

**Решения задач олимпиады «Высшая проба», 2021 г.,
9 класс, заключительный тур**

Задача №1

Для анализа состава минерала решили провести операции, описанные далее. При обжиге минерала **A** выделяется газ **B** и остается твердое вещество **C**. Твердый остаток **C** нагрели до 500°C на воздухе, при этом образовалось оранжевое вещество **D**, которое при добавлении в азотную кислоту образовало бесцветный раствор и темно-коричневый осадок **E**.

Вопросы:

1. Определите состав веществ **A-E**, если нам известно, что газ **B** обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия, а вещество **E**, наоборот, придает фиолетовую окраску сернокислому раствору сульфата марганца (II).
2. В старых картинах использовался пигмент **X**, который со временем чернел и превращался в вещество, аналогичное по составу минералу **A**. Художники-реставраторы для того, чтобы вернуть пигменту **X** его изначальный белый цвет, обрабатывают картины перекисью водорода. Запишите две реакции, соответствующие почернению пигмента и восстановлению его белого цвета.

Решение:

1. Достаточно много минералов является сульфидами, попробуем доказать, что наш минерал тоже из числа сульфидов. Поскольку газ **B** образовался в окислительной атмосфере при обжиге и при этом способен восстанавливать подкисленный перманганат, то скорее всего, это SO_2 , а значит, **A** – сульфид. Далее мы понимаем, что скорее всего, **C** и **D** – оксиды, и **E**, возможно, тоже, поскольку абсолютное большинство нитратов растворимо в воде. Тогда, поскольку **E** – оксид, окисляющий **Mn** до +7, то это PbO_2 , а значит, оранжевый оксид – Pb_3O_4 (свинцовый сурик), оксид **C** – PbO . Бесцветный раствор – раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Индекс	A	B	C	D	E
Вещество	PbS	SO_2	PbO	Pb_3O_4	PbO_2

2. Данный пункт служил также некой подсказкой для определения соединений свинца, поскольку несколько веков назад белые пигменты производились на основе основных карбонатов свинца, сейчас белые пигменты делают из диоксида титана.

Реакции

1) $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{S} = 2 \text{PbS} + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (засчитывается реакция с любым основным карбонатом)

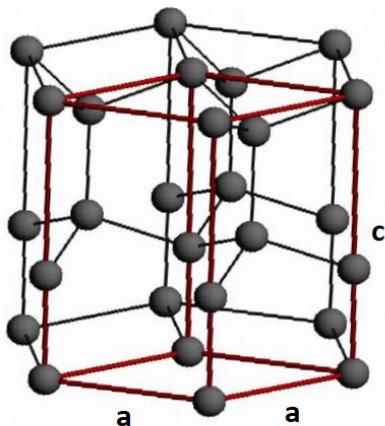
2. $\text{PbS} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Критерии оценивания:

Пункт	Балл
1. За каждое вещество A-E – 3 балла.	15
2. За реакцию с образованием пигмента белого цвета – 2 балла, за образование сульфида – 3 балла.	5
Сумма	20

Задача №2

Перед вами элементарная ячейка (выделена красным цветом) одной из аллотропных модификаций углерода – лонсдейлита. На этом рисунке серыми шарами обозначены атомы углерода. Используя данный рисунок, ответьте на несколько вопросов, приведенных ниже.



Вопросы:

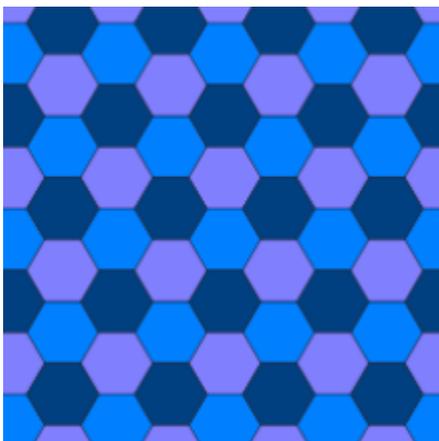
1. Элементарная ячейка – это минимальный объем кристалла, параллельными переносами которого по трем осям координат можно построить кристаллическую структуру. На рисунке видно, что элементарной ячейкой является красный параллелепипед, который можно сдвинуть по трем осям координат. Тогда можно ли представить в виде элементарной ячейки гексагональную призму, изображенную на рисунке (здесь мы не берем в расчет, что элементарная ячейка – минимальный объем кристалла)? Если можно, приведите пример (рисунок), если нельзя, докажите, почему.
2. Рассчитайте плотность лонсдейлита до 3 знака после запятой (в г/см³). Внимание: данный пункт без приведения расчетов не оценивается.

