

ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ ПО ХИМИИ.

ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

8 класс

Задача 1. «Элемент Э» (25 баллов).

В 1669 году немецкий алхимик Хенниг Бранд при поисках философского камня случайно открыл новый химический элемент Э.

Навеску простого вещества, образованного элементом Э, массой 1.0 г сожгли в закрытой системе в избытке жёлто-зелёного газа, после охлаждения до комнатной температуры в системе образовались желтоватые кристаллы К. Полученные кристаллы поместили в сосуд объёмом 1 литр и запаяли его под вакуумом. При 20 °С в сосуде установилось давление 0.012 мм рт. ст., при этом плотность газа по воздуху составляет 7.181. Сосуд нагрели до 350 °С, кристаллы исчезли, а плотность газа по воздуху составила 3.5905.

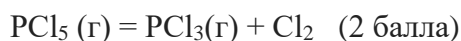
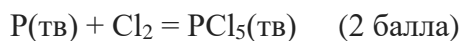
Вопросы:

- 1) Определите элемент Э, приведите его название и укажите, почему он так называется.
- 2) Напишите уравнения протекающих реакций.
- 3) Определите качественный состав газовой смеси и общее давление в сосуде при температуре 350 °С.
- 4) Напишите реакции простого вещества элемента Э при кипячении в концентрированной азотной и концентрированной серной кислоте.
- 5) Что произойдёт, если всыпать кристаллы К в стакан с дистиллированной водой?

Решение.

- 1) Поскольку плотность насыщенного пара по воздуху при 20 °С 7.181, то молекулярная масса газа $7.181 \cdot 29 = 208.25$ г/моль. (1 балл). Жёлто-зеленый газ – хлор (1 балл). В избытке хлора получается высший галогенид (1 балл), для 5 атомов хлора атомная масса элемента Э $= 208.25 - 5 \cdot 35.45 = 31$ – это фосфор (3 балла). Название фосфор – «несущий свет» происходит от того, что белый фосфор светится в темноте за счёт медленного окисления кислородом воздуха (2 балла).

- 2) Уравнения реакций:



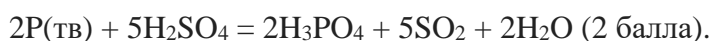
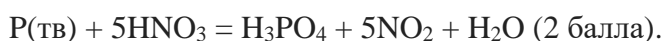
- 3) При 350 °С молекулярная масса газа $3.5905 \cdot 29 = 104.125$ г/моль (1 балл). Уменьшение молекулярной массы связано с диссоциацией пентахлорида фосфора на трихлорид и хлор (1 балл).

Таким образом, качественный состав пара при 350 °С PCl_3 и Cl_2 (1 балл).

Количество пентахлорида фосфора равно количеству взятого фосфора $1/31 = 0.03226$ моль. (1 балл). Общее количество газа при 350 °С вдвое больше и составляет: 0.06452 моль (1 балл), а общее давление в сосуде

$$PV = nRT; P = 0.06452 \cdot 0.082 \cdot (273.15 + 350) = 3.3 \text{ атм. (2 балла).}$$

- 4) Реакции фосфора с концентрированными азотной и серной кислотой:



- 5) Пентахлорид фосфора в избытке воды полностью гидролизуется:



Задача № 2. «Извести» (25 баллов)

Как известно, термин известь входит в название целого ряда химических веществ. Четыре из этих веществ являются индивидуальными соединениями. С образцами таких известей были проделаны следующие опыты:

А) Навески извести 1 и извести 2 поместили не перемешивая в горизонтально расположенную медную трубку. Через трубку пропустили избыток нагретого до 200 °С фтороводорода. Газ на выходе собрали в контейнер и определили его относительную плотность по неону. Она оказалась ровно в 2 раза больше, чем плотность фтороводорода по аргону. Опыт повторили, взяв теперь навески извести 3 и извести 4. Результаты эксперимента оказались идентичны предыдущему.

Б) Во второй серии эксперимента опыт проводили с такими же навесками тех же веществ, однако пропускали через трубку не фтороводород, а углекислый газ, нагретый до 200 °С. В первом случае относительная плотность газа по азоту осталась неизменной, а во втором уменьшилась.

1. О каких известях идет речь в задаче? Приведите тривиальные названия и химические формулы этих веществ. Предложите хотя бы одну известь, состоящую из нескольких веществ.

2. Определите состав смесей известь 1 – известь 2 и известь 3 – известь 4. В каких массовых соотношениях были взяты эти вещества?

