



**Высшая
проба**
ВСЕРОССИЙСКАЯ
ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ВАРИАНТ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

Всероссийской олимпиады школьников «Высшая проба»
по профилю «Химия» для 9 класса

2022/2023 уч. г.



ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Задача №1. Д. И. Менделеев установил, что если в одном и том же количестве воды растворять одинаковое число молей различных хлоридов металлов, то плотности полученных растворов увеличиваются с возрастанием молекулярной массы хлоридов. Это позволило подтвердить исправленную им атомную массу и валентность одного из элементов на основании следующих измерений: растворы хлоридов калия, магния и упомянутого элемента при концентрации 1 моль соли на 200 моль воды имели плотности соответственно 1,0121; 1,0203; 1,0138. Используя эти данные, установите, о каком элементе шла речь.

Решение:

При концентрации 1 моль соли на 200 моль воды:

KCl	1,0121	$M = 74,5;$
MgCl ₂	1,0203	$M = 95$

неизвестный хлорид имеет промежуточное положение по плотности – 1,0138. Следовательно, молекулярная масса неизвестного хлорида находится между 74,5 и 95.

Если металл одновалентный, $M = A + 35,5$, где A – атомная масса металла; $39 < A < 59,5$, т. е. A может быть K, Sc, Та, из которых одновалентный – только калий (во всяком случае, во времена Менделеева).

Если металл двухвалентный, $M = A + 71$; $3,5 < A < 24$; $A = \text{Mg, Be}$.

Калий и магний исключаются по условию задачи, т. е. из двухвалентных – только бериллий, $A = 9,01$.

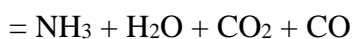
Для трехвалентного металла $M = A + 106,5$; т. е. A в этом случае имеет отрицательное значение.

Таким образом, единственный возможный хлорид – это хлорид бериллия, BeCl₂, металл – бериллий.

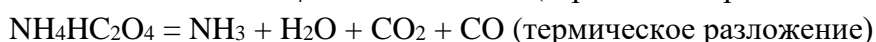
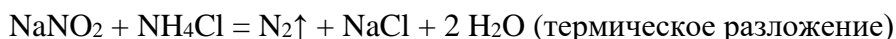
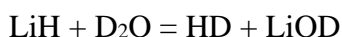
Задача №2. Вещество содержит 15,18% углерода, 6,33% водорода, 17,72% азота и 60,76% кислорода. Напишите его формулу, ясно показывающую, к какому классу веществ принадлежит данное вещество.

Решение. Простейшая формула: $n\text{C} : n\text{H} : n\text{N} : n\text{O} = 1,265 : 6,33 : 1,265 : 3,8 = 1 : 5 : 1 : 3$. Молекулярная формула $(\text{CH}_5\text{NO}_3)_n$. Простейшая формула вещества – NH_5CO_3 . Вспоминаем, какая соль не содержит металлов. Это гидрокарбонат аммония, NH_4HCO_3 , относящийся к классу кислых солей.

Задача №3. Имеются правые части уравнений химических реакций (с коэффициентами), иногда неполные (в этих случаях стоит многоточие). Пожалуйста, допишите к ним левые части, чтобы получилось уравнение реального химического процесса:



Ответы:



Задача №4. К раствору соли серебра (раствор 1) прибавили: а) нитрат бария, произошла реакция, выпал осадок 2, содержащий 46,2 % бария; б) небольшой объем раствора щелочи, осадка нет; в) воду, выпал белый осадок 3, содержащий 57,4 % серебра. Объясните результаты эксперимента и определите качественный состав раствора 1.

Решение:

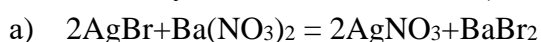
Бросается в глаза необычность свойств раствора 1, ведь щелочь + соль Ag^+ = всегда осадок Ag_2O ; а при разбавлении водой осадок дают только аммиакаты галогенидов серебра.