Дополнительная информация: $a = 2.52 \text{ \AA}$, $c = 4.18 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$

Площадь параллелограмма: $S = ab \sin \alpha$, объем призмы = Sh (S – площадь основания призмы, h – высота)

Решение:

1. Да, замещение гексагонами возможно, на плоскости будет это выглядеть следующим образом:



В пространстве данные слои накладываются друг на друга

2. Сначала рассчитаем число атомов в элементарной ячейке. Видно, что в самой ячейке лежит 2 атома, есть 8 атомов в вершинах и 4 атома на ребрах. Тогда мы видим, что вклад каждого атома в ячейку неравноценен, значит, будем смотреть, какую часть атома высекает ячейка. Зная, что у нас правильный шестиугольник в основании, понимаем, что углы в основании параллелограмма – 60° и 120° , а значит, вклад атома при вершине в остром угле: $1/2 \cdot 1/6 = 1/12$, при тупом – $1/2 \cdot 1/3 = 1/6$, сумма вкладов всех атомов при вершинах – $(1/12 + 1/6) \cdot 4 = 1$. Вклад атома на ребре при тупом угле – $1/3$, при остром – $1/6$, в сумме $(1/3 + 1/6) \cdot 2 = 1$, значит всего атомов в ячейке $2 + 1 + 1 = 4$.

Рассчитаем объем:

$$V = Sh = a^2 \sin 60^\circ c = 2.52^2 \cdot 0.866 \cdot 4.18 = 22.988 \text{ \AA}^3$$

Плотность тогда равна:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4m(C)}{V} = \frac{4M(C)}{N_A V} = \frac{4 \cdot 12 \text{ г}}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 22.988 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3} = 3.469 \text{ г/см}^3$$

Критерии оценивания:

Пункт	Балл
1. Мотивированный ответ – 5 баллов.	5
2. Расчет количества атомов в ячейке (параллелепипеде или гексагональной призме) – 5 баллов Расчет объема ячейки – 5 баллов (при ошибке в порядке значения – 2 балла) Расчет плотности – 5 баллов (при ошибке в порядке значения – 2 балла)	15
Сумма	20

Задача №3

2.13 г средней соли **A** элемента **X** легко реагируют с 600 мл 0.05 моль/л раствора гидроксида натрия с образованием 0.78 г белого осадка **B**. Однако, если добавить ещё 200 мл NaOH с той же концентрацией, весь выпавший осадок растворится и образуется 1.18 г соединения **C**. Если же прокалить **B** при температуре 600°C образуется вещество **D**. Потеря массы при этом составит 34,62%.

1. Определите все вещества **A – D**, элемент **X**, и напишите уравнения всех описанных реакций. Все свои предположения подтвердите расчётом.

Известно, что вещество, образованное элементом **X**, используют в металлургии для получения металлов из их оксидов. Например, таким способом можно получать Cr из Cr_2O_3 , а в качестве побочного продукта образуется вещество **D**.

2. Как называют метод получения металлов с помощью **X**? Напишите уравнения реакции получения хрома из его оксида. Экзотермическим или эндотермическим является этот процесс?

Оказалось, что если вместо **A** взять непосредственно элемент **X** и подействовать щёлочью на него, то сразу же образуется **C**, а также выделяется лёгкий газ **E**, молярная масса которого меньше массы гелия.

3. Напишите уравнение реакции и определите газ **E**.

Решение:

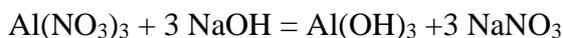
1. При реакции средней соли и гидроксида натрия, вероятнее всего, будет выпадать осадок гидроксида элемента **X**. $n(\text{NaOH}) = 0.05 \cdot 0.6 = 0.03$ моль. Соответственно, в зависимости от образующегося гидроксида $\text{X}(\text{OH})_m$ $n(\text{X}(\text{OH})_m) = 0.03 / m$. $M(\text{X}(\text{OH})_m) = 0.78 \cdot m / 0.03$.

m	1	2	3
$M(\text{X}(\text{OH})_m)$	26 г/моль	52 г/моль	78 г/моль
$M(\text{X})$	9 г/моль	18 г/моль	27 г/моль