Решение:

1. К индивидуальным веществам относятся:

Известь – CaCO_3 ,

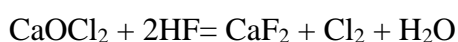
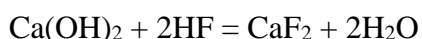
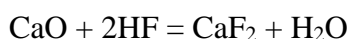
Негашеная известь – CaO

Гашеная известь – Ca(OH)_2

Хлорная (белильная) известь – CaOCl_2

Смесью веществ является натронная (натровая) известь – смесь Ca(OH)_2 и NaOH

2. При пропускании хлороводорода будут протекать реакции:

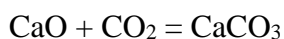
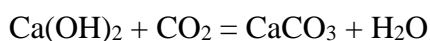


Поскольку средняя молярная масса смеси газов на выходе равна молярной массе фтороводорода, возможны две комбинации веществ:

А) $\text{CaO} + \text{CaCO}_3$ и $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaOCl}_2$

Б) $\text{CaO} + \text{CaOCl}_2$ и $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$

При пропускании углекислого газа идут следующие процессы:



Очевидно, что неизменной относительная плотность газа на выходе будет в случае смеси CaO и CaCO_3 . Тогда вторая смесь - Ca(OH)_2 и CaOCl_2 .

Поскольку в первом эксперименте плотность газа не менялась, средняя молярная масса смеси продуктов взаимодействия оксида и карбоната кальция с хлороводородом должна быть равна 20 г/моль. Пусть в реакцию вступило x моль оксида кальция и y моль карбоната кальция. Тогда:

$$(18x + 18y + 44y)/(2x + 2y) = 20$$

Отсюда $x/y = 11$. Умножив количество каждого из веществ на его молярную массу, получаем массовое соотношение: $m(\text{CaO})/m(\text{CaCO}_3) = 6,16$

Для второй смеси веществ получаем:

$$(36x + 18y + 71y)/(2x + 2y) = 20$$

Отсюда $x/y = 12,5$. Умножив количество каждого из веществ на его молярную массу, получаем массовое соотношение: $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)/m(\text{CaOCl}_2) = 7,3$.

Оценивание:

1. Знание «известей» - 10 баллов (по 2 балла за каждую «известь»)
2. Выбор составов двух смесей – 7 баллов
3. Расчет массовых долей – по 4 балла = 8 баллов (если определено только мольное соотношение, по 2 балла за каждое = 4 балла)

Итого: 25 баллов

Задача № 3. «Жизненно-важный кальций» (25 баллов)

Одним из жизненно важных элементов является кальций, контроль за содержанием которого в плазме крови является актуальной задачей медицинской диагностики. Среди разработанных методик определения концентрации кальция в плазме крови пациента одной из наиболее надежных является фотометрия пламени. В этом методе образец крови пациента вносят в пламя аналитической горелки, определяют интегральную интенсивность аналитического сигнала (она пропорциональна содержанию аналита) и анализируют ее изменение при введении добавки стандарта.

У двух пациентов взяли по две одинаковые пробы крови объемом по 0,25 мл. После этого к каждой пробе добавили по 9,75 мл воды. К одной из проб крови каждого пациента прибавили по 10,0 мкл раствора CaCl_2 с концентрацией 0,05 моль/л. После компьютерного интегрирования (определения площади) полученных сигналов площади пиков составили: у первого пациента - $32,1 \cdot 10^6$ и $58,6 \cdot 10^6$ усл. ед. соответственно, у второго пациента – $38,5 \cdot 10^6$ и $65,4 \cdot 10^6$ усл. ед. соответственно.

Рассчитайте содержание кальция в плазме крови пациентов (в ммоль/л) и определите, не страдает ли кто-либо из них гиперкальциемией (референсные значения содержания кальция – 2,10 – 2.55 ммоль/л).

Решение.

По условию задачи интенсивность аналитического сигнала пропорциональна содержанию аналита. Тогда для пробы кров первого пациента выполняется соотношение:

$$(n(\text{исх.}) + n(\text{добавл.}))/ n(\text{исх.}) = 58,6/32,1 = 1,826, \text{ где } n - \text{ количество вещества кальция}$$

$$n(\text{добавл.}) = 0,05 \cdot 10 \cdot 10^{-6} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$$

$$n(\text{исх.}) = 6,05 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$$

$$C = 6,05 \cdot 10^{-4} / 0,25 = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 2,42 \text{ ммоль/л}$$

Полученная величина лежит в пределах референсных значений.

Для второго пациента

$$(n(\text{исх.}) + n(\text{добавл.})) / n(\text{исх.}) = 65,4 / 38,5 = 1,700, \text{ где } n - \text{ количество вещества кальция}$$

$$n(\text{добавл.}) = 0,05 \cdot 10 \cdot 10^{-6} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$$

$$n(\text{исх.}) = 7,14 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$$

$$C = 7,14 \cdot 10^{-4} / 0,25 = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 2,86 \text{ ммоль/л}$$

Полученная величина превышает референсные значения.

