

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ 1 И 2 КУРСОВ

19 мая 2025 г.

В 2025 году отмечается 80-летие годовщины Победы в Великой Отечественной войне 1941–1945 годов. В Великой Отечественной войне свою работу в лабораториях учёные рассматривали как боевое задание фронта. С самого начала войны требовались взрывчатые вещества, высокооктановые бензины, каучук, легирующие материалы для изготовления броневой стали и лёгкие сплавы для авиационной техники, лекарственные препараты для госпиталей. Благодаря созданию лекарственных препаратов, например, сульфаниламидов, обладающих противомикробными свойствами, были спасены жизни сотням тысяч раненых. Однако некоторые химические реактивы использовались противником в качестве химического оружия. Руководство Красной армии уделяло большое внимание мероприятиям ПХЗ (противохимической защиты) войск, первоочередными из которых становятся химическая разведка и оповещение войск о химической опасности.

Задача №1

Магний широко использовался во время Великой Отечественной войны. Он входил в состав осветительных ракет, зажигательных бомб, но основным потребителем этого металла была военная авиация. Магния требовалось много, поэтому его добывали даже из морской воды. Морскую воду смешивали в баках с известковым молоком, осаждая гидроксид магния, затем осадок растворяли в соляной кислоте и полученный хлорид магния подвергали электролизу в расплаве. Осаждение гидроксида магния можно было проводить и гидроксидом натрия.

Сравните растворимость свежесосажденного основания $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_s^0 = 6 \cdot 10^{-10}$) при 25°C в воде и в:
а) 0,1 М растворе NaOH с учетом ионной силы раствора; б) 0,1 М растворе NaOH с учетом ионной силы раствора и образования гидроксокомплекса MgOH^+ ($\beta_1 = 3,6 \cdot 10^2$).

15 баллов

Задача №2

Принято считать, что химическое оружие широко использовалось во время Первой мировой войны, но практически не применялось во время Великой Отечественной войны. Однако 24 января 1942 года из Швейцарии поступило сообщение, что немцы изготавливают отравляющие вещества: фосген, иприт, люитзит, зарин, зоман и другие, среди которых больше всего было получено фосгена. Он использовался в лагерях смерти в газовых камерах, при изготовлении химснарядов и химмин.

1) При длительном хранении сжиженного фосгена в стальных баллонах, химминах или снарядах происходило образование светло-жёлтой жидкости, представляющей собой нейтральный комплекс металла. Определите состав данного комплекса, зная, что он в газовой фазе тяжелее фосгена в 1,98 раза. Рассмотрите строение данного комплекса по методу валентных связей, укажите его геометрию. Дайте обоснование значению координационного числа в комплексе.

2) Определите, какое количество фосгена (моль) будет подвергаться фотохимическому окислению кислородом при облучении в течение 5 часов светом с длиной волны возбуждения 254 нм и мощностью 100 Вт, если квантовый выход процесса составляет 1,8. Напишите уравнение реакции фотохимического окисления фосгена.

15 баллов

Задача №3

Фенол ещё с XIX века известен как первый широко применяемый антисептик. Во время Великой Отечественной войны его редко использовали в антисептических целях, т.к. к этому времени были изобретены другие антисептические препараты. А вот инъекции фенола использовались нацистской Германией в качестве средства индивидуальной казни во время Второй мировой войны.

Раствор, содержащий 5,96 г фенола в 230 мл бензола замерзает при температуре $3,8^\circ\text{C}$.

1) Вычислите криоскопическую константу, а также мольную энтальпию плавления бензола, если известно, что чистый бензол замерзает при температуре $5,4^\circ\text{C}$, а его плотность составляет $0,8786 \text{ г/см}^3$.

2) Известно, что данный раствор фенола в бензоле изотоничен водному раствору хлорида бария с массовой долей растворённого вещества 2,43% при одинаковой температуре. Вычислите кажущуюся степень диссоциации раствора хлорида бария. Плотности растворов принять равными плотностям растворителей, а диссоциацией фенола – пренебречь.

15 баллов

Задача №4

В промышленности двуокись марганца MnO_2 получают электрохимическим окислением ионов Mn^{2+} в ванне (электролизере) с нерастворимыми анодами и сернокислым электролитом.