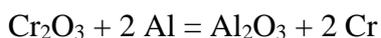
Конечно, молярная масса 9 г/моль соответствует бериллию, однако он не образует гидроксида BeOH . А вот при $m = 3$ получаем, что **X** – Al, а **B** – $\text{Al}(\text{OH})_3$. Рассчитать соль **A** теперь не составляет труда, зная, что $n(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0.03 / 3 = 0.01$ моль. $M(\text{A}) = 2.13 / 0.01 = 213$ г/моль, что соответствует $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Вторая порция гидроксида содержит $n(\text{NaOH}) = 0.05 \cdot 0.2 = 0.01$ моль. Значит гидроксид алюминия и натрия смешали в эквимольных количествах, в результате чего образуется гидроксокомплекс $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, что согласуется с расчётами. $M(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 1,18 / 0.01 = 118$ г/моль.

При прокаливании гидроксида улетает вода и образуется оксид Al_2O_3 . Исходя из потери массы, $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.78 \cdot (1 - 0,3462) = 0.51$ г. $n(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0.01$ моль. Учитывая стехиометрию реакции, получаем $n(\text{D}) = 0.005$ моль. $M(\text{D}) = 0.51 / 0.005 = 102$ г/моль, что и правда соответствует оксиду алюминия.

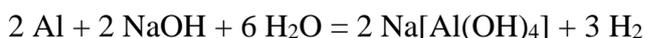


2. Метод получения металлов из их оксидов с помощью алюминия называется алюмотермией.



Конечно, реакция экзотермическая и сопровождается обильным выделением тепла.

3. Как известно, алюминий растворяется в щелочах с образованием гидроксокомплексов и выделением водорода. Собственно, водород - единственный газ, который легче гелия.



X - Al	B – $\text{Al}(\text{OH})_3$	D – Al_2O_3
A – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	C – $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	E – H_2

Критерии оценивания:

Пункт	Балл
1. По 1 баллу за каждое вещество A – D , X . Если вещество не подтверждено расчётом, то 0 баллов за него.	11

По 2 балла за каждое уравнение. Если уравнение не уравнено, но верно написано, то 1 балл.	
2. За название метода – 2 балла За уравнение реакции – 2 балла За выбор экзотермической реакции – 2 балла	6
3. За уравнение реакции – 2 балла За вещество E – 1 балл	3
Сумма	20

Задача №4

Наночастицы (от лат. *nanos* – карлик) в современном мире находят все больше и больше применения. В следующей задаче будут описаны некоторые методы получения наночастиц и их свойства.

Опыт №1

В стакан наливают 10 мл 0.5 М раствора хлорида железа (II) и 20 мл 0.5 М раствора хлорида железа (III). После этого в другой стакан объемом 0.5 л добавляют 170 мл нашатырного спирта и 30 мл изопропилового спирта. Далее ставят стакан с нашатырным спиртом на магнитную мешалку и при перемешивании приливают раствор солей железа, при этом постепенно выпадает черный осадок. После стакан ставят на магнит и аккуратно сливают половину жидкости, заменяя ее дистиллятом и перемешивают. Эту процедуру повторяют 2-3 раза, в конце сливая максимум жидкости. К полученной кашеце добавляют 1-2 мл олеиновой кислоты ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) и перемешивают при 80-90°C 20 минут, после чего извлекают магнит, добавляют керосин и удаляют водный слой. Верхний черный слой оставляют для дальнейшего применения.

1. Напишите: какое вещество мы получили в данном опыте; название минерала с таким же составом; какими свойствами обладает данное вещество.
2. Некий экспериментатор приготовил растворы хлорида железа, но после отвлекся на месяц для проведения другого эксперимента. Вернувшись через месяц, он провел процедуру синтеза наночастиц, но они не обладали нужными свойствами. Почему эксперимент не удался?
3. В некоторых статьях по получению данных наночастиц берут небольшой избыток раствора соли железа (II). Объясните, с чем это связано, и скажите, какую соль железа (II) стоит брать, чтобы проводить реакцию без избытка соли Fe(II).

