

## Разбалловка и решения второго тура заочного отборочного этапа Химической олимпиады имени Германа Гесса 2023

### Задача 1. Идея на миллион (автор задачи Владимир Королёв)

Иногда попытки применить математику к повседневным вещам могут привести к неожиданным и противоестественным результатам. Конечно, в каждом таком парадоксе скрыт подвох, логическая ошибка. Давайте попробуем насладиться одним из таких шарлатанских фокусов.

Продажный металлический индий всегда содержит примесь алюминия. 50 грамм In содержащего 99,97% индия и 0,03% алюминия стоят 2000 рублей. Смесь 99,999% индия и 0,001% алюминия стоят 3000 рублей за 50 грамм.

Если ценность алюминия и индия постоянны и не зависят от пропорций в смесях, то определите, какова стоимость 1 грамма алюминия?

### Решение.

Для решения задачи нам придется составить систему уравнений. Попробуем посчитать стоимость индия и алюминия, считая, что они обладают постоянной ценой за грамм.

Пусть  $x$  — стоимость индия за грамм (руб / г), а  $y$  — стоимость алюминия за грамм. Тогда получается следующая система:

$$\begin{cases} 0,9997 * x + 0,0003 * y = 2000 / 50 \\ 0,99999 * x + 0,00001 * y = 3000 / 50 \end{cases}$$

Решая систему, получаем ответы:

$$\begin{cases} x = \frac{1760}{29} \approx 60,69 \\ y = -\frac{1\,998\,240}{29} \approx -68\,904,83 \end{cases}$$

Удивительный парадокс в том, что стоимость алюминия получается отрицательной. Чем выше чистота вещества (чем «больше девяток» содержания основного соединения), тем сложнее и дороже получить такое вещество. Поэтому чисто математически получается, что примесь имеет отрицательную стоимость.

**Ответ:** -68 905 руб / г.

### Разбалловка

Составлена система уравнений / верная логика вычисления — 5 баллов

Вычисления стоимости алюминия — 5 баллов

Ошибка в ответе больше 1% — штраф 3 балла

Ошибка в расчетах более чем в 10 раз — не начисляются баллы за расчет

Суммарно — 10 баллов. Верные ответы без расчетов или достаточных пояснений — 0 баллов.

### Задача 2. (автор задачи Константин Евдокимов)

Трансферрин — белок плазмы крови, который осуществляет транспорт ионов железа. Каждая молекула трансферрина связывает 2 иона  $\text{Fe}^{3+}$ . В норме с ионами железа связаны только треть молекул трансферрина.

Нормальные значения содержания трансферрина в плазме крови взрослого человека 2,2 – 3,8 г/л. Массовая доля железа в трансферрине — 0,1474%.

Рассчитайте молярную массу трансферрина (целое число в кДа, 1 кДа — 1000 г/моль) и массу железа в миллиграммах, связанного с трансферрином (объем крови — 5 л, концентрация трансферрина — 3 г/л).

**Решение.**

Молярная масса трансферрина =  $(2 * 55,8 / 0,001474) / 1000 = 75,712$  кДа = 76 кДа.  
Если считать трансферрин как отдельную молекулу без ионов железа, то получим  $75,712 - (2 * 55,8) / 1000 = 75,6$  кДа = 76 кДа, т.е. ответ от этого не меняется.

Масса трансферрина =  $3 \text{ г/л} * 5 \text{ л} = 15 \text{ г}$

Количество трансферрина =  $15 \text{ г} / 76000 \text{ г/моль} = 0,0001974$  моль

Количество ионов железа =  $0,0001974 \text{ моль} * 2$  (количество ионов, связанных с трансферрином) \*  $1/3$  (количество молекул трансферрина, связанного с железом) =  $0,0001316$  моль

Масса железа =  $0,0001316 \text{ моль} * 55,8 \text{ г/моль} = 0,00734 \text{ г} = 7,34 \text{ мг}$ . При точном использовании молярной масса масса получится около 7,37 мг.

Также можно решить следующим путем:

Из всех 15 г трансферрина с ним связаны всего 5 г (одна треть), далее ищем массу железа по массовой доле.

Масса железа =  $5 \text{ г} * 0,001474 = 7,37 \text{ мг}$ .

**Ответ:** 76 кДа и 7,34 мг (7,37 мг при расчете с неокругленной молярной массой или через массовую долю).

**Разбалловка**

1) Молярная масса трансферрина — 4 балла.

2) Масса железа — 6 баллов.

При верном расчете массы или количества трансферрина, но неверных действиях дальше — не более 2 баллов за пункт 2. При верном расчете количества ионов железа или массы трансферрина, связанной с железом, но неверных действиях дальше — не более 4 баллов за пункт 2.

При арифметических ошибках в пунктах 1 и 2, а также неуказании единиц измерения, неверных округлениях — минус 1 балл за каждую из ошибок от максимума.

Ответы без обоснований — 0 баллов.

Суммарно — 10 баллов

**Задача 3.** (автор задачи Елена Ершова)

Как мы знаем, если что-то идет не так, как запланировано можно всегда винить в этом ретроградный меркурий. На самом деле есть ситуации, когда меркурий, может и не ретроградный, вполне обосновано можно винить — рвота, абдоминалгия, почечная недостаточность.