Используем количественные данные, которые, на первый взгляд, не монтируются в сложившуюся систему стандартно-химического мировоззрения. Подсчитаем молярную массу кислотного остатка А осадка 2:

На 46,2% Ba^{2+} приходится 53,8% A^{2-} ,

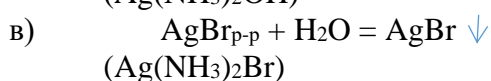
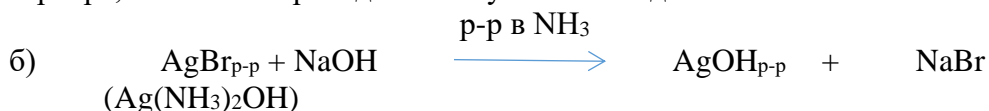
на 137 г Ba^{2+} приходится x г A^{2-} ; откуда $x = 160$.

Никуда не деться от того факта, что $A = 2Br^-$, т.е. соль – $BaBr_2$ (растворима в воде, однако здесь почему-то выпадает в осадок):



57,4% Ag^+ в осадке 3 указывают на состав $AgBr$. Необходимо сложить 2+2 и дойти до понимания, что необычность свойств солей, выпадающих в осадок, говорит о том, что растворитель – это не вода. Но ведь в условии и не сказано, что раствор водный!

$AgBr$ растворим, что указывает на аммиак, а $BaBr_2$ – наоборот, нерастворим. Поскольку говорится о растворе, то жидкий аммиак. Все, что известно о свойствах аммиачных комплексов серебра, объясняет приведенные в условии сведения:



т.е. раствор 1 - это раствор $AgBr$ в жидком аммиаке.

Задача №5. Газ А [плотность 1,25 г/л (н. у.)] может быть получен реакцией бинарного солеобразного вещества, содержащего водород, с хлоридом элемента Х. Этот газ выделяет большое количество тепла при сгорании. Газ А обесцвечивает бромную воду; если после этого раствор упарить досуха, в остатке окажется единственное вещество Б – важный антисептический препарат. Эбуллиоскопическое измерение (по повышению температуры кипения раствора) относительной молекулярной массы Б дало величину 62. Конденсат, собранный при упаривании, содержит, кроме воды, еще одно вещество, дающее осадок с раствором нитрата серебра. Массовая доля серебра в осадке 57,45%.

Определите, о каких веществах идет речь, ответ обоснуйте. Могут ли существовать другие соединения, включающие те же элементы, что и А? Будет ли зависеть состав продуктов реакции А с бромной водой от ее концентрации?

Решение:

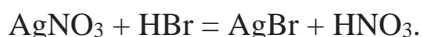
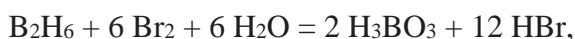
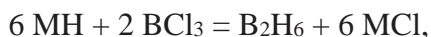
Солеобразное вещество, состоящее из двух элементов, один из которых водород, – это гидрид, т. е. соединение с H^- . Соединение с H^+ обладало бы кислотными свойствами. Ясно, что второй элемент гидрида более электроположительный, чем водород, и будет реагировать с HCl_3 с отщеплением хлора. Тогда оставшиеся ионы в соединении друг с другом будут иметь формальные заряды X^{3+} и H^- . Поскольку А – газ, элемент Х – это легкий элемент из группы IIIA периодической таблицы. Можно предположить, что газ А – например, гидрид бора.

Соединение Б по условию не содержит брома $M = 62 < 80$, т. е. это либо продукт окисления А, либо продукт его гидролиза. Вполне логично предположить, что Б содержит водород и

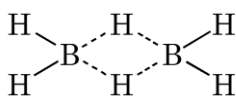
кислород. Антисептические свойства Б указывают на борную кислоту H_3BO_3 . Осадок с массовой долей серебра 57.45 % – AgBr .

Таким образом, в конденсате была бромоводородная кислота, т. е. Br_2 восстанавливается соединением А в Br^- . Это также указывает на то, что А – гидрид. На основании полученных данных можно предположить, что А – это BH_3 , однако приведенная в условии задачи плотность 1,25 г/л соответствует $M(\text{A}) = 28$; поэтому полученную формулу гидрида необходимо удвоить – B_2H_6 .

