

ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ ПО ХИМИИ.

ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

9 класс

Задача 1. «Элемент Э» (25 баллов).

В шестнадцатом веке алхимик Василий Валентин в своём трактате описал способы получения, соединения и реакции элемента 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 образовалась бесцветная жидкость Ж. Полученную жидкость поместили в сосуд объёмом 1 литр и запаляли его под вакуумом. Сосуд нагрели до 90 °С, при этом жидкость исчезла, в сосуде установилось давление 0.1 атм, а плотность газа по воздуху составила 10.31. При нагреве до 250 °С плотность газа по воздуху составила 5.155.

Вопросы:

- 1) Определите элемент Э, приведите его современное название и укажите, как он назывался в трактате Василия Валентина.
- 2) Напишите уравнения протекающих реакций.
- 3) Определите качественный состав газовой смеси и парциальные давления газов в сосуде при температуре 250 °С.
- 4) Напишите реакции простого вещества элемента Э с концентрированной азотной и концентрированной серной кислотой.
- 5) Что произойдёт, если вылить жидкость Ж в стакан с дистиллированной водой?

Решение.

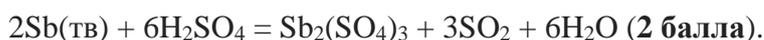
- 1) Поскольку плотность газа по воздуху при 90 °С 10.31, то молекулярная масса газа $10.31 \cdot 29 = 299$ г/моль. (1 балл). Жёлто-зелёный газ – хлор (1 балл). В избытке хлора получается высший галогенид (1 балл), для 5 атомов хлора атомная масса элемента Э $= 299 - 5 \cdot 35.45 = 121.75$ – это сурьма (3 балла), в трактате элемент назывался антимоний (1 балл).
- 2) Уравнения реакций:
$$\text{Sb(тв)} + \text{Cl}_2 = \text{SbCl}_5(\text{ж}) \quad (2 \text{ балла})$$
$$\text{SbCl}_5(\text{г}) = \text{SbCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2 \quad (2 \text{ балла})$$
- 3) При 250 °С молекулярная масса газа $5.155 \cdot 29 = 149.5$ г/моль (1 балл). Уменьшение молекулярной массы связано с диссоциацией пентахлорида на трихлорид и хлор (1 балл).
Таким образом, качественный состав пара SbCl_3 и Cl_2 (1 балл).

Количество пентахлорида сурьмы равно количеству взятой сурьмы $1/121.75 = 0.00821$ моль. (1 балл). Общее количество газа при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ вдвое больше и составляет: 0.01642 моль (1 балл), а давление

$$PV = nRT; P = 0.01642 \cdot 0.082 \cdot (273.15 + 250) = 0.7 \text{ атм. (1 балл).}$$

Тогда парциальные давления SbCl_3 и Cl_2 составляют 0.35 атм (2 балла).

4) Реакции сурьмы с концентрированной азотной и серной кислотой:



5) Пентахлорид сурьмы в избытке воды 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 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 ,

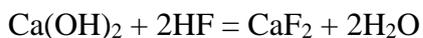
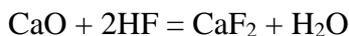
Негашеная известь – CaO

Гашеная известь – Ca(OH)_2

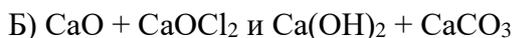
Хлорная (белильная) известь – CaOCl_2

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

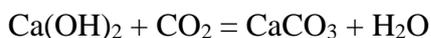
2. При пропускании хлороводорода будут протекать реакции:



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



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: $m(\text{Ca(OH)}_2)/m(\text{CaOCl}_2) = 7,3$.

Предложения по оцениванию:

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. «Минералы» (25 баллов)

Вещества А и В встречаются в природе как в виде достаточно распространенных самостоятельных минералов, так и в виде твердых растворов замещения. С образцом такого твердого раствора был проделан ряд однотипных опытов: его растирали в ступке в порошок, помещали в кварцевую ампулу, прокачивали в токе того или иного газа и определяли относительное уменьшение массы навески. Результаты эксперимента представлены ниже в таблице.

Газ	N ₂	N ₂	H ₂	HCl	HCl + Cl ₂
Температура, °C	150	500	500	500	500
Δm/m*100%	0	51.3	52.2	-12.7	-5.7

1. Определите состав образца.
2. Приведите названия минералов, образуемых веществами А и В.

Решение. Отсутствие потери массы при нагревании в токе азота до 150 градусов позволяет говорить о том, что вещества А и В не являются кристаллогидратами. Потеря массы при нагревании до 500 градусов позволяет предположить, что данные вещества относятся к карбонатам. Тогда потеря массы при данной температуре обусловлена разложением карбоната до оксида. При этом речь идет о карбонате двухвалентного металла – карбонаты одновалентных металлов при нагревании до 500 градусов не разлагаются, а карбонаты трехвалентных металлов в природе отсутствуют. Только один из оксидов восстанавливается в токе водорода – второй оксид, по-видимому, относится к оксидам металлов 2 группы (магний или кальций – карбонаты стронция и бария встречаются гораздо реже). При нагревании в токе хлороводорода образуется дихлорид, а в присутствии хлора один из металлов превращается в летучий три- или тетрахлорид.