Известно, что если простое вещество элемента **X** оказалось вне контейнера, в котором оно хранилось, и попало в труднодоступные места, его сбор можно облегчить с помощью хлорида железа (III) (*реакция 1*). В результате такой реакции будет получаться вещество **A**, которое также было известно древним алхимикам. При взаимодействии **A** с гидроксидом натрия будет образовываться простое вещество элемента **X** и вещество **B** красного цвета (*реакция 2*). Это вещество было использовано для первого официального получения простого вещества **C** (*реакция 3*).

Если же добавить к веществу **A** избыток иодида калия, то наряду с простым веществом образуется еще и вещество **D** (массовая доля иода — 64,54%) (*реакция 4*), которое может быть использовано для обнаружения аммиака.

Если трихлорида железа под рукой не оказалось, для сбора **X** можно использовать желтый порошок простого вещества **E** (*реакция 5*), в результате чего образуется вещество **F**, массовая доля **X** в котором составляет 86,21%.

Задания:

- 1) Определите элемент **X** и вещества **A-F**.
- 2) Напишите уравнения реакций 1–5.
- 3) Напишите другие способы получения простого вещества **C** (максимум два способа).
- 4) Может ли в Вашей повседневной жизни произойти ситуация с простым веществом **X**, описанная в задаче? Если да, то как именно?

**Решение.**

1) В задаче было дано несколько подсказок для определения элемента **X** — название планеты, токсичность, само название задачи, отсылка к древним алхимикам, а также вопрос про возможность ситуации, в которой простое вещество **X** находится вне его содержащей емкости. Всем этим описаниям подходит **X** — Hg, ртуть. Если же угадать по предоставленной информации не получилось, то стоит использовать числовые данные для *реакции 5*. Простое вещество, представляющее собой желтый порошок **E**, — сера. Логично предположить, что при реакции **X** с **E** будет образовываться сульфид **X**; представим тогда расчет вещества  $M_xS_y$ :

$$0,8621 = \frac{xM}{xM + yS} = \frac{xM}{xM + 32y}$$

Нас интересует упростить выражение с целью получения функциональной зависимости атомного веса неизвестного элемента от натуральных чисел  $x$  и  $y$ .

$$0,8621(xM + 32y) = xM$$

$$27,5872y = 0,1379xM$$

$$M = 200,05 \frac{y}{x}$$

Составим таблицу перебора атомных масс элементов в зависимости от чисел  $x$  и  $y$ :

$x \setminus y$	1	2	3	4
1	200,05 (~Hg)	400,10 (—)	600,15 (—)	800,20 (—)
2	100,03 (~Ru)	200,05 (~Hg)	300,08 (—)	400,10 (—)
3	66,68 (~Zn)	133,37 (~Cs)	200,05 (~Hg)	266,73 (—)
4	50,01 (~V)	100,03 (~Ru)	150,04 (~Sm)	200,05 (~Hg)

Если аккуратно присмотреться к полученным атомным массам, то реалистично подходит только ртуть, пусть и с некоторой погрешностью, определяемой точностью вычислений и предоставленных данных. Таким образом **X** — ртуть.

Аналогично можно вывести функциональную зависимость молярной массы **D** от количества иода:

$$M = \frac{126,9n}{0,6454} = 196,6n$$

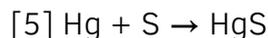
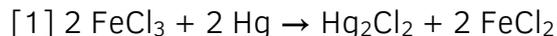
За вычетом иода молярная масса остается:

$$M_{\text{без иода}} = 196,6n - 126,9n = 69,7n$$

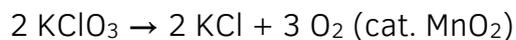
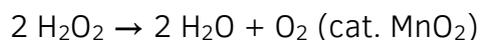
Получается, что для того, чтобы в соединении была хотя бы одна ртуть, должно быть  $n \geq 4$ . Тогда при  $n = 4$  остаток без иода и ртути соответствует двум атомам К ( $K_2[HgI_4]$ ).

X — Hg, A — Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, B — HgO, C — O<sub>2</sub>, D — K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>], E — S, F — HgS.

2) Уравнения пяти описанных реакций:



3) Годятся любые способы получения молекулярного кислорода, например, широко известные любому школьнику:



4) Да, может, ну или могла бы. Все еще достаточно широко распространены ртутные градусники, которые можно случайно разбить.

### Разбалловка

1) 7 веществ по 0,5 балла — 3,5 балла.

2) 5 реакций по 1 баллу — 5 баллов; за неуравненные реакции по 0,5 балла.

3) 0,5 балла за способ — 1 балл.

4) 0,5 балла за любой корректный адекватный ответ.

Суммарно — 10 баллов. Верные ответы без расчетов или достаточных пояснений — 0 баллов.

**Задача 4. Жажда творчества (автор задачи Владимир Королёв)**

Часто шутят о том, что в сочинения по литературе добавляют воды для увеличения объема текста. Давайте узнаем, сколько воды уже есть в тетрадном листе формата А5? Бумага состоит из целлюлозы, *простейшую* формулу которой можно записать как  $C_6(H_2O)_5$  — словно бы целлюлоза состоит из угля и воды. Кстати, именно поэтому целлюлоза — это углевод. Плотность тетрадной бумаги  $80 \text{ г/м}^2$ , размер тетрадного листа 15 на 21 см.