В электролизер периодического действия для получения MnO_2 , нагрузкой 1000 А, залито $1,5 \text{ м}^3$ раствора, содержащего MnSO_4 и H_2SO_4 в концентрациях 300 г/л и 180 г/л, соответственно. Цикл работы ванны продолжается до достижения концентрации MnSO_4 50 г/л. Средний выход по току для MnO_2 равен 80%. Остальные 20% тока расходуется на реакцию $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$.

Напишите суммарную реакцию основного электрохимического процесса в ванне (2 балла).

Рассчитайте: а) продолжительность рабочего цикла ванны (5 баллов); б) массу MnO_2 , получаемого за этот период (4 балла); в) концентрацию H_2SO_4 в отработанном электролите. Принять, что уменьшение объема раствора при электролизе равно объему воды, принявшей участие в электрохимическом процессе. (4 балла).

15 баллов

Задача №5

Для получения синильной кислоты пропускают над платиновым катализатором при 1000°C газовую смесь следующего состава (об. %): 18,18 CH_4 , 13,63 NH_3 и 68,18 воздух. 1) Считая, что воздух содержит 20% (по объёму) кислорода, определите максимально возможные степени превращения (%) метана, аммиака и кислорода воздуха. 2) Вычислите реальные степени превращения компонентов такой же газовой смеси для случая, когда конечная газовая смесь содержит 7 % (по объёму) синильной кислоты, а образовавшаяся вода находится в парообразном состоянии.

20 баллов

Задача №6

Первое правило Полинга гласит: *Вокруг каждого катиона образуется координационный полиэдр анионов. Кратчайшее расстояние катион–анион определяется суммой ионных радиусов, а координационное число (к.ч.) катиона – отношением радиусов.* При этом у стабильных структур отношение радиусов r_+/r_- не меньше критического значения, определяемого геометрией полиэдра (рис. 1).

Фторид кальция (минерал флюорит) кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (рис. 2). Его плотность при обычных условиях 3.18 г/см^3 .

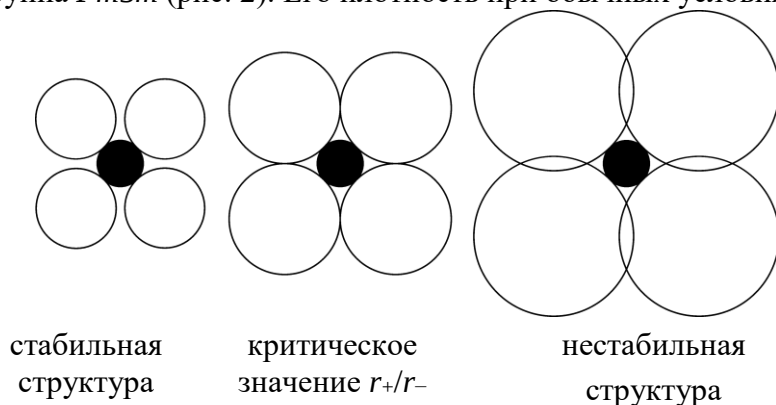


Рис. 1. Иллюстрация правила Полинга на примере октаэдрического окружения катиона. Изображены расположенные в одной плоскости центральный катион и четыре аниона.

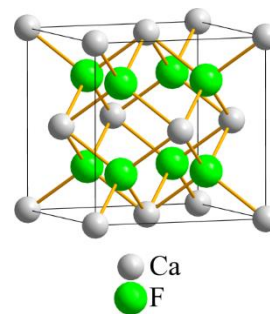


Рис. 2. Элементарная ячейка флюорита.

Определите к.ч. ионов в структуре флюорита и кратчайшее межъядерное расстояние $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$ (в ангстремах). Используя значения кристаллических ионных радиусов по Шеннану: $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.14 \text{ \AA}$ и $r(\text{F}^-) = 1.19 \text{ \AA}$, установите, соответствует ли структура флюорита первому правилу Полинга. Будет ли структурный тип флюорита характерным для безводного хлорида кальция ($r(\text{Cl}^-) = 1.67 \text{ \AA}$) и для фторида магния ($r(\text{Mg}^{2+}) = 0.86 \text{ \AA}$)?

20 баллов