а его массовые доли составляют 50,71% и 24,92% соответственно. Другие же два элемента известны человеку с глубокой древности и встречаются в природе в самородном виде.

1. Определите число атомов каждого элемента (условно обозначив темные атомы как X, а светлые – как Y), приходящихся на элементарную ячейку для каждой приведенной решетки. Учтите, что атомы на гранях принадлежат сразу двум соседним ячейкам, атомы на ребрах – четырем, а атомы в вершинах – восьми.

2. Установите формулы соединений  $A_1$ - $A_3$ , если дополнительно известно, что в соединении  $A_1$  массовая доля одного из элементов составляет 78,94%. Свой ответ подтвердите расчетами и уравнениями упомянутых в условии задачи реакций.

3. Какой состав имеют сплавы  $A_4$  и  $A_5$ ? Ответ подтвердите расчетом.

Решетка типа II хорошо известна по минералу  $A_6$ , при обжиге которого образуется газ  $A_7$ , 1 л которого при температуре 30°C и давлении 95,6 кПа весит 2,43 г. Оставшийся после обжига твердый остаток может быть восстановлен углем, при этом получается простое вещество  $A_8$ , которое широко применяется в качестве покрытий, а в лабораторной практике – в виде гранул, особенно часто вместе с раствором соляной кислоты.

Вещество  $A_9$  в твердом виде также образует решетку типа II, причем один из входящих в состав соединения  $A_9$  элементов образует термически неустойчивый газ  $A_{10}$  с массовой долей этого элемента 96,12%.

4. Определите вещества  $A_6$ - $A_8$ , ответ подтвердите расчетами и уравнениями реакций. Для чего применяют гранулы  $A_8$  вместе с раствором соляной кислоты?

5. Каковы формулы веществ  $A_9$  и  $A_{10}$ ? Дополнительно известно, что один из элементов в составе  $A_9$  называли «экаалюминием».

Решетку типа III в твердом виде имеет соединение  $A_{11}$ , которое практически не растворимо в воде, а также в разбавленных растворах кислот и щелочей. Соединение  $A_{11}$  разлагается концентрированной серной кислотой при нагревании, при этом образуется малорастворимое соединение  $A_{12}$  (эта соль известна в виде

кристаллогидрата с содержанием кислорода 55,76% по массе) и выделяется газ  $A_{13}$ , который растворим в воде. Получающийся раствор представляет собой слабую кислоту, которую, однако, нельзя оставлять в стеклянной посуде.

6. Определите вещества  $A_{11}$ - $A_{13}$  и состав упомянутого кристаллогидрата. Ответ подтвердите расчетом и уравнениями реакций. Почему нельзя использовать стеклянную посуду в контакте с  $A_{13}$  и его водными растворами?

#### Задача 4. Главное – сохранять равновесие

Равновесие в химических реакциях устанавливается, когда парциальные давления реагентов и продуктов становятся удовлетворяющими соотношению, задаваемому константой равновесия  $K$ , которая связана с стандартным изменением энергии Гиббса  $\Delta_r G^\circ$ :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

где  $R = 8,314$  Дж/(моль·К),  $T$  – абсолютная температура. Энергия Гиббса определяется температурой, энтальпией и энтропией реакции:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Далее рассмотрим реакцию  $3A_{(г.)} = B_{(г.)}$ , для которой известны энтальпия  $\Delta_r H^\circ = -95,0$  кДж/моль и энтропия  $\Delta_r S^\circ = -280$  Дж/(моль·К) (в рамках данной задачи эти значения можно считать независимыми от температуры).

1. Какие из следующих утверждений верны для приведенной реакции:

- а) константа равновесия зависит от температуры и не зависит от давления;
- б) давление В в состоянии равновесия зависит от температуры в системе и не зависит от общего давления;
- в) энергия Гиббса реакции является функцией только температуры;
- г) давление А в системе пропорционально кубическому корню из давления В в системе;
- д) в данной реакции суммарная энергия связей в продуктах выше суммарной энергии связей в реагентах;
- е) в данной реакции знак  $\Delta_r S^\circ$  обусловлен тем, что реакция эндотермическая.

2. При какой температуре при общем давлении 10 бар в равновесии могут находиться равные количества А и В? Каков выход реакции тримеризации в этих условиях, если до установления равновесия в сосуде был чистый А?

3. Часто утверждают, что реакции с отрицательным значением  $\Delta_r S^\circ$  становятся невыгодными термодинамически при высоких температурах. Также утверждают, что равновесие в эндотермических реакциях с ростом температуры сдвигается вправо.

а) при каких значениях температуры для данной реакции  $\Delta_r G^\circ < 0$ ?

б) при каких значениях температуры для данной реакции  $K > 1$ ?

в) в какую сторону сдвигается равновесие с ростом температуры в данном примере? Какое из исходных утверждений неверно отражает смещение равновесия с температурой?

4. В сосуде в равновесии находятся А и В, причем  $p_A = 1$  бар,  $p_B = 2$  бар. При неизменной температуре и объёме давление В увеличили путем добавки небольшой порции вещества на  $10^{-3}$  бар, после чего дождались установления равновесия. Рассчитайте, насколько увеличилось давление А по установлении равновесия.