Сколько «воды» в 1 тетрадном листе? Ответ запишите в граммах с точностью до десятых.

**Решение.**

Посчитаем площадь тетрадного листа, но разумеется сразу учтем то, что у нас размерность в сантиметрах лучше перевести в метры:

$$S = 0,15\text{м} * 0,21\text{м} = 0,0315 \text{ м}^2$$

Тогда определим массу такого листа: для этого воспользуемся значением плотности:

$$M = \rho * S = 80 \text{ г/м}^2 * 0,0315 \text{ м}^2 = 2,52 \text{ г}$$

Мы предполагаем, что бумага целиком состоит из вещества  $C_6(H_2O)_5$ . Тогда можно посчитать количество этого вещества:

$$N = m / M = 2,52 \text{ г} / 162 \text{ г/моль} = 0,0156 \text{ моль}$$

Количество воды будет в 5 раз больше, поскольку на 1 такую формульную единицу приходится 5 молекул воды. То есть ее количество — 0,078 моль.

Теперь осталось лишь ответить на итоговый вопрос задачи:

$$M = n * M = 0,078 \text{ моль} * 18 \text{ г/моль} = 1,404 \text{ г} \approx 1,4 \text{ г}$$

Вот столько воды уже есть в одном тетрадном листе А5

**Ответ:** 1,4 г воды.

**Разбалловка**

Верный расчет массы тетрадного листа — 2 балла

Верный расчет количества вещества целлюлозы — 4 балла

Верный расчет массы воды — 2 балла.

Арифметическая ошибка в расчетах снимает 3 балла. Противоречащие здравому смыслу результаты вычислений (отрицательная масса или масса большая массы тетрадного листа) связанные с арифметической ошибкой — не более 4 баллов за задачу

Суммарно — 10 баллов. Верные ответы без расчетов или достаточных пояснений — 0 баллов.

**Задача 5. Вода тяжелая и легкая (автор задачи Владимир Королёв)**

Известно, что плотность льда меньше, чем плотность воды, поэтому лед плавает на поверхности воды, а бутылка с водой, оставленная на морозе, вполне может лопнуть при замерзании. Проводя время в поисках интересных химических фактов в интернете, Колбочкин наткнулся на любопытное видео, в котором кубик *специального* льда бросили в воду — и он утонул!

[Ссылка на видео из задачи](#)

Секрет видео прост: вместо льда из обычной воды, в стакан кинули кубик льда из изотопно-чистой тяжелой воды  $D_2O$ . С грустью подумав о стоимости такого кубика льда, Колбочкин решил выяснить, а какую долю атомов водорода в воде достаточно заменить на дейтерий, чтобы кубик из такой смеси легкой и тяжелой воды мог утонуть в воде при  $0^\circ C$ . Вот какие данные ему удалось найти о воде жидкой и твердой:

Плотность обычной воды при  $0^\circ C$ , равна  $0,9998 \text{ г/см}^3$ . Плотность воды из легкого льда при  $0^\circ C$  равна  $0,9170 \text{ г/см}^3$ . Так как размер молекул тяжелой воды и легкой воды идентичны, то плотность льда линейно зависит от средней молярной массы воды с данным изотопным составом:

$$\rho = M(\text{воды}) \cdot k,$$

где  $k$  — некоторая постоянная для данной кристаллической структуры льда.

Итак, какую минимальную долю всех атомов водорода в моноизотопной *легкой* воде необходимо заменить на дейтерий, чтобы кубик из такого смешанного льда начал тонуть? Ответ приведите в процентах, с точностью до десятых. При решении пользуйтесь численными значениями из условия задачи!

**Решение.**

Есть несколько принципиальных подходов к решению этой задачи, разберем самый очевидный, но немного длинный.

(0) На всякий случай убедимся, что плотность кристаллических веществ определяется из объема кристаллической ячейки и молярной массы всего ее содержимого соотношением:

$$\rho = \frac{M/N_a}{V(\text{ячейка})}$$

(1) Это соотношение действительно линейно зависит от молярной массы воды. Условие плавучести для чистого льда устроено по закону Архимеда так:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{воды}} &= \rho_{\text{льда}}, \\ 0,9998 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} &= \rho_{\text{льда, утяж}} \end{aligned}$$

(2) Определим, как зависит плотность льда от доли  $x$  замещенных на дейтерий атомов водорода. Запишем формулу утяжеленной воды как  $H_{2-2x}D_{2x}O$ , тогда ее молярная масса равна:

$$M = 2 - 2x + 2 * (2x) + 16 = 18 + 2x \text{ (г/моль)}$$

(3) Для изотопно чистых водорода и дейтерия мы берем целочисленные массы, округляя их как указано в рекомендациях по решению задач. Интересно, что реальные атомные массы протия и дейтерия немного отличаются от целых: 1,0078 и 2,014 а.е.м.

