ХимияВысшая Проба8 класс

Задача 1.

В Саксонии в XVII веке горняки часто добывали минерал красноватого цвета, внешне напоминающего медную руду. Однако, все попытки выплавить из него чистую медь оказывались неудачными, а в воздухе образовывались ядовитые соединения элемента **Э**. Металлурги были уверены, что их обманывает злой дух гор — гном Старый Ник. За это минерал получил насмешливо-ругательное название Kupfernickel, то есть «медь-обманщик» или «дьявольская медь».

Известно, что этот минерал - бинарное соединение **А**, содержащее в своем составе металл **М** (ω(**М**) = 44.0% и ξ(**М**)* = 50%). При обжиге **А** на воздухе (реакция 1) образуется два продукта, один из которых – бинарное газообразное (в условиях повышенных температур, при 25°С - твердое) соединение **Б** (ω(**Э**) = 75.8%). Второй продукт обжига – соединение **В**, используют для получения чистого металла **М**. Для этого **В** прокаливают с древесным углем при высоких температурах (реакция 2).

При взаимодействии металла **М** с серной кислотой образуется раствор соли **Г** зеленого цвета и выделяется газ **Д**, который в 14.5 раз легче воздуха (реакция 3). При добавлении к раствору соли **Г** щелочи выпадает осадок **Е** (реакция 4), который при нагревании разлагается на воду и порошок болотного цвета **В** (реакция 5).

*ξ(**М**) - атомная доля (**М**) в соединении **А**

1. Назовите вещества **Э**, **М**, **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, **Е** и напишите уравнения описанных выше реакций.

2. Как доказать чистоту полученного газа **Д** в лаборатории?

3. Металл **М** часто добавляют к золоту, чтобы получить смесь, называемую "белым золотом". Однако у некоторых людей этот металл вызывает аллергию при ношении украшений, поэтому в современной Европе его содержание в ювелирных изделиях строго ограничено. Как называется твердый раствор одного металла в другом? Почему для изготовления украшений редко используют чистые металлы (например, чистое золото)?

Решение:

1. Имеется минерал **А**, содержащий в своем составе элемент **Э** и металл **М**. Название минерала - Kupfernickel намекает на то, что металл **М** – это никель. Чтобы узнать элемент **Э**, найдем молярную массу минерала **А.** Предположим, что в состав входит молекулы **А** входит один атом никеля, тогда:

$$\mathbf{M}(\boldsymbol{A}) = \frac{M(Ni)}{0.44} \cdot = \frac{58.693\ \text{г/моль}}{0.44} = 133.393\ \text{г/моль}$$

$$\mathbf{M}(\boldsymbol{Э}) = 133.393\ \text{г/моль} - 58.693\ \text{г/моль} = 74.7\ \text{г/моль}$$

Под эти значения подходит мышьяк, это согласуется с образованием ядовитых соединениях в процессе обработки минерала.

Для дальнейшей проверки этого предположения рассмотрим реакцию обжига минерала **А**. Если в составе **А** содержится Ni и As, продуктами этой реакции будут оксид никеля (II) (соединение **В**) и оксид мышьяка (соединение **Б**). Поскольку у мышьяка возможные валентности – (III) и (V), возможно образование двух оксидов – As_2O_3 или As_2O_5. Чтобы выбрать, какой из оксидов образуется в реакции, воспользуемся данными из условия. Массовая доля мышьяка составляет 75.8% в оксиде состава As_2O_3:

$$\boldsymbol{\omega(As)} = \frac{M(As)}{M(As_2O_3)} \cdot = \frac{2*75\ \text{г/моль}}{2*75+3*16\ \text{г/моль}} * 100\% = 75.8\ \%$$

Следовательно, уравнение реакции 1 выглядит так:

$4NiAs + 5O_2 = 4NiO + 2As_2O_3$

Соответственно **Э** – As, **М** – Ni, **А** – NiAs, **Б** - As_2O_3, **В** – NiO.

Далее соединение **В** прокаливали с углем и получали чистый металл **М**:

$2NiO + C = 2Ni + CO_2$ или $NiO + C = Ni + CO$

Чистый металл **М** растворяли в серной кислоте с образованием сульфата никеля(II) (соли **Г**) и выделением газа **Д** - H_2:

$Ni + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2$

Чтобы проверить предположение о том, что в ходе реакции выделяется водород, достаточно разделить приблизительную молярную массу воздуха на молярную массу водорода:

$$\frac{M(\text{Воздуха})}{M(\text{H2})} \cdot = \frac{29}{2} = 14.5$$

На последнем этапе соль **Г** смешали с щелочью и наблюдали образование осадка **Е** - гидроксида никеля(II), который затем подвергли термическому разложению с образованием оксида никеля (II):

$NiSO_4 + 2NaOH = Ni(OH)_2 + Na_2SO_4$

$Ni(OH)_2 = NiO + H_2O$

Соответственно **Г** – $NiSO_4$, **Д** - H_2 , **Е** – $Ni(OH)_2$.