Предложения по оцениванию:

1. Расчет концентрации кальция – по 10 баллов

2. Вывод о состоянии здоровья – 5 баллов

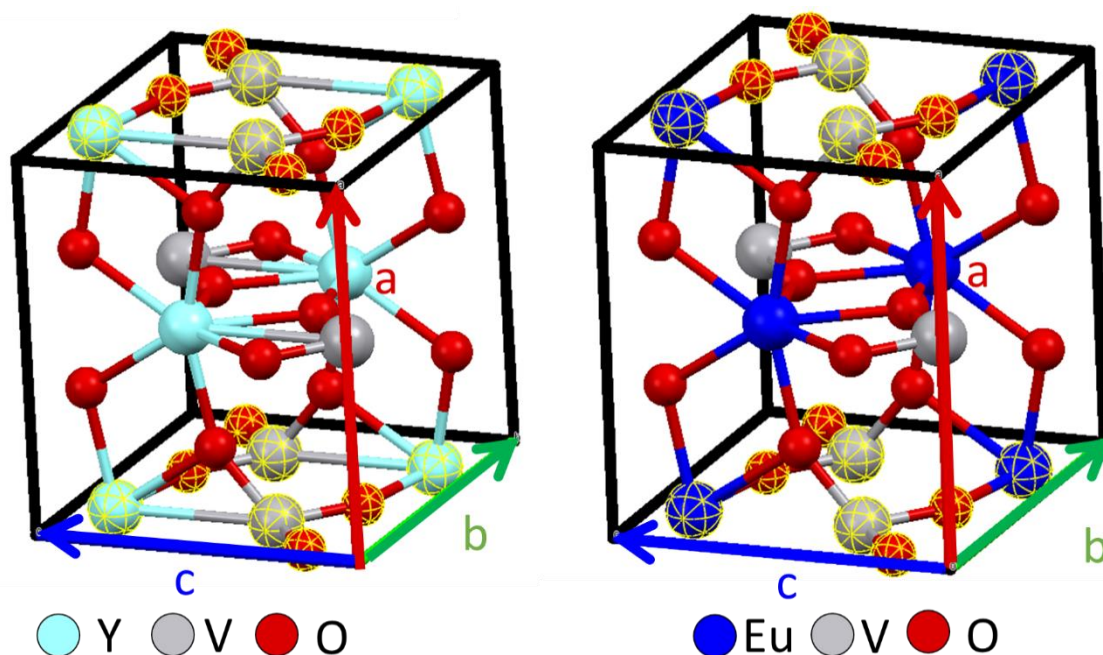
Итого 25 баллов

Задача 4. «Ванадаты редкоземельных элементов» (25 баллов)

Из-за схожести ионных радиусов редкоземельных элементов (РЗЭ), многие соединения редкоземельных ионов, к которым относятся иттрий, скандий, лантан и лантаноиды, способны образовывать твёрдые растворы замещения, в которых один вид ионов в кристаллической решётке частично замещён на другие. Несмотря на относительную схожесть химических свойств, различные ионы проявляют уникальные физические свойства, например, люминесценцию и высокие значения магнитной восприимчивости. Поэтому, вводя в состав материалов различные РЗЭ, можно получать функциональные (в том числе наноразмерные) материалы для применения в медицине (люминесцентные метки и МРТ контрастные вещества) и технике (светящиеся покрытия, защитные знаки денег и документов, плазменные и OLED экраны). Так, например, наночастицы ванадат иттрия с добавкой ионов европия могут применяться как люминесцентные термометры в живой клетке, так как форма спектра люминесценции таких частиц зависит от температуры.

Ванадаты иттрия и европия имеют тетрагональную кристаллическую решётку, элементарные ячейки которых представлены ниже. Элементарная ячейка определяется тремя базовыми векторами (параметры элементарной ячейки a , b и c); два из трёх базовых векторов имеют одинаковую длину, а третий отличается от них. Все три вектора перпендикулярны друг другу. Значения параметров элементарной ячейки для ванадата

иттрия составляют - $a=b= 0.7126$ нм, $c= 0.6295$ нм, а для ванадата европия - $a=b= 0.7237$ нм, $c= 0.6368$ нм. Атомы, помеченные жёлтым, лежат на гранях гексаэдра.



- 1) Определите формулы ванадатов иттрия и европия исходя из их структуры и число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку. Укажите степени окисления всех элементов. Определите координационные числа ионов иттрия и европия, учитывая, что ванадий не образует химическую связь с иттрием и европием.
- 2) Определите плотность ванадатов иттрия и европия в г/см^3 .
- 3) Ванадаты иттрия и европия способны образовывать твёрдые растворы замещения. То есть, ионы европия способны неограниченно замещать ионы иттрия в кристаллической решётке. Для твёрдых растворов замещения выполняется закон Вегарда, одним из следствий из которого является линейная зависимость объёма элементарной ячейки от атомной доли элемента. Рассчитайте объём элементарной ячейки и плотность ванадата иттрия в г/см^3 , в котором 16 процентов ионов иттрия заменено на ионы европия.