Запишем соотношение на плотность утяжеленного льда:

$$\frac{\rho_{\text{льда,утяж}}}{\rho_{\text{льда,лёгк}}} = \frac{M_{\text{тяж}}(H_2O) \cdot k}{M_{\text{лёгк}}(H_2O) \cdot k} \Rightarrow \rho_{\text{льда,утяж}} = \rho_{\text{льда,лёгк}} \cdot \frac{M_{\text{тяж}}(H_2O)}{M_{\text{лёгк}}(H_2O)}$$

$$\rho_{\text{льда,утяж}} = 0,9170 \cdot \frac{18 + 2x}{18} \text{ г/см}^3 = 0,9998 \text{ г/см}^3$$

$$0,9170 \cdot \frac{18 + 2x}{18} = 0,9998$$

$$18 + 2x = 19,625$$

$$2x = 1,625$$

$$x = 81,25\%$$

#### Разбалловка

Выведено соотношение на молярную массу тонущего тяжелого льда (или плотность от доли дейтерия) — 4 балла

Верный расчет доли замещенного протия — 6 баллов.

Арифметические ошибки, приводящие к разумным (неотрицательным) результатам — штраф 3 балла. Ошибки округления, которые дают суммарную ошибку больше 1% — штраф 3 балла.

Если К пропорциональности между плотностью и молярной массой рассчитан с логической ошибкой (для жидкой воды, а не для льда — но дальнейшая логика верна): не более 4 баллов за задачу.

Альтернативный подход к решению — 10 баллов, при наличии арифметических ошибок штраф 3 балла, если ответ противоречит здравому смыслу в результате арифметической ошибки — в сумме не более 4 баллов.

Суммарно — 10 баллов. Верные ответы без расчетов или достаточных пояснений — 0 баллов.

**Задача 6. Эту задачу составила ChatGPT (автор задачи Евгений Анохин)**

Юный химик Колбочкин, будучи большим оригиналом, решил изготовить необычную новогоднюю елочную игрушку — позолоченный шарик. В качестве основы он решил взять полый металлический шарик для конфет, который легко можно подвесить на елочную ветку. К сожалению для Колбочкина, физические параметры шарика были написаны в странных имперских единицах «weight 0.9 oz, diameter 2.7 in», однако Юный химик решил, что позже с этим разберется.

Вы спросите, для чего брать металлический шарик? Дело в том, что покрыть шарик золотом Колбочкин решил с помощью гальванического процесса, а сделать это можно только на проводящую подложку, поэтому стеклянный шарик тут не годится. Для золочения Колбочкин решил использовать цианидный электролит (вы не поверите, чего только нет в запасах прадеда!).

Сперва Колбочкин механически обработал поверхность шарика наждачкой, сняв лак и краску с шарика, затем обезжирил и немного протравил фосфорной кислотой для улучшения адгезии золота к шару. После этого он приступил непосредственно к гальваническому золочению, используя шар в качестве катода. Ему пришлось потрудиться и помучиться с режимами электроосаждения, однако, он подобрал оптимальные условия. Для золочения он использовал ток плотностью  $0,2 \text{ А/дм}^2$  в течение 30 минут, после чего извлек золоченый шарик из ванны, промыл водой и просушил.

1) Какую теоретическую массу золота Колбочкин осадил на катод, если учитывать, что электролит золочения был использован с избытком?

2) Определите толщину золотого покрытия на шаре, считая, что выход по току составил 60%. Игнорируйте погрешность, вызываемую необходимостью крепления шара к электрической цепи.

**Справочная информация.**

Катодный процесс может быть описан следующей полуреакцией:



Плотность золота составляет  $19,3 \text{ г/см}^3$ .

Выход по току — выраженное в процентах отношение массы вещества, фактически выделившегося на электроде, к теоретически вычисленному ее значению.

Согласно закону Фарадея, количество вещества, выделившееся в результате электролиза, может быть выражено по формуле:

$$\nu = \frac{It}{zF}$$

где  $\nu$  — количество вещества (моль),  $I$  — сила тока (А),  $t$  — время электролиза (с),  $z$  — количество электронов в полуреакции,  $F$  — постоянная Фарадея (равная  $96\,485 \text{ Кл/моль}$ ).

**Решение.**

1) Для начала нам придется понять, какую же величину заряда Колбочкин пропустил через шарик. Для этого сперва придется вычислить его площадь.

$$S = 4\pi r^2 = \pi d^2$$

Для вычисления площади придется перевести имперские дюймы в дециметры:

$$2.7 \text{ in} = 0,6858 \text{ дм} \text{ (1 дюйм равен 2,54 см)}$$

Тогда площадь шара:

$$S = 3,14159265 \cdot (0,6858)^2 \approx 1,4776 \text{ дм}^2$$

Количество золота, которое выделится на такой площади шара за 30 минут, составит:

$$\nu = \frac{It}{zF} = \frac{(jS)t}{zF} = \frac{0,2 \text{ А/дм}^2 * 1,4776 \text{ дм}^2 * 30 * 60 \text{ с}}{1 * 96485 \text{ Кл/моль}} = 5,51 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Для подсчета массы нам остается только умножить полученное число на молярную массу золота (197,0 г/моль).

$$5,51 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 197,0 \text{ г/моль} = 1,085 \text{ г}$$

2) Реальная масса, которая выделилась на электроде, составила 60% от того, что должно было получиться теоретически:  $1,085 \cdot 0,6 = 0,651 \text{ г} = 651 \text{ мг}$ .