2. Проверка водорода на чистоту осуществляется путем аккуратного поджигания. Если газ загорается с еле слышным хлопком, он чистый. Если его возгорание сопровождается резким «лающим» звуком, значит газ содержит воздух и он опасен.
3. Твердый раствор одного металла в другом – сплав.
   Для изготовления украшений используют сплавы металлов, чтобы сделать ювелирное изделие более твердым, не меняющим форму от физических

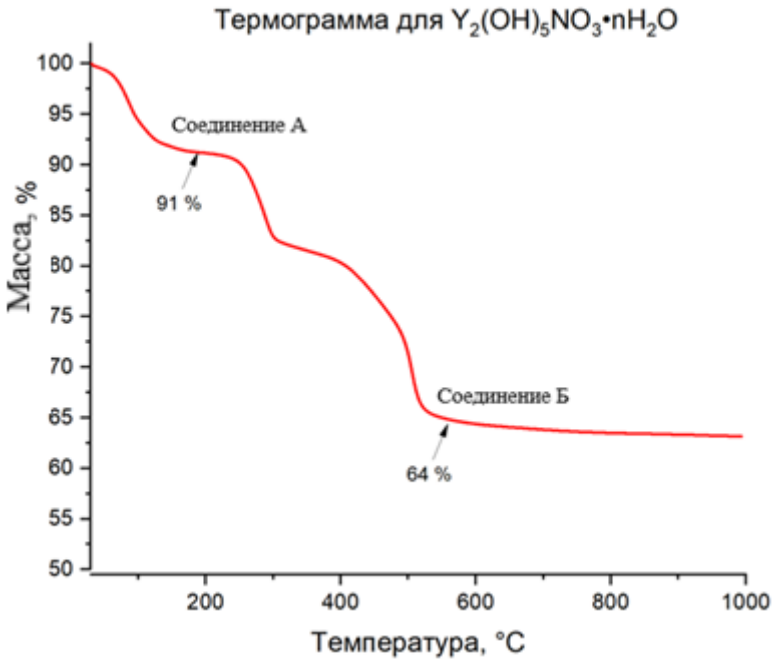
воздействий, не окисляющимся на воздухе и не тускнеющим с течением времени, а также, чтобы понизить температуру плавления исходного металла.

Вещества	8 баллов	В случае неверно определенной степени окисления никеля ставится половина баллов
Уравнения реакций	5 баллов	Все реакции оцениваются в 1 балл (в случае неверных коэффициентов половина баллов)
Доказательство чистоты газа **Д**	2 балла	Логичные рассуждения, не приводящие к правильному ответу, оценивались частично
Название твердого раствора металлов	1 балл	
Причина использования сплавов для изготовления украшений	2 балл	Логичные рассуждения, не приводящие к правильному ответу, оценивались частично
Всего	**18 баллов**	

Задача 2.

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (к РЗЭ относятся лантаноиды, скандий и иттрий) состоят из слоев гидроксида металла и расположенных между ними анионов (нитратов, хлоридов). Они могут иметь состав $RE_2(OH)_5A{\cdot}nH_2O$ (RE – редкоземельный элемент, A – анион). Это универсальные материалы, которые используются как люминесцентные сенсоры, катализаторы, а также контрастные агенты для МРТ. При этом количество кристаллизационной воды (nH_2O) может варьироваться от 1 до 3 молекул (число n не обязательно принимает целое значение) в зависимости от влажности, в которой получали данные вещества. Для того, чтобы определить количество кристаллизационной воды, обычно используют метод термогравиметрического анализа (ТГА) – зависимость остаточной массы вещества от температуры отжига. На рисунке представлена термограмма слоистого гидроксонитрата иттрия состава $Y_2(OH)_5NO_3{\cdot}nH_2O$:

ХимияВысшая Проба8 класс



1. Определите состав соединений **А** и **Б**, учитывая, что исходное вещество по химическим свойствам напоминает амфотерный гидроксид, а в соединении **Б** степень окисления иттрия - +3. Ответ подтвердите расчетами.

2. На какой стадии отжига должно происходить удаление кристаллизационной воды? Рассчитайте количество кристаллизационной воды в исходном кристаллогидрате с точностью до десятых

3. Предложите свой вариант термограммы для соединения $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Схематично изобразите график зависимости массы вещества от температуры отжига. Укажите на каждой ступени потери массы состав соединения, а также оставшийся процент от изначальной массы вещества.