Тогда можно составить следующие уравнения:

$$[n_1(M_1+16) + n_2(M_2+16)] / [(n_1(M_1 + 60) + n_2(M_2 + 60))] = 0.487$$

$$[n_1(M_1+ 16) + n_2M_2] / [(n_1(M_1 + 60) + n_2(M_2 + 60))] = 0.478$$

$$[n_1(M_1+ 71) + n_2(M_2 + 71)] / [(n_1(M_1 + 60) + n_2(M_2 + 60))] = 112.7$$

$$n_1(M_1+ 71) / [(n_1(M_1 + 60) + n_2(M_2 + 60))] = 105.7$$

Рассматривая в качестве первого металла магний и кальций, получаем, что система имеет решение при $M1 = 24$ г/моль, $M2 = 56$ г/моль, $n1/n2 = 20$.

Таким образом, искомый образец – твердый раствор карбоната железа в карбонате магния, с содержанием карбоната железа 4.76 мольн. %. Минералы А и В – магнезит (карбонат магния) и сидерит (карбонат железа).

Предложения по оцениванию:

1. «Отбрасывание» кристаллогидрата – 2 балла.
2. Выход на карбонат – 3 балла
3. Выход на двухвалентный металл – 3 балла
4. Обсуждение летучего высшего хлорида – 2 балла
5. Определение металлов – 6 баллов (по 3 балла за металл)
6. Определение состава образца – 5 баллов
7. Название минералов – по 2 балла = 4 балла

Итого 25 баллов

Задача 4. 25 баллов.

Условие задачи:

В закрытых колбах приготовили 5 растворов веществ А, В и С с различными концентрациями $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ (см. таблицу). Спустя 1 час выдерживания при постоянной температуре анализ растворов показал, что концентрации исходных веществ А, В и С несколько уменьшились, а также появились новые неизвестные вещества X, Y и Z:

Начальные концентрации, ммоль/л

	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4	Раствор №5
$[A]_0$	10	20	20	20	5
$[B]_0$	10	10	20	20	20
$[C]_0$	10	10	10	20	8

Концентрации спустя 1 час, ммоль/л

[A]	9.2	18.4	18	18	?
[B]	9.7	9.5	19	18.4	?
[C]	9.8	9.8	9.6	18.4	?
[X]	0.6	1.2	1.2	1.2	?

[Y]	0.2	0.4	0.8	0.8	?
[Z]	0.2	0.2	0.4	1.6	?

На основе имеющихся данных, предположите, какие реакции происходят в системе. Запишите их стехиометрические уравнения, сохраняя буквенные обозначения веществ. Предскажите, чему будут равны концентрации А, В, С, Х, Y и Z спустя 1 час в растворе №5. Для справки:

- Скорость простой гомогенной химической реакции определяется как число элементарных актов реакции, происходящих в единице объёма системы за единицу времени, и может быть измерена в единицах $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}]$.
- За счёт протекания реакции концентрация каждого её участника за единицу времени изменяется на величину, равную скорости реакции, помноженной на стехиометрический коэффициент данного участника, взятый со знаком – или +, в зависимости от того, расходуется ли это вещество (реагент) или накапливается (продукт).
- Согласно закону действия масс, скорость простой реакции в разбавленном растворе пропорциональна произведению концентраций её реагентов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Решение:

Очевидно, что вещества Х, Y и Z образуются за счёт реакций между А, В и С. Необходимо понять, сколько таких реакций происходит одновременно.

Из данных таблицы видно, что степени превращения веществ А, В и С невелики. Так как, согласно ЗДМ, скорость каждой реакции зависит от концентраций реагентов, можно считать, что за 1 час эти скорости мало меняются и могут быть выражены через начальные концентрации реагентов. Скорости образования веществ Х, Y и Z, по существу, равны приведённым в таблице концентрациям, т.к. они выросли с нуля до этих значений за 1 час (т.е. за единицу времени).

Рассмотрим вещество Х. Видно, что на скорость его образования влияет только концентрация А: при её удвоении (сравнение растворов 1 – 2) Х образуется тоже в 2 раза больше. Увеличение концентраций В и С (сравнение растворов 2 – 3 и 3 – 4) не влияет на скорость его образования. Следовательно, Х образуется только из А. Т.к. скорость реакции пропорциональна концентрации А (первый порядок), стехиометрический коэффициент при А должен быть равен 1.

Таким образом, реакция 1: $A \rightarrow X$.