Вычислим объем золота, который занимает 651 мг:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,651 \text{ г}}{19,3 \text{ г/см}^3} = 3,373 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$$

Можно сказать, что толщина покрытия пренебрежимо мала в сравнении с диаметром шара, поэтому добавление покрытия поверх шара абсолютно не поменяет на диаметр шара. В таком случае мы можем оценить толщину покрытия шара как толщину покрытия плоской пластины, попросту поделив объем материала на покрываемую площадь:

$$h = \frac{V}{S} = \frac{3,373 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3}{1,4776 \text{ дм}^2} = \frac{3,373 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3}{1,4776 \cdot 10^2 \text{ см}^2} = 2,28 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 2,28 \text{ мкм}$$

**Ответ:** 1,085 г и 2,28 мкм.

### Разбалловка

1) Площадь шара — 2 балл;

Количество вещества золота — 2 балла;

Масса золота — 1 балл.

2) Корректный учет выхода по току — 2 балла;

Расчет объема золота — 1 балл;

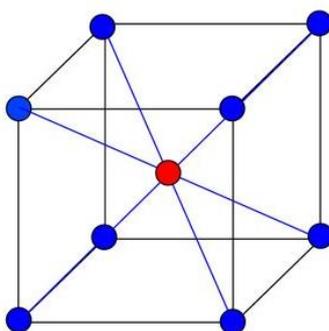
Корректный расчет толщины золотого покрытия — 2 балла.

Суммарно — 10 баллов. Верные ответы без расчетов или достаточных пояснений — 0 баллов.

### Задача 7. Три кубика в кубе (автор задачи Данила Деянков)

Перед периодическим законом все равны, но некоторые равнее других: особенности электронного строения могут достаточно сильно влиять на химические свойства элементов, так, например, для элемента **A** наиболее устойчивой является отнюдь не типичная для его группы степень окисления, а свойства разительно отличаются от ожидаемых.

Неожиданно, но элемент **A** растворяется в воде с образованием сильного основания желтого цвета (*реакция 1*). При реакции **A** с хлором образуется соединение **B<sub>1</sub>** (*реакция 2*), которое при нагревании разлагается по следующей схеме (*реакции 3-5*): **B<sub>1</sub>** → **B<sub>2</sub>** → **B<sub>3</sub>** → **B<sub>4</sub>**, при разложении 1000 мг исходного вещества  $\Delta m_1 = 114$  мг;  $\Delta m_2 = 57$  мг;  $\Delta m_3 = 57$  мг.



В кристаллическом виде соединение **B<sub>4</sub>** обладает объёмно-центрированной кубической решеткой (структурный тип CsCl, см. рисунок) со стороной  $a = 3,844 \text{ \AA}$  и  $\rho = 7,0 \text{ г/см}^3$ .

1) Определите соединение **B<sub>4</sub>**, ответ подтвердите расчётом.  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$

2) Определите соединения **B<sub>1</sub>**-**B<sub>3</sub>**, ответ подтвердите расчётом.

3) Предположите молекулярные формулы **B<sub>2</sub>**, **B<sub>3</sub>**, которые отражали бы структурное строение данных веществ.

4) Запишите уравнения *реакций 1-5*.

**Решение.**

1) Исходя из кристаллической структуры, изображенной на картинке, соединение содержит один синий и один красный атом в одной элементарной ячейке. Таким образом, мы можем вычислить молярную массу соединения, используя плотность и параметр решетки.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{\text{ячейки}}}{V_{\text{ячейки}}} = \frac{M_{\text{вещества}} / N_A}{a^3} = \frac{M}{a^3 N_A}$$

Отсюда получается, что молярная масса может быть выражена следующим образом:

$$M = \rho a^3 N_A = 7,0 * (3,844 * 10^{-8})^3 * 6,022 * 10^{23} = 239,4 \text{ г/моль}$$

Если вспомнить, что ряд соединений **B** образуется при реакции простого вещества с хлором, то понятно, что и конечное вещество **B<sub>4</sub>** будет каким-то хлоридом. Если вычесть молярную массу хлора, то получаем значение для таллия. Другие количества атомов уже не приводят к осмысленному ответу. Получается, что **B<sub>4</sub>** — TlCl.

Дальше необходимо понять, как изменения в массах нас привели к такой формуле вещества.

Было 1000 мг (**B<sub>1</sub>**), потом стало 886 мг (**B<sub>2</sub>**), далее 829 мг (**B<sub>3</sub>**) и наконец 772 мг (**B<sub>4</sub>**). То есть с каждым веществом можно составить пропорцию, которая позволяет определить молярную массу каждого из веществ:

$$M(\text{B}_1) = 1000 * 239,4 / 772 = 310,1 \text{ — что будет соответствовать формуле TlCl}_3$$

$$M(\text{B}_2) = 886 * 239,4 / 772 = 274,8 \text{ — это получается TlCl}_2$$

$$M(\text{B}_3) = 829 * 239,4 / 772 = 257,1 \text{ — это как будто бы TlCl}_{1,5}$$

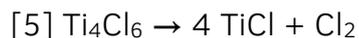
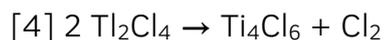
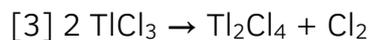
В этот момент нам становится понятно, что какие-то наши расчёты привели к логичному ответу, но его необходимо доработать. Например, вследствие наличия у таллия 6s-пары электронов, у него есть две устойчивые степени окисления: +1 и +3. То есть к **B<sub>1</sub>** и **B<sub>4</sub>** у нас нет претензий. **B<sub>2</sub>** можно удвоить — тогда это будет Tl<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, и на самом деле в таком веществе просто один атом имеет с.о. +1, а второй — +3. А **B<sub>3</sub>** — это уже Tl<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub> — 3 TlCl · TlCl<sub>3</sub>.