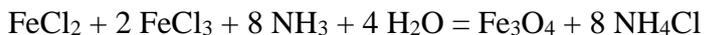
Опыт №2

Простое вещество желтого цвета растворили в смеси концентрированных азотной и соляной кислот. Полученное вещество выделяют и делают из него раствор с концентрацией 1 ммоль/л, после чего наливают 20 мл этого раствора в стакан. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, после чего нагревают и при перемешивании добавляют 3 мл 25 ммоль/л раствора цитрата натрия. Нагрев продолжают около 10 минут, пока не образуется рубиновая окраска вещества X. После раствор вещества X охлаждают. В зависимости от восстановителя и ионной силы среды могут образоваться пурпурный раствор вещества Y и синий раствор вещества Z.

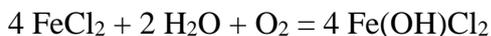
4. Определите, чем же являются вещества X-Z.

Решение:

1. При сливании Fe(II) и Fe(III) в соотношении 1:2 мы получаем наночастицы магнетита (Fe₃O₄), которые обладают магнитными свойствами



2. В данном случае железо (II) окислилось под действием кислорода воздуха, и в итоге получились два раствора, содержащих железо (III)



3. Поскольку Fe(II) частично окисляется при хранении, то его берут в небольшом избытке, чтобы обеспечить нужное количество Fe(II). Для того, чтобы железо (II) не окислялось, оно должно быть в виде устойчивой к окислению соли, на роль которой подходит соль Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O.

4. Желтое простое вещество, для растворения которого требуется смесь соляной и азотной кислот – золото, которое при растворении даст HAuCl₄. Поскольку золото более устойчиво в виде простого вещества, то оно может восстановиться из HAuCl₄ при действии большого числа восстановителей до чистого золота, а это означает, что все вещества X-Z – это золото. В данном случае цвет золота зависит от размера наночастиц, которые не обладают характерным желтым оттенком.

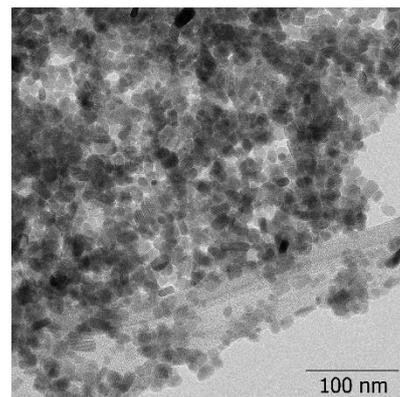
Источник: Щербаков, А.Б. Практикум по наноматериалам и нанотехнологиям/ А.Б. Щербаков, В.К. Иванов. – М.: Издательство Московского университета, 2019. – 368 с.

Критерии оценивания:

Пункт	Балл
1. Вещество – 1 балл, минерал – 1 балл, свойства – 1 балл.	3
2. Мотивированный ответ – 4 балла.	4
3. Объяснение использования избытка – 4 балла. Применение соли Мора – 3 балла.	7
4. Нахождение каждого из веществ X-Z – 2 балла.	6
Сумма	20

Задача №5

В настоящее время для технологического развития большой интерес представляют новые магнитные материалы, в частности магнитные жидкости. Получение стабильной жидкости, в которой диспергированы магнитные частицы, расширяет спектр применения магнитного материала, позволяя получать покрытия из частиц; также сами магнитные жидкости обладают рядом применений, которыми не обладает объёмный материал (биомедицинские, оптические и другие).



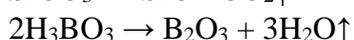
Одним из наиболее перспективных материалов, способным образовывать стабильные коллоидные растворы, является **X** (снимок с просвечивающего электронного микроскопа представлен выше). Обычно **X** получают при помощи стеклокерамического метода: смесь прекурсоров (SrCO_3 , Fe_2O_3 , H_3BO_3) в стехиометрических соотношениях, соответствующих составу стекла, смешивают, после чего подвергают высокотемпературному плавлению и быстрой закалке для получения стекла. Затем стекло отжигают для кристаллизации соответствующего вещества. Частицы **X** выделяют растворением боратной матрицы в растворе соляной кислоты. После последней отмывки частицы заливают дистиллированной водой, таким образом, получая коллоидный раствор.