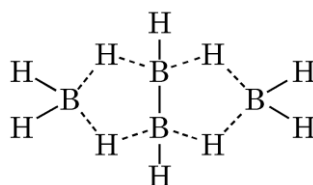
Уравнения упомянутых в условиях задачи химических реакций:



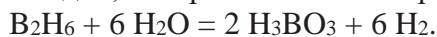
Структуру диборана B_2H_6 можно изобразить только с «мостиковыми атомами водорода»:



Такая структура предполагает возможность существования триборана, тетраборана и других высших гомологов. Приведем в качестве примера структуру тетраборана:



Реакция диборана с бромной водой протекает неоднозначно; может идти побочная реакция с водой, которая становится преобладающей по мере разбавления бромной воды:



Задача №6. Попытки синтеза частицы Q предпринимались на протяжении почти полутора столетий. Эту частицу впервые получили в 1968 г. в результате многостадийного синтеза с использованием ядерно-химических методов. В качестве исходного было использовано простое вещество химического элемента, названного в 1817 г. М. Берцелиусом в связи с тем, что он является «спутником» элемента, который, в свою очередь, был назван в честь нашей планеты.

Природный изотопный состав элемента, используемого для получения Q следующий:

% изотопа:	74	76	77	78	80	82
Мольная доля изотопа (%):	0,87	9,02	7,58	23,52	49,82	9,19

Препарат, обогащенный изотопом с атомной массой 82, облучили нейтронами и растворили в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавили избыток гидроксида рубидия, после чего через раствор пропустили озонированный кислород. После этого образовалась частица Q (в результате бета-распада полученного изотопа). Дополнительно известно, что суммарный заряд всех ядер, входящих в состав частицы Q, равен $1,07 \cdot 10^{-17}$ Кл, а суммарный заряд электронов – $1,09 \cdot 10^{-17}$ Кл.

Изотоп какого химического элемента использовался для получения частицы Q?

Какая связь между составом ядер и распространенностью того или иного изотопа элемента в природе?

Какой состав и заряд частицы Q?

Запишите уравнения реакций, проведенных при получении Q, включая и ядерную).
Какие вещества образуются при взаимодействии частиц Q в кислой среде с ионами Cr^{3+} , Br^- , I^- ?

Решение:

Ключик к решению задачи: в греческих именах: спутником Земли является Луна; по аналогии, спутником теллура является селен («Селена» по-гречески – «Луна»). Этот вывод согласуется с изотопным составом элемента. Относительная атомная масса наиболее распространенного изотопа – 80, а следующего по распространенности – 78. Мольная доля остальных изотопов существенно меньше, чем у упомянутых. Из этого можно сделать вывод, что относительная атомная масса смеси природных изотопов будет примерно равна 79.

Очевидно, Q представляет собой анион. Суммарный заряд электронов больше суммарного заряда протонов. Если вспомнить, что заряд электрона приблизительно равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, то, проведя несложные расчеты, можно сделать вывод, что в Q разница между числом электронов и протонов составляет $68 - 67 = 1$. Значит Q – однозарядный анион.

К этому же выводу можно прийти, если проанализировать цепь химических превращений и суть ядерной реакции, описанных в условии задачи:

“Изотопный состав элемента следующий...” – позволяет установить элемент по его атомной массе, которую приближенно можно рассчитать по формуле

$$A = \sum \gamma_i A_i,$$

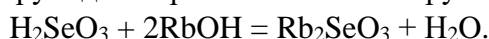
где γ_i – мольные доли изотопов с массовыми числами A_i , отсюда $A = 79$ (точное значение – 78,96).

“Для опытов использовался препарат, обогащенный ^{82}X ” – при облучении нейтронами образовался селен-83.

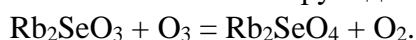
При растворении селена в азотной кислоте получается селенистая кислота (в отличие от серы). Да и зачем тогда нужно было проводить озонирование раствора?



После реакции с гидроксидом рубидия образовался селенит рубидия:

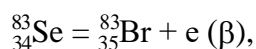


Продуктом реакции с озоном является селенат рубидия:



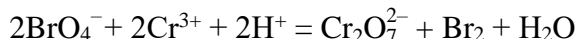
Таким образом, бета-распаду подвергается изотоп селена, входящий в состав иона SeO_4^{2-}

:



а ион SeO_4^{2-} превращается в ион BrO_4^- .

Бромат-ион обладает сильными окислительными свойствами.



(при больших концентрациях окислителя окисление идет до надхромовых кислот, содержащих в своей структуре пероксидные цепочки);