Для **B<sub>2</sub>** можно предложить структуру Tl<sup>+</sup>[TlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (тетраэдрический анион), а для **B<sub>3</sub>** основу составляют октаэдры [TlCl<sub>6</sub>], предположительно Tl<sub>3</sub><sup>+</sup>[TlCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>.

И нам осталось написать лишь все уравнения реакций:



$2 \text{Ti} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{TiOH} + \text{H}_2$  (поскольку в задаче нет намеков на особенность этой реакции, такой вариант засчитывается как допустимый)



**A** — Ti; **B<sub>1</sub>** — TiCl<sub>3</sub>, **B<sub>2</sub>** — Ti<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (3TiCl · TiCl<sub>3</sub>), **B<sub>3</sub>** — Ti<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub> (3 TiCl · TiCl<sub>3</sub>), **B<sub>4</sub>** — TiCl.

### Разбалловка

Определение соединений B<sub>1</sub>-B<sub>4</sub> — по 1 баллу, суммарно 4 балла.

Структурное строение B<sub>2</sub> и B<sub>3</sub> — 1 балл.

Реакции 1-5 — по 1 баллу, суммарно 5 баллов.

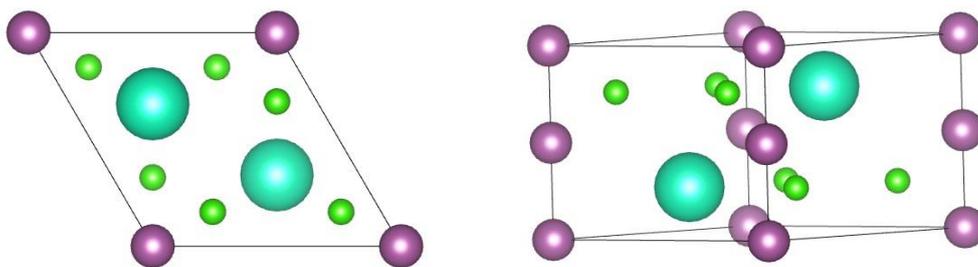
Суммарно — 10 баллов. Верные ответы без расчетов или достаточных пояснений — 0 баллов.

### Задача 8. Эс как доллар? (автор задачи Владимир Королёв)

Химия элемента **C** была во многом предсказана еще Менделеевым — до открытия самого элемента. Но скорее всего такую неожиданную реакцию Менделеев не мог предсказать. Перед вами описание синтеза соединения **X** с очень нетипичной для **C** степенью окисления.

Тщательно избегайте контакта реакционной смеси и ее компонент с влажным воздухом как до, так и после синтеза! Смешайте в танталовом стакане в молярном соотношении 3:2:1 бинарное вещество **A**, бинарное вещество **B** и простое вещество **C** (это, конечно же, это загаданный нами элемент). Герметично заварите танталовый стакан и нагрейте его до 700°C. Оставьте его при этой температуре на несколько дней. После этого медленно остудите печь со стаканом до 650°C и продержите еще сутки. И, наконец, охладите стакан. Синтез закончен! (*реакция 1*)

Полученный порошок **X** — это единственный продукт реакции соединения **A**, **B** и **C**. Он имеет темно-синий цвет и бурно реагирует с водой, выделяя водород (*реакция 2*). Окраска при этом пропадает, а в растворе образуется белая муть. Кристаллическая структура **X** выглядит так:



Каждый из трех шариков соответствует своему элементу, размеры шариков соответствуют атомным радиусам элементов. При объеме кристаллической ячейки  $283 \text{ \AA}^3$ , измеренная плотность соединения составляет примерно  $3,34 \text{ г/см}^3$ .

А теперь финальная подсказка для вас: каждый из элементов в каждом из соединений **A**, **B**, **C**, **X** имеет в своем обозначении латинскую букву «с».

- 1) Сколько атомов каждого типа приходится на одну элементарную ячейку **X**? Запишите ответ в формате  $M_mN_nC_c$ ?
- 2) Определите молярную массу **X**.
- 3) Определите вещества **A**, **B**, **C**, **X**.
- 4) Запишите уравнения реакций 1 и 2.
- 5) Какова стандартная степень окисления элемента **C** и какова она в соединении **X**?

**Решение.**

1) Посчитаем количество шариков, исходя из изображения элементарной ячейки.

Фиолетовые шарики расположены в вершинах ( $8 \cdot 1/8$ ) и ребрах ( $4 \cdot 1/4$ ), их суммарно в элементарной ячейке 2.

Маленьких светло-зеленых атомов в решетке 6 штук, каждый из них расположен целиком внутри элементарной ячейки.

Крупных сине-зеленых атомов в ячейке расположено 2 штуки, оба целиком внутри ячейки.



