

**ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ ПО ХИМИИ.
ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА**

Заключительный этап

Все задачи заключительного этапа оценивались в 20 баллов.

8 класс

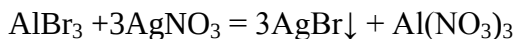
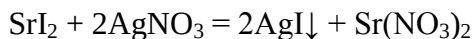
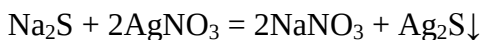
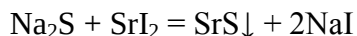
1. «Четыре раствора»

Студенту химического факультета Кириллу срочно требовалось провести качественный анализ для получения зачета по аналитической химии.

Кириллу выдали набор чистых пробирок и набор из четырех растворов, содержащих следующие вещества: сульфид натрия, иодид стронция, бромид алюминия и нитрат серебра. Каждый раствор находился в отдельной пробирке. Кирилл попытался отличить раствор сульфида по запаху, но вследствие недавно перенесенного Covid-19, потерял обоняние. Какое минимальное количество реакций, не используя никаких дополнительных реагентов, потребуется Кириллу для того, чтобы определить в какой пробирке раствор какого вещества находится? Запишите уравнения проведенных реакций.

Ответ: 2 сливания

Решение. Если рассмотреть все возможные пары взаимодействий, каждое оказывается уникальным с точки зрения визуального эффекта. Можно записать уравнения этих реакций и составить таблицу парных взаимодействий:



	Na_2S	SrI_2	AlBr_3	AgNO_3
Na_2S		Белый осадок	Газ + белый осадок	черный осадок
SrI_2	Белый осадок		Нет эффекта	Желтый осадок
AlBr_3	Газ + белый осадок	Нет эффекта		Светло-жёлтый осадок

AgNO_3	черный осадок	Желтый осадок	Светло-жёлтый осадок	
-----------------	---------------	---------------	----------------------	--

По условию задачи, на запах отличить раствор сульфида натрия невозможно, поэтому нужно ориентироваться только на визуальные эффекты.

Первое сливание двух произвольных растворов позволяет однозначно определить какие два вещества в этих растворах находятся (при этом по-прежнему неизвестно, какое вещество в каком растворе). Ниже рассмотрен **один** из возможных вариантов.

Предположим, что при сливании раствора №1 и раствора №2 образуется черный осадок. Значит, в этих растворах содержатся нитрат серебра и сульфид натрия.

Теперь возьмем раствор №1 и добавим к нему раствор №3.

А) Если в растворе №1 был нитрат серебра (а значит, в растворе №2 – сульфид натрия), а в результате образовался желтый осадок, значит в растворе №3 – иодид стронция, а в оставшемся растворе №4 – бромид алюминия. Таким образом, двух сливаний оказалось достаточно, чтобы определить все растворы.

Б) Если при добавлении к раствору №1 (где по-прежнему был нитрат серебра) раствора №3 образуется светло-жёлтый осадок, значит раствор №3 содержит бромид алюминия, а в растворе №4 – иодид стронция. В этом случае также достаточно оказалось двух сливаний.

В) Если в растворе №1 был, наоборот, сульфид натрия (а в растворе №2 нитрат серебра), а при добавлении раствора №3 образовался белый осадок и выделился газ, то в растворе №3 находится бромид алюминия. В оставшемся растворе №4 – иодид стронция. В этом случае также достаточно оказалось двух сливаний.

Г) Если при добавлении к раствору №1 (где по-прежнему был сульфид натрия) раствора №3 образуется только белый осадок, то в растворе №3 содержится иодид стронция, а в оставшемся растворе №4 – бромид алюминия. И опять оказалось достаточно двух сливаний.

Необходимо рассмотреть еще 5 вариантов первых сливаний под каждую возможную пару. Первое сливание — два произвольных раствора. Второе сливание — один из использовавшихся для первого сливания растворов и один из неиспользовавшихся (еще 4 варианта А-Г). Таким образом можно доказать, что всегда вне зависимости от того, какие растворы мы сливаем, достаточно двух действий.