При $[A]_0 = 10$ ммоль/л её скорость равна $0.6 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Если бы реакция 1 была единственным путём превращения А, то его расход должен быть равен количеству образовавшегося Х. Однако мы видим, что в действительность он больше:

Для раствора №1 $[A]_0 - [A] = 0.8$ ммоль/л (а должно быть 0.6)

Для раствора №2 $[A]_0 - [A] = 1.6$ ммоль/л (а должно быть 1.2)

Следовательно, А дополнительно расходуется на образование других веществ.

Рассмотрим вещество Y. Видно, что скорость его образования удваивается как при удвоении $[A]_0$ (сравнение растворов 1 – 2), так и при удвоении $[B]_0$ (сравнение растворов 2 – 3), а от концентрации С – не зависит (сравнение растворов 3 – 4). Следовательно, Y должно образовываться из А и В, причём пропорциональность скорости концентрациям обоих реагентов (первый порядок по каждому) говорит о том, что стехиометрические коэффициенты при А и В должны быть равны единице. Стехиометрический коэффициент при Y тоже равен 1, т.к. в первом растворе из 0.8 ммоль/л А 0.6 пошло на образование Х, а 0.2 – на образование 0.2 ммоль/л Y (соотношение 1:1).

Следовательно, реакция 2: $A + B \rightarrow Y$.

При $[A]_0 = [B]_0 = 10$ ммоль/л её скорость равна $0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Из данных таблицы мы видим, что для каждого раствора уменьшение концентрации А равно сумме концентраций образовавшихся Х и Y. Это подтверждает правильность сделанных выводов и говорит о том, что А расходуется только на образование Х и Y. В то же время, расход В больше, чем накопление Y – значит, данный реагент расходуется и на образование Z.

Рассмотрим вещество Z. Скорость его образования не зависит от концентрации А (сравнение растворов 1 – 2), удваивается при удвоении $[B]_0$ (сравнение растворов 2 – 3), а при удвоении $[C]_0$ возрастает в 4 раза. Следовательно, стехиометрический коэффициент при В должен быть 1 (первый порядок), а при С – 2 (второй порядок). Найдём коэффициент при Z. В первом растворе 0.3 ммоль/л В было израсходовано на образование 0.2 ммоль/л Y и 0.2 ммоль/л Z. Поскольку коэффициент при Y равен 1, 0.2 ммоль/л Z должно было образоваться из 0.1 ммоль/л В, т.е. коэффициент при Z равен 2. Это подтверждается также тем фактом, что количество Z равно расходу С во всех растворах.

Следовательно, реакция 3: $B + 2C \rightarrow 2Z$.

При $[B]_0 = [C]_0 = 10$ ммоль/л её скорость равна $0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Предскажем теперь состав раствора №5.

Скорость первой реакции (образования Х) зависит только от концентрации А, при этом прямо ей пропорциональна. По сравнению с первым экспериментом $[A]_0$ уменьшилась в 2 раза – следовательно, вдвое уменьшится и количество образовавшегося Х: $[X] = 0.3$ ммоль/л.

Скорость второй реакции (образования Y) прямо пропорциональна концентрациям A и B. По сравнению с первым раствором $[A]_0$ уменьшилась в 2 раза, а $[B]_0$ – увеличилась в 2 раза. Следовательно, скорость реакции не поменяется: $[Y] = 0.2$ ммоль/л.

Скорость третьей реакции (образования Z) прямо пропорциональна концентрации B и концентрации C в квадрате. Составим отношение скоростей для раствора №5 и раствора №1: $v_5/v_1 = (20 \cdot 8^2)/(10 \cdot 10^2) = 1280/1000 = 1.28$. Во столько раз скорость реакции 3 в пятом растворе будет больше, чем в первом. Следовательно, концентрация Z будет равна $[Z] = 0.2 \cdot 1.28 = 0.256$ ммоль/л

Принимая во внимание стехиометрию реакций, найдём недостающие концентрации A, B и C:

$$[A] = 5 - 0.3 - 0.2 = 4.5 \text{ ммоль/л}$$

$$[B] = 20 - 0.2 - 0.256/2 = 19.672 \text{ ммоль/л}$$

$$[C] = 8 - 0.256 = 7.744 \text{ ммоль/л}$$

Ответы и разбалловка:

Реакции		
Реакция 1	$A \rightarrow X$	4 балла
Реакция 2	$A + B \rightarrow Y$	4 балла
Реакция 3	$B + 2C \rightarrow 2Z$	5 балла
Состав раствора №5		
[A]	4.5 ммоль/л	2 балл
[B]	19.672 ммоль/л	2 балла
[C]	7.744 ммоль/л	2 балла
[X]	0.3 ммоль/л	2 балла
[Y]	0.2 ммоль/л	2 балла
[Z]	0.256 ммоль/л	2 балла

Сумма: 25 баллов