

**МЕЖРЕГИОНАЛЬНАЯ ПРЕДМЕТНАЯ ОЛИМПИАДА
КАЗАНСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
ПО ПРЕДМЕТУ «ХИМИЯ»
Очный тур**

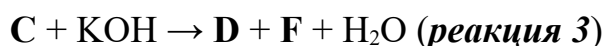
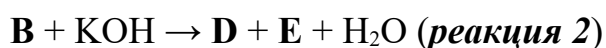
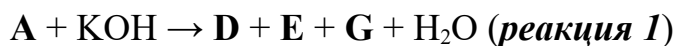
Задания для 9 классов

?2. Приведите уравнения реакций, не забыв расставить коэффициенты.

Задача 2. Непростые соединения

Бинарное соединение **A** необычного состава образует темно-красные легкоплавкие кристаллы. **A** – ионное соединение, в котором молярные массы пятиатомного катиона и трёхатомного аниона относятся как 1,46:1. Вещество **A** может быть получено реакцией простых веществ молекулярного строения **X** и **Y**, образующими белую воскообразную массу и темно-красную тяжелую жидкость, соответственно. При таком методе получения **A** основным продуктом оказывается другое бинарное соединение **B** желтого цвета. При нагревании **B** обратимо разлагается на **Y** и вещество **C**. Молярная масса **B** больше молярной массы **C** в 1,59 раз.

Все описанные выше вещества реагируют с избытком раствора щелочи (*реакции 1–5*), а процессы, происходящие с **A**, **B** и **C** в горячем растворе щелочи, можно описать следующими схемами (реакции не уравнены):



При реакции **Y** с горячим раствором KOH образуются соли **D** и **G** (*реакция 4*), а реакция **X** с KOH при нагревании приводит к образованию неустойчивого газа **H** несколько тяжелее воздуха и соли **I** (*реакция 5*) с таким же качественным составом, что и соль **F**.

?1. Определите вещества **A**, **B**, **C**, **X**, **Y**, напишите уравнения *реакций 1-5*.

?2. Изобразите структурные формулы с указанием геометрии ионов, из которых состоит **A**, молекулы **C**, анионов солей **E**, **F**, **G**, **I**.

Известен ряд соединений, содержащих катионы, схожие с катионом в составе **A**, например, трёхэлементные соединения **Q** и **W** одинакового качественного состава. Известны массовые доли двух элементов в их составе:

	Элемента, образующего X	Элемента, образующего Y
Q	13,89%	11,94%
W	13,44%	17,34%

Известно, что **Q** содержит катионы **R**, анионы **T** и **S** в соотношении 2:1:1. **W** содержит катионы **R** и **U**, анионы **T** и **S** в соотношении 3:1:2:2. Катионы **R** и **U** – аналоги катиона, содержащегося в составе **A**. **S** – одноатомный анион, **T** состоит из атомов 2 элементов.

?3. Определите третий элемент **Z**, содержащийся в составе **Q** и **W**. Ответ обоснуйте расчетом.

?4. Определите формулы **Q** и **W**. Запишите их формулы, соответствующие их ионному строению.

Задача 3. Металл дуреет от этого газа

Металл **М** был известен еще в средние века, когда его соединения использовались в качестве пигментов и для окрашивания стекол в зеленый цвет. Этот легкий металл в настоящее время имеет огромное промышленное значение в производстве сталей, сплавов и покрытий. При комнатной температуре **М** пассивируется в концентрированных азотной и серной кислотах, что объясняет области его применения.

М пассивируется также газом **А** при нормальных условиях, поэтому его используют для транспортировки этого активного и опасного газа. При нагревании **М** с **А** протекает реакция образования бинарного вещества **X₁**, в котором массовая доля одного из элементов равна 39,3% (*реакция 1*). Если же пропускать избыток **А** над твердыми **X₁** и хлоридом калия, то образуется **X₂** – вещество, в котором **М** проявляет неустойчивую высшую степень окисления и образует октаэдрический анион (*реакция 2*). Бинарное вещество **X₃**, содержащее **М** в той же степени окисления, можно получить реакцией **X₂** с сильной кислотой Льюиса, например, **BF₃** (*реакция 3*). При нагревании **X₃** постадийно разлагается: сначала с образованием **X₄** (*реакция 4*), а затем **X₁** (*реакция 5*).

?1. Определите неизвестные вещества **М**, **А**, **X₁** – **X₅**.

?2. Напишите уравнения *реакций 1-5*.

Неустойчивая соль **X₆**, содержащая тот же анион, что и **X₂**, и тетраэдрические катионы, является потенциальным окислителем для ракетного топлива. При температурах выше –65°C она разлагается с образованием **X₁** и образованием газовой смеси, плотность которой при –60°C и 0,6 атм составляет 1,76 г/л. При охлаждении этой газовой смеси до –140°C конденсируется жидкость, а оставшийся газообразный фтор имеет объём в 2,669 раз меньше, чем исходная смесь при исходной температуре.

?3. Определите формулу соли **X₆**, дайте ей название, запишите уравнение реакции её разложения. Кратко обоснуйте ответ расчетом.

М достаточно легко взаимодействует с газом **В** с плотностью по водороду 14. В герметичный цилиндрический сосуд с внутренним радиусом 15 см и высотой 45 см закачали **В** до давления 0,4 атм. При нагревании протекла реакция образования **Y₁**, при этом давление в сосуде в ходе реакции уменьшилось в 4 раза (*реакция 6*). Считайте, что *реакция 6* протекла количественно.