Критерии оценивания:

Написаны 5 уравнений реакций — по 1 баллу за каждую реакцию, итого $1 \cdot 5 = 5$ баллов

Определено минимальное количество сливаний — 3 балла

Рассмотрены 6 вариантов — по 2 балла за каждый вариант, $2 \cdot 6 = 12$ баллов

Всего 20 баллов

2. «Планета Амон

Ученые обнаружили планету Амон издалека похожую на Землю: на ней были материки, моря, имелась атмосфера и были облака, температура на поверхности была не ниже -50, но не выше +50 градусов Цельсия. Отправка автономного зонда на эту планету показала, что на данной планете моря и океаны заполнены не водой, а жидким аммиаком так как давление в 50 раз выше Земного. Напишите уравнения следующих химических реакций, которые могут протекать на этой планете.

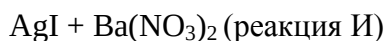
1) Так же, как и вода, жидкий аммиак проявляет свойства как кислоты, так и основания. Напишите уравнение диссоциации аммиака в жидком аммиаке. (реакция А)

2) По аналогии с гидролизом, химическая реакция взаимодействия вещества с жидким аммиаком называется аммонолиз. Напишите уравнения аммонолиза гидрида калия (Реакция Б) и хлорида бора (Реакция В). Напишите уравнение реакции металлического натрия с жидким аммиаком (реакция Г).

3) Нитрат аммония проявляет кислотные свойства в жидком аммиаке. Напишите уравнения химических реакций нитрата аммония с цинком (реакция Д) и амидом натрия (реакция Е)

4) Амид калия KNH_2 является основанием в жидком аммиаке. Напишите уравнение взаимодействия амида калия с ацетатом аммония (реакция Ж) и амидом цинка (реакция З) в жидком аммиаке.

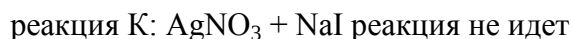
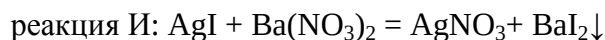
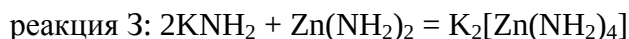
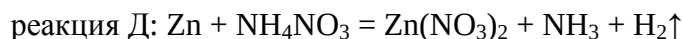
5) В океане Амона растворено множество электролитов. Исходя из таблицы растворимости веществ в жидком аммиаке, приведенной ниже, укажите при смешении растворов каких веществ в жидком аммиаке будет наблюдаться признаки протекания реакции. В случае протекания реакции закончите химические уравнения.



	NH_4^+	Na^+	K^+	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+
NH_2^-	Р	Н	М	Р	Н	Р

NO_3^-	P	P	P	P	P	P
Cl^-	P	M	M	H	M	P
I^-	P	P	P	M	M	P

Решение.



Критерии оценивания:

По 1,5 балла за правильное уравнение реакции 1,5 · 12 реакций = 18 баллов

По 1 баллу за указание, что реакция не идет (реакции К и Н) – 1 · 2 = 2 балла

Итого 20 баллов

3. «Силиконовая долина»

Получение высокочистого кремния является очень важной задачей современной промышленности, в частности это вещество используется в компьютерной технике. Для получения используют различные кислородсодержащие минералы. Так, из минерала А, в котором массовая доля кислорода составляет 47,34%, кремний можно выделить следующим способом.

Минерал А обрабатывается концентрированной азотной кислотой, в результате выпадает аморфный осадок В (реакция 1). Этот осадок прокаливают при 700 °С (реакция 2). Образующееся твердое вещество С сплавляют с магнием (реакция 3). Однако последний

процесс идет достаточно плохо. Если взять недостаток магния, то образующийся спек I содержит некоторое количество непрореагировавшего C. Если взять избыток магния, то в таком спеке II кроме кремния содержится еще вещество D (реакция 4).