Решение:

- 1) В элементарной ячейке ванадата иттрия находятся $2+4(\text{на гранях})\cdot 0.5 = 4$ атома иттрия, $2+4(\text{на гранях})\cdot 0.5 = 4$ атома ванадия и $10+8(\text{на гранях})\cdot 0.5 = 16$ атомов кислорода.

Итого, брутто формула $\text{Y}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$ Формула ванадата иттрия YVO_4 . В элементарной ячейке находятся четыре формульных единицы ванадата иттрия.

Аналогично для ванадата европия EuVO_4 . В элементарной ячейке находятся четыре формульных единицы ванадата европия.

Степени окисления: $\text{Y}^{+3}\text{V}^{+5}\text{O}^{-2}_4$ $\text{Eu}^{+3}\text{V}^{+5}\text{O}^{-2}_4$.

Координационное число иттрия и европия определяется числом связей с кислородом. Таким образом, координационные числа иттрия и европия составляют 7.

- 2) Рассчитаем объёмы элементарной ячейки ванадатов иттрия и европия. Объём элементарной ячейки равен произведению параметров элементарной ячейки a , b и c , т.к. фигура, образованная данными векторами, является прямоугольной тетрагональной призмой.

$$V_{\text{эя}}(\text{YVO}_4) = a \cdot b \cdot c = 0.7126 \text{ нм} \cdot 0.7126 \text{ нм} \cdot 0.6295 \text{ нм} = 0.3196 \text{ нм}^3 = 3.196 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

$$V_{\text{эя}}(\text{EuVO}_4) = a \cdot b \cdot c = 0.7237 \text{ нм} \cdot 0.7126 \text{ нм} \cdot 0.6368 \text{ нм} = 0.3335 \text{ нм}^3 = 3.335 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

Рассчитаем массу одной элементарной ячейки

$$m_{\text{эя}}(\text{YVO}_4) = 4 \cdot M(\text{YVO}_4) / N_A = 4 \cdot 204 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1.355 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

$$m_{\text{эя}}(\text{EuVO}_4) = 4 \cdot M(\text{EuVO}_4) / N_A = 4 \cdot 267 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1.773 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

Рассчитаем плотность:

$$\rho(\text{YVO}_4) = m_{\text{эя}}(\text{YVO}_4) / V_{\text{эя}}(\text{YVO}_4) = 1.355 \cdot 10^{-21} \text{ г} / 3.196 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = \underline{4.240 \text{ г/см}^3}$$

$$\rho(\text{EuVO}_4) = m_{\text{эя}}(\text{EuVO}_4) / V_{\text{эя}}(\text{EuVO}_4) = 1.773 \cdot 10^{-21} \text{ г} / 3.335 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = \underline{5.316 \text{ г/см}^3}$$

- 3) Так как в твёрдых растворах замещения объём элементарной ячейки линейно зависит от атомной доли элемента, то объём элементарной ячейки соединения $\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4$ можно посчитать как:

$$V_{\text{эя}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = 0.84 \cdot V_{\text{эя}}(\text{YVO}_4) + 0.16 \cdot V_{\text{эя}}(\text{EuVO}_4) = 0.84 \cdot 0.3196 \text{ нм}^3 + 0.16 \cdot 0.3335 \text{ нм}^3 = 0.3218 \text{ нм}^3 = 3.218 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

$$m_{\text{эя}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = 4 \cdot (0.84 \cdot M(\text{YVO}_4) + 0.16 \cdot M(\text{EuVO}_4)) / N_A = 4 \cdot (0.84 \cdot 204 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} + 0.16 \cdot 267 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}) / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1.422 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

$$\rho(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = m_{\text{эя}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) / V_{\text{эя}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = 1.422 \cdot 10^{-21} \text{ г} / 3.218 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = \underline{4.419 \text{ г/см}^3}$$

Критерии оценивания:

- 1) Правильно определены формулы ванадатов иттрия и европия – 2*1 балл = 2 балла
Правильно рассчитано число формульных единиц в элементарных ячейках – 2*1 балл = 2 балла
Правильно определены степени окисления 2*1 балла = 2 балла

Правильно определены координационные числа иттрия и европия $2 \cdot 1$ балл = 2 балла

- 2) Правильно рассчитаны объёмы элементарной ячейки ванадатов иттрия и европия $2 \cdot 3$ балла = 6 баллов

Правильно рассчитаны плотности ванадатов иттрия и европия $2 \cdot 2$ балла = 4 балла

- 3) Правильно рассчитан объём элементарной твёрдого раствора 4 балла

Правильно рассчитана плотность твёрдого раствора 3 балла

Итого 25 баллов