При нормальных условиях Y_1 – бесцветная жидкость. Если подействовать на нее металлическим натрием в среде тетрагидрофурана (органический растворитель), то можно получить продукт восстановления – анион Y_2^{2-} (*реакция 7*). Добавляя затем небольшое количество воды, можно частично гидролизовать Y_2^{2-} до форм Y_3^{2-} и Y_4^{2-} .

Y_2^{2-} представляет собой тригональную бипирамиду из атомов M ; аксиальные атомы содержат по три лиганда B , а экваториальные – по одному. При этом над каждым ребром экваториального фрагмента M_3 дополнительно содержится по одному мостиковому B .

Y_3^{2-} состоит из двух экваториальных фрагментов, содержащихся в Y_2^{2-} , которые образуют октаэдр.

Y_4^{2-} же состоит из трех экваториальных фрагментов Y_2^{2-} , которые расположены друг над другом.

Известно, что анионы Y_n^{2-} имеют такой же качественный состав, как и Y_1 .

?4. Определите вещества B и Y_1 . На сколько грамм изменится масса сосуда после извлечения из него продукта реакции? Запишите уравнение *реакции 6*.

?5. Определите формулы анионов Y_2^{2-} – Y_4^{2-} . Схематично изобразите их строение.

?6. Запишите ионное уравнение *реакции 7*, если известно, что единственным побочным продуктом является газ B .

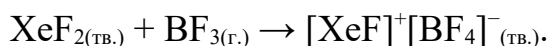
Задача 4. Благородные доны!

Ксенон и криптон – благородные газы, которые образуют ряд относительно стабильных соединений. Химия ксенона развита гораздо сильнее, чем химия соединений криптона, так как одни из ключевых исходных соединений благородных газов – это фториды, и в случае криптона даже их получение затруднено. Так, энтальпия образования твердого XeF_2 составляет -108 кДж/моль, что связано с образованием достаточно прочных связей ксенон-фтор. Энергия связей $Kr-F$ – рекордно низкая и составляет 46 кДж/моль. Энергия связи $F-F$ равна 159 кДж/моль.

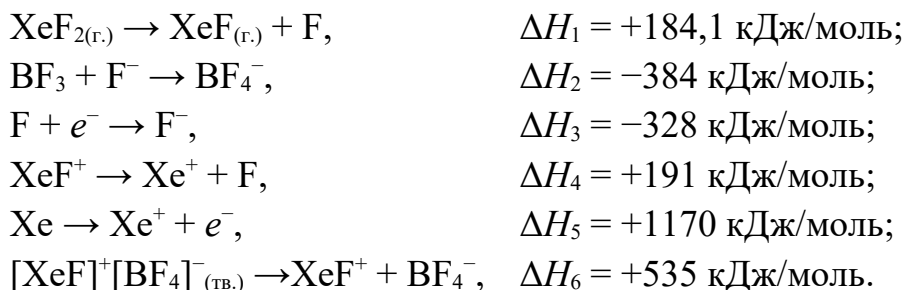
?1. Рассчитайте среднюю энергию связи $Xe-F$ в молекуле XeF_2 , если энтальпия возгонки твердого XeF_2 составляет $53,5$ кДж/моль.

?2. Рассчитайте энтальпию образования KrF_2 из простых веществ в газовой фазе.

Один из путей стабилизации благородных газов в положительных степенях окисления – образование солей, в которых благородный газ входит в состав катионов. Например, такая соль образуется по реакции:



Оценим термодинамическую выгодность этой реакции. В качестве справочных данных будем опираться на известные по прямым и косвенным измерениям термохимические величины:



?3. Выведите выражение для энтальпии образования упомянутой соли (через ΔH_i и параметры, данные в условии выше). Рассчитайте энтальпию реакции получения $[\text{XeF}]^+[\text{BF}_4]^-_{(\text{тв.})}$ из $\text{XeF}_{2(\text{тв.})}$ и $\text{BF}_{3(\text{г.})}$.

?4. Рассчитайте энергию ионизации нейтральной частицы $\text{XeF}_{(\text{г.})}$.

?5. Как влияет давление на равновесие в реакции получения $[\text{XeF}]^+[\text{BF}_4]^-_{(\text{тв.})}$? Кратко обоснуйте.

?6. На реакции с небольшим значением энтальпии сильно влияет энтропийный фактор. Каков знак $\Delta_r S$ процесса синтеза $[\text{XeF}]^+[\text{BF}_4]^-_{(\text{тв.})}$? Изобразите качественный вид графика зависимости $\Delta_r G^\circ$ от температуры и сделайте вывод о том, при каких температурах (при низких или при высоких) лучше проводить синтез.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	-	P	P	H	H	H	H	H	M	H	-	H	P
Ba ²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg ²⁺	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	P	-	H	H	P	-	-	H	P
Co ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Hg ²⁺	-	P	-	P	M	H	H	-	P	-	-	H	P
Pb ²⁺	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	P	P	P	-	-	-	P	-	-	H	P
Al ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Cr ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Sn ²⁺	H	P	H	P	P	M	H	-	P	-	-	H	P
Mn ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P

P – растворимо **M** – малорастворимо (< 0,1 M) **H** – нерастворимо (< 10⁻⁴ M) - - - не существует или разлагается водой