Для выделения кремния из спека I его обрабатывают хлором при 400С, в результате образуется газ E (реакция 5), который далее восстанавливают магнием (реакция 6).

Для выделения кремния из спека II его обрабатывают соляной кислотой, в результате выделяется газ F (реакция 7), который вспыхивает на воздухе с образованием C (реакция 8), получающийся при этом кремний отфильтровывают.

Определите состав минерала A, если известно, что минерал окрашивает пламя в фиолетовый цвет, кроме кремния и кислорода в A есть катионы еще двух металлов, а мольная доля кремния в A составляет 25%. Ответ подтвердите расчетом. При расчете молярные массы атомов округляйте до целых чисел. Установите зашифрованные вещества B-F и напишите уравнения описанных реакций.

Решение

1. Сначала установим формулу минерала A. Поскольку он окрашивает пламя в фиолетовый цвет, в его состав входят катионы калия. Таким образом, состав минерала можно записать в следующем виде: $K_a M_b Si_c O_d$, где M – катион второго металла.

Зная массовую долю кислорода в минерале, можно выразить молярную массу минерала через молярную массу атомов кислорода и его количество:

$$\omega(O) = \frac{M(O) \cdot d}{M(\text{минерала})} = 0,4734$$

$$M(\text{минерала}) = \frac{16d}{0,4734} = 33,8d \text{ г/моль}$$

Молярная масса минерала обязательно должна быть целым числом (в состав минерала не входят атомы хлора). Это накладывает ограничения на индекс d (то есть количество атомов кислорода в минерале) – он должен быть таким, чтобы 33,8d было целым числом. Минимальное значение d – 5. Другие варианты d: 10, 15, 20 и т.д. Разберем минимальные значение.

а) Если d=5, то молярная масса минерала M=169 г/моль. В его состав точно входят 5 атомов кислорода (d=5), как минимум по одному атому калия и катиона второго металла (всего 5+1+1=7 атомов минимум). Поскольку мольная доля атомов кремния 25%, можем определить число атомов кремния, входящих в состав минерала. Мольная доля атомов определенного

элемента равна отношению числа атомов данного элемента к общему числу атомов в молекуле:

$$x(\text{Si}) = \frac{c}{a + b + c + 5} = 0,25, a + b + 5 = 7c = 2,33$$

Таким образом минимальное количество атомов кремния (с) должно быть, как минимум 2.

Можем найти молярную массу второго катиона металла

$$M(\text{металла}) = 169 - 5 \cdot 16 - 39 - 2 \cdot 28 = -6 \text{ г/моль}$$

Такого, разумеется, быть не может (на самом деле этот вывод можно было сделать и раньше, опираясь на количество атомов кремния, которое не получается целочисленным).

б) Рассмотрим вариант, когда $d=10$, тогда молярная масса минерала $M=338$ г/моль. В состав минерала входят 10 атомов кислорода, как минимум по одному катиону калия и второго металла (всего $10+2=12$ атомов). Найдем количество атомов кремния в минерале:

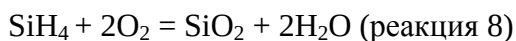
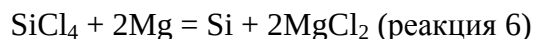
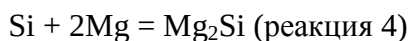
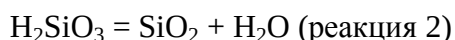
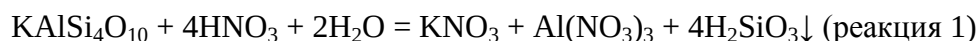
$$x(\text{Si}) = \frac{c}{a + b + c + 10} = 0,25, a + b + 10 = 12, d = 4$$