Вопросы:

1. Рассчитайте состав стекла, если для его получения взяли 134.68 г SrCO_3 , 67.2 г Fe_2O_3 и 52.08 г H_3BO_3 .
2. Рассчитайте формулу **X**, если после отмывки частицы взвесили и оказалось, что образец потерял 61.05% от изначальной массы, а элементный анализ показал, что в продукте содержится 8.27% стронция и 63.158% железа по массе.
3. К чему может привести чрезмерная отмывка соляной кислотой вещества **X**?
4. Одним из способов изменения магнитных свойств вещества является замещение атомов, входящих в его состав. Обычно на замену идут атомы, имеющие схожий заряд, чтобы не сильно менять кристаллическую структуру. Например, при добавлении к стандартным прекурсорам NaHCO_3 и Al_2O_3 при помощи стеклокерамического синтеза с изменёнными условиями возможно получить вещество **Y**, которое представляет из себя **X**, но с замещением некоторых атомов железа на атомы алюминия. Рассчитайте состав **Y**, если известно, что массовая доля алюминия в данном соединении равна 1,523%.
5. Предположите, зачем нужна такая сложная методика с использованием боратного стекла. Почему нельзя просто сплавить прекурсоры без борной кислоты, измельчить полученный сплав и залить водой?

Решение:

1. Для начала необходимо записать уравнения реакций разложения прекурсоров при высокотемпературном плавлении. Разложению подвергается карбонат стронция и борная кислота:



В смеси остаются лишь оксиды стронция, железа и бора. Нам даны массы прекурсоров, взятые в стехиометрических соотношениях. Рассчитаем количество каждого оксида:

$$n(\text{SrO}) = n(\text{SrCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{134,68 \text{ г}}{148 \text{ г/моль}} = 0,91 \text{ моль}$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m}{M} = \frac{67,2 \text{ г}}{160 \text{ г/моль}} = 0,42 \text{ моль}$$

$$n(\text{B}_2\text{O}_3) = \frac{n(\text{H}_3\text{BO}_3)}{2} = \frac{m}{2M} = \frac{52,08}{2 \cdot 62 \text{ г/моль}} = 0,42 \text{ моль}$$

$$n(\text{SrO}) : n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{B}_2\text{O}_3) = 0,91 : 0,42 : 0,42 = 13 : 6 : 6$$

Значит, состав стекла можно записать, как $13\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$

2. $M(\text{стекло}) = 2732 \text{ г/моль}$

$$\text{Тогда } M(\text{X}) = M(\text{стекло}) \cdot (1 - 0,6105) = 2732 \text{ г/моль} \cdot 0,3895 \cong 1064 \text{ г/моль}$$

$$\text{Значит, } m(\text{Sr}) = M(\text{X}) \cdot \omega(\text{Sr}) = 1064 \text{ г/моль} \cdot 0,0827 = 88 \text{ г/моль} = \text{Sr}$$

$$\text{а } m(\text{Fe}) = M(\text{X}) \cdot \omega(\text{Fe}) = 1064 \text{ г/моль} \cdot 0,63158 = 672 \text{ г/моль} = 12\text{Fe.}$$

Предположительно оставшиеся атомы – это атомы кислорода

$$m(\text{O}) = M(\text{X}) - m(\text{Sr}) - m(\text{Fe}) = 1064 \text{ г/моль} - 88 \text{ г/моль} - 672 \text{ г/моль} = 304 \text{ г/моль} = 19\text{O}$$

Таким образом, **X** – $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, гексаферрит стронция ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$).

3. Если мы переусердствуем с отмывкой гексаферрита соляной кислотой, может раствориться наше целевое вещество:



4. Запишем формулу **Y**, как $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, тогда

$$\omega(\text{Al}) = \frac{x \cdot M(\text{Al})}{M(\text{Sr}) + (12 - x) \cdot M(\text{Fe}) + x \cdot M(\text{Al}) + 19 \cdot M(\text{O})} =$$

$$= \frac{x \cdot 27 \text{ г/моль}}{88 \text{ г/моль} + (12 - x) \cdot 56 \text{ г/моль} + x \cdot 27 \text{ г/моль} + 19 \cdot 16 \text{ г/моль}} = 0,01523$$

Решая данное уравнение, получаем, что $x \cong 0,6$.

Значит **Y** – $\text{SrFe}_{11,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_{19}$.

5. Данная сложная методика необходима для получения изолированных частиц высокого структурного качества. При использовании иных способов синтеза частицы мы не можем так тонко контролировать условия получения частиц. Также в других методиках чаще всего частицы слипаются в крупные агрегаты и не сохраняют коллоидную стабильность.

Критерии оценивания:

Пункт	Балл
1. Расчет состава - 4 балла	4
2. Формула – 4 балла	4
3. Обоснованный ответ – 4 балла	4
4. Формула Y – 4 балла	4
5. Мотивированный ответ – 4 балла	4
Сумма	20