Решение:

Имеется вещество состава $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$. Рассмотрим первую потерю массы вещества на графике. Масса вещества изменилась со 100% до 91%, следовательно, вещество потеряло 9% от всей массы. Исходя из этого можно сделать предположение, что эти 9% являются кристаллизационной водой. Составим пропорцию:

100%	$M(Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O)$
9%	$M(nH_2O)$

То есть:

100% 325 + 18n

9% 18n

Отсюда:

$$18n * 1 = (325 + 18n) * 0.09$$

Следовательно:

$$18n = 29.25 + 1.62n$$

$$16{,}39n = 29.25$$

$$n = 1.78 \approx \mathbf{1.8}$$

Далее рассмотрим вторую потерю массы вещества на графике. Масса вещества изменилась с 91% до 64%, следовательно, вещество потеряло 36% от всей массы. Составим пропорцию:

100% $M(Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O)$

36% $M(nH_2O)$

То есть:

100% 325 + 18n

36% 18n

Отсюда:

$$18n * 1 = (325 + 18n) * 0.36$$

Следовательно:

$$18n = 117 + 6.48n$$

$$11{,}52n = 117$$

$$n = 10.16$$

Из условия $1 < n < 3$, следовательно Б не является обезвоженным $Y_2(OH)_5NO_3$. Тогда формула исходного соединения до отжига - $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.8H_2O$. Тогда формула соединения **А** - $Y_2(OH)_5NO_3$.

Также известно, что исходное вещество по химическим свойствам напоминает амфотерный гидроксид. Отсюда следует, что при длительном термическом воздействии вещество будет разлагаться на оксид и воду. Исходя из этого можно сделать предположение, что вещество **Б** - Y_2O_3. Составим пропорцию:

100% $M(Y_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.8H_2O)$

64% M(**Б**)

То есть:

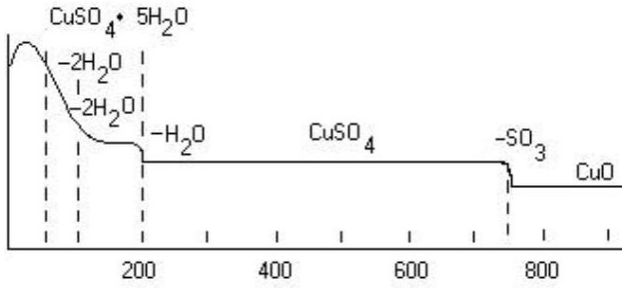
100%	357.4
64%	X

Отсюда:

$$X = 228.7 \approx M(Y_2O_3)$$

Следовательно, **Б** - Y_2O_3.

Эталонным ответом на п.3 в данном случае будет диаграмма, которая четко показывала потерю кристаллизационной воды, а затем образование CuO из $CuSO_4$:



Правильным ответом также будет являться диаграмма с меньшим количеством стадий потерь масс, например, только с образованием $CuSO_4$ и CuO.

Формулы соединений А и Б	7 баллов	
Расчет кристаллизационной воды	7 баллов	Логичные рассуждения, не приводящие к правильному ответу, оценивались частично
Схематичное изображение диаграммы	4 балл	Любая имеющая логику попытка, сопровождающаяся логичными объяснениями, оценивается в макс. балл.
Всего	**18 баллов**	

Задача 3.

Однажды химик Артём решил узнать, какая из солей **А**, **Б**, **В**, **Г** металла **М**, известного как символ луны в Вавилоне, наименее растворима в воде. Согласно таблице растворимости, данные соли относятся к нерастворимым или малорастворимым, однако численные значения их растворимости отсутствуют. Для достижения своей цели в справочнике Артём нашёл значения моляльностей m солей **А-Г** в их насыщенных водных растворах – параметру, равному числу молей растворенного вещества на 1 кг растворителя. m(**А**) = $1{,}3\cdot10^{-5}$ моль/кг; m(**Б**) = $1{,}3\cdot10^{-8}$ моль/кг; m(**В**) =0,025 моль/кг; m(**Г**) = $2{,}6\cdot10^{-17}$ моль/кг.

Известно, что соль **А** нерастворима в воде и является белым творожистым осадком (ω(**М**) = 75.3%), а также может быть получена из соли **Б** и простого газообразного желто-зеленого вещества **Д.** При этом наблюдается выпадение белого творожистого осадка **А**,

а также темно-фиолетового осадка простого вещества (реакция 1). Соль **В** (ω(**М**) = 69.2%) при нагревании разлагается до металла **М** с