Можем найти молярную массу второго катиона металла

$$M(\text{металла}) = 338 - 10 \cdot 16 - 39 - 4 \cdot 28 = 27 \text{ г/моль}$$

Такой металл есть, это алюминий. Таким образом формула минерала **KAlSi₄O₁₀**. (Можно записать в виде **K₂O·Al₂O₃·8SiO₂**, **K₂SiO₃·Al₂O₃·7SiO₂** или любом другом, удовлетворяющем соотношению атомов)

2. Теперь можно записать уравнения реакций и определить формулы зашифрованных веществ:



Зашифрованные вещества:

A - KAlSi₄O₁₀

B - H₂SiO₃

C - SiO₂

D - Mg₂Si

E - SiCl₄

F - SiH₄

Критерии оценивания:

По 1,5 балла за каждое правильное уравнение реакции, $1,5 \cdot 8 = 12$ баллов

По 1 баллу за каждую правильную формулу веществ В-F, $1 \cdot 5 = 5$ баллов

2 балла за формулу минерала А

1 балл за расчет формулы минерала А

Итого 20 баллов

4. «Химический демон Максвелла»

В 1867 году британский физик Джеймс Клерк Максвелл придумал мысленный эксперимент. Главный персонаж этого эксперимента – демон Максвелла – мог в сосуде различать горячие и холодные молекулы газов и как привратник пропускать через дверь в одну сторону только холодные, а в другую только горячие молекулы. Таким образом, демон мог нарушать Второе начало термодинамики и заставлять тепло переходить от холодного тела к горячему.

Представьте себя на месте такого химического демона Максвелла и предложите пять физических и/или химических способов разделения газовой смеси азота и кислорода. Помните, что после предложенного метода разделения на выходе должны получиться чистые газы. При использовании химических методов обязательно напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение.

1. Фракционная перегонка сжиженного воздуха
2. Селективная сорбция азота на цеолитах (описано, например, здесь <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2011/02/2011-02-10.pdf>)
3. Мембранный способ разделения - за счет разности в проницаемости полимерной мембраны для кислорода и азота.
4. Пропускаем смесь азота и кислорода над легко окисляемым химическим соединением (здесь вариантов множество), кислород вступает с ним в реакцию и связывается. Азот собираем отдельно. Окисленное вещество восстанавливаем, например, в токе водорода, получаем воду, дальше электролизом добываем из нее кислород.
5. Можно сжигать что-нибудь (водород) - опять же получаем воду, электролизом добываем кислород.
6. Азот реагирует с некоторыми комплексными соединениями переходных металлов (с образованием $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$), на этом тоже можно построить способ разделения.

Возможны и другие методы разделения.

Критерии оценивания:

По 2 балла за каждый описанный физический метод разделения,

По 2 балла за объяснения метода разделения

По 2 балла за каждый химический метод разделения

По 2 балла за уравнения химических реакций в соответствующем методе

Итого 20 баллов

5. «Старый эквимольный сплав»

Юный химик Петя, копаясь в гараже отца, нашел цилиндр, на котором было написано «Эквимольный сплав, 2 металла». Петя очень заинтересовался, из чего же состоит этот сплав, и решил провести серию химических экспериментов. Для начала Петя зачистил поверхность цилиндра наждачной бумагой, затем отпилил кусок массой 6,05 г и разделил его на две части. Первую часть обработал 7%-ной соляной кислотой с плотностью $1,03 \text{ г/см}^3$, при этом выделилось 896 мл газа (н.у.). Вторую часть Петя сжег на воздухе (в одном из полученных при этом оксидов массовая доля одного из элементов составляет 27,59%). Для растворения образовавшейся после сжигания твердой смеси Пете потребовалось 55,7 мл такого же раствора соляной кислоты. Из полученных растворов Петя выделил образовавшиеся соли и выяснил, что масса солей, образовавшихся из первой порции сплава, оказалась в 1,64 раз больше, чем масса солей, образовавшихся из второй порции сплава. Помогите Пете установить качественный и количественный в % по массе состав исходного сплава.