2) Молярную массу  $X$  можно вычислить, зная объем элементарной ячейки и плотность вещества.

$$\rho = \frac{m_{\text{ячейки}}}{V_{\text{ячейки}}} = \frac{M}{N_A V}$$

$$M = \rho N_A V = 3,34 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 283 \cdot 10^{-24} = 569,2 \text{ г/моль}$$

3) Всего химических элементов, содержащих в своем названии латинскую букву «с» в таблице Менделеева не так много. Выпишем их все:

C, Si, S, Cl, Ca, Sc, Cr, Co, Cu, As, Se, Sr, Tc, Cd, Sn, Sb, Cs, Os, Ac, Sg, Hs, Ds, Cn, Mc, Ts, Ce, Sm, Cm, Cf, Es.

Мы выписали все элементы, которые содержат как букву «с», так и «s», поскольку из условия не до конца ясно, что от нас хотят. Из предложенного ряда можно смело вычеркнуть радиоактивные атомы конца ряда. Обратим внимание, что в решетке есть два крупных атома, 2 средних и 6 мелких.

Среди малых атомов логично искать анионы (самый логичный — хлорид); нужно также найти крупные атомы, на их роль подходят элементы из левой части таблицы Менделеева (Sr, Cs). Учитывая эти логические умозаключения, путем нехитрых математических развлечений с перебором мы приходим к решению  $Cs_2Sc_2Cl_6$ . Это выглядит как две структурные единицы  $CsScCl_3$  в одной элементарной ячейке.

Еще важная подсказка, позволяющей сузить список элементов — элемент C был предсказан Менделеевым. Под это требование вовсе подходят только **Tc** и **Sc**.

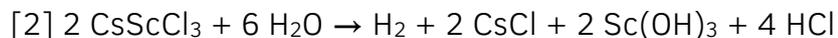
Остается только распределить полученные элементы по веществам в задаче с учетом описанной химии.

A — CsCl, B — ScCl<sub>3</sub>, C — Sc, X — CsScCl<sub>3</sub>.

4) Запишем уравнения описанных в задаче химических реакций



Обратите внимание на описание «появляется белая муть», это предполагает образование нерастворимого осадка, которым тут может быть только гидроксид скандия.



5) Стандартная степень окисления скандия (+3), как у любого нормального элемента из 13 группы. В описанном соединении X у скандия она (+2).

### Разбалловка

Состав кристаллической ячейки — 2 балла

Молярная масса X — 1 балл

Вещества F, B, C, X — по 1 баллу

Реакции 1,2 — по 1 баллу

С.О. скандия — +2 в соединении, +3 (и 0) обычно 0,5 балла за каждую

Суммарно — 10 баллов. Верные ответы без расчетов или достаточных пояснений — 0 баллов.

**Задача 9. Очевидно, что (автор задачи Алексей Тишкин)**

Два неизвестных вещества **A** и **B** имеют в своём составе одинаковое количество протонов. Интересно их отношение к электролизу.

При гипотетическом электролизе расплава вещества **A** на аноде происходит выделение бесцветного газа **C** (*реакция 1*). А при электролизе расплава вещества **B** новые вещества не выделяются ни на одном из электродов.

Интересно, что при растворении в воде, оба вещества **A** и **B** взаимодействуют с водой (*реакции 2, 3*) с выделением газа **C**. Электролиз любого из полученных растворов приводит к выделению на катоде газа **C**, а на аноде другого газа **D** (*реакция 4*).

Для точного анализа навеску вещества **B** массой 1,00 г сожгли в избытке хлора (*реакция 5*), а раствор полученного вещества **E** смешали с раствором нитрата серебра (*реакция 6*). При этом выпало 7,15 г белого осадка.

Определите все неизвестные вещества и запишите все упомянутые уравнения реакций. Не забудьте привести расчёты, подтверждающие ваш ответ.

**Решение**

Начать решение можно с любого абзаца этой задачи, поскольку в каждом есть некоторая информация, которая должна натолкнуть на решение.

Например, если мы рассматриваем отношение к электролизу расплава этих веществ, то для вещества **B** ничего не меняется. Это крайне странно (в обычном случае), поскольку в любом случае мы пропускаем электрический ток. Но т.к. нет новых веществ, то можно предположить, что вещество **B** просто его пропускает, но никакие структурные элементы не подвергаются окислению или восстановлению. Это характерно только для металлов в простых веществах.

А вот при электролизе вещества **A** новое вещество образуется — это газ. Но странно то, что он выделяется на аноде: обычно все газы при электролизе выделяются на катоде. Анод должен отбирать электроны у аниона, который есть в веществе **B** — при этом степень окисления будет повышаться. Тогда единственный адекватный вариант, который можно предположить — это наличие гидрид-иона в составе исходного вещества, а тогда будет выделяться водород (бесцветный газ **C**).

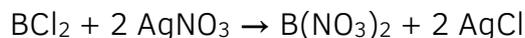
Теперь можно сравнить наши предположения с остальной информацией. Оба вещества должны взаимодействовать с водой, и при этом должен образовываться водород — это нормально и для гидрида, и для металла, если он достаточно активен.

При этом образуются щёлочи, которые уже не подвергаются электролизу: т.е. при попытках электролиза будет разлагаться вода и выделяться кислород (газ **D**) и водород. Все наши предположения подтверждаются.