Решение

Сначала определим формулу оксида, опираясь на массовые доли. В общем виде формулу оксида можно записать как M_xO_y . К сожалению, непонятно, какого из элементов в оксиде дана массовая доля, поэтому придется рассмотреть два варианта – дана массовая доля металла либо дана массовая доля кислорода. В первом случае решения нет. Следовательно, 27,59% - массовая доля кислорода, а все остальное это металл (72,41%). Возьмем 100 г оксида, тогда масса атомов кислорода в нем равна 27,95 г. Найдем количество атомов кислорода:

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{27,59}{16} = 1,724 \text{ моль}$$

Индексы в соединении соотносятся между собой как количества соответствующих элементов, поэтому можем составить уравнение:

$$x:y = n(\text{O}):n(\text{M}) = 1,724:\frac{72,41}{M}, \text{ или } \frac{x}{y} = \frac{1,724M}{72,41}$$

где M – молярная масса неизвестного металла, а 72,41 – его масса.

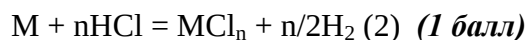
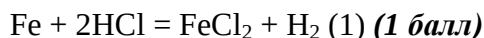
Выразим из этого уравнения молярную массу металла:

$$M = \frac{72,41x}{1,724y} = 42\frac{x}{y}$$

Теперь осталось только подобрать такие целочисленные индексы x и y, чтобы получилась молярная масса металла. Решение возможно только при x=3, y=4. M = 56 г/моль, это железо, а оксид Fe₃O₄. Таким образом, мы установили первый металл. **(4 балла)**

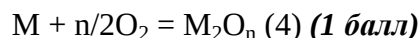
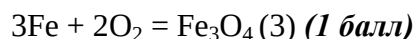
Теперь разберемся, какой второй металл входил в сплав. Запишем уравнения реакций с соляной кислотой и с кислородом.

Первая часть сплава:

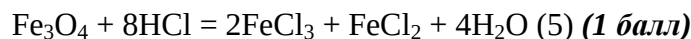


(M – второй металл, n – его степень окисления в соли)

Вторая часть сплава:



(при этом мы предполагаем, что степень окисления неизвестного металла такая же, как и в хлориде)



Найдем количество водорода, выделяющегося в реакциях 1 и 2:

$$n(\text{H}_2) = \frac{0,896}{22,4} = 0,04 \text{ моль (1 балл)}$$

Найдем количество соляной кислоты, требующуюся для реакций 5 и 6:

$$n(\text{HCl}) = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega}{M(\text{HCl})} = \frac{55,7 \cdot 1,03 \cdot 0,07}{36,5} = 0,11 \text{ моль (1 балл)}$$

Теперь приняв за x – количество металлов в первой порции сплава (так как сплав эквимоларный, то количества металлов одинаковы), а за y – количества металлов во второй порции сплава можно составить систему уравнений:

$56(x + y) + M(x + y) = 6,05$ – это масса исходной смеси металлов

$x + \frac{n}{2}x = 0,04$ – это количество выделяющегося водорода в 1 и 2 реакциях

$\frac{8}{3}y + 2ny = 0,11$ – это количество соляной кислоты, вступающей в реакции 5 и 6

$$\frac{m \text{ солей из первой порции сплава}}{m \text{ солей из второй порции сплава}} = 1,64 = \frac{127x + (M + 35,5n)x}{0,333 \cdot 127y + 0,667 \cdot 165,5y + (M + 35,5n)y}$$

Решая эту непростую систему, определяем второй металл – это цинк (**5 баллов**) ($M = 65 \text{ г/моль}$, $n = 2$), и общее количество металлов в исходной сплаве – по 0,05 моль. (**2 балла**)

Таким образом качественный состав сплава – железо и цинк, а количественный состав – 46,28% железа и 53,72% цинка. (**1 балл**)