Мы пока не воспользовались тем, что в исходных веществах одинаковое число протонов. Однако теперь понятно, что вещество **A** — это гидрид металла  $MeH$ . Тогда вещество **B** —

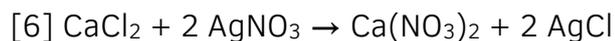
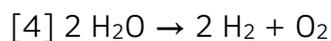
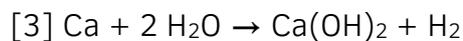
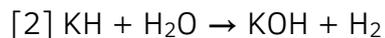
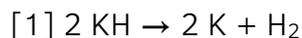
это следующий в таблице Менделеева металл. Это возможно только для двух первых групп, поскольку в остальных группах, по сути, нет металлов, которые реагируют с водой.

Осталось посчитать. При сжигании в атмосфере хлора вещества В будет образовываться  $\text{BCl}_2$ . И при взаимодействии с  $\text{AgNO}_3$  будет протекать следующая реакция:



Осадок в этой реакции действительно есть, его количество будет 0,05 моль.

Соответственно исходного вещества в 2 раза меньше, а его молярная масса — 40 г/моль — а это кальций. Тогда исходно были КН и Са.



### Разбалловка

Верно определённые вещества — по 2 балла (суммарно 4 балла).

Корректные уравнения реакций — по 1 баллу (суммарно 6 баллов).

Суммарно — 10 баллов. Верные ответы без расчетов или достаточных пояснений — 0 баллов.

**Задача 10. Удачи (автор задачи Александр Соболев)**

Кислоту X часто считают сильной, хотя на деле в водных растворах она диссоциирует так себе. При действии на ее соли по-настоящему сильными кислотами можно получить раствор со вкусом, который часто встречается при готовке соусов и маринадов. В газовой фазе X (а X в норме является газом) легко образует димеры за счет водородных связей, в больших концентрациях обладает весьма резким запахом.

В реальном мире раствор X обычно покупают в пластиковых бутылках, а вот хранить ее в стеклянной таре было бы опрочетливо. Некоторые смеси X обладают «суперспособностями» — они могут растворять даже такие инертные объекты, как восковые свечи.

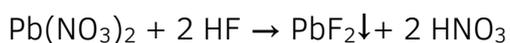
Вопреки распространённому телевизионному заблуждению, эта кислота вряд ли смогла бы разъесть ванную, ее содержимое и деревянные перекрытия, поскольку она почти не проявляет окислительной активности.

- 1) Напишите реакцию, которая протекает между нитратом свинца и кислотой X с образованием осадка.
- 2) Установите состав соединения, которое образуется при реакции X с металлом Hf в присутствии концентрированной азотной кислоты. Известно, что массовая доля Hf в этом соединении равна 56,76%.
- 3) В приготовлении какого блюда вы бы использовали X?

**Решение.**

1) Для начала нам необходимо понять, какое соединение скрывается под буквой X. Вынесем все факты про X в одно предложение: слабая кислота, газ при н.у., образует димеры, имеет резкий запах, хранят в пластике, в стекле нельзя, растворяет восковые свечи в смеси с другими соединениями, была в каком-то телевизионном сценарии, там разъела ванную и дерево; не проявляет окислительной активности.

Конечно же основной показатель здесь скрывается в словах про «нельзя хранить в стекле» — это особенность широко известной плавиковой кислоты, растворы которой разъедают силикаты. Плавиковая кислота подходит под все остальные описания, а телевизионная часть связана со знаменитым химическим сериалом *Breaking Bad*.



2) Рассчитаем состав соединения с гафнием:

$$M = \frac{M(\text{Hf})}{0,5676} = \frac{178,5 \text{ г/моль}}{0,5676} = 314,5 \text{ г/моль}$$

Нетрудно догадаться, что при растворении в смеси плавиковой и концентрированной азотной кислот должна образовываться какая-то высокая степень окисления гафния (поскольку смесь обладает высокой окислительной способностью), кроме того, само соединение должно представлять собой какой-то кислотный фторидный комплекс.

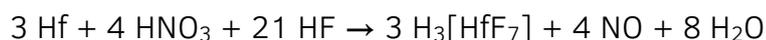
Переберем возможные комбинации, вычитая из 314,5 г/моль массу гафния и множество масс фторов.

$$314,5 - 178,5 = 136 \text{ г/моль}$$

Оценим количество фторов:  $136 / 19 = 7,16$ ; следовательно, в соединении может быть не более 7 атомов фтора. Вычтем массу семи атомов фтора, посмотрим, что останется:

$136 - 19 * 7 = 3 \text{ г/моль}$ , что соответствует трем атомам водорода. В таком случае получается соединение  $\text{H}_3\text{HfF}_7$ , в котором гафний даже обладает типичной для элемента 4 группы степенью окисления +4.

Итого растворение гафния в смеси  $\text{HF} / \text{HNO}_3$  конц будет выглядеть следующим образом:



3) Никакого. Не стоит использовать ядовитое вещество при приготовлении блюд. Этот вопрос был призван добавить плавиковой кислоте «похожести» с уксусной.

### Разбалловка

1) Реакция нитрата свинца с  $\text{HF}$  — 7 баллов.

2) Состав соединения — 2 балла.

3) Ответ про невозможность использования  $\text{HF}$  на кухне — 1 балл.

Если верно определено вещество X, но неверно написана реакция с нитратом свинца — 5 баллов.

Ответы без пояснений (в любом пункте) — 0 баллов.

Суммарно — 10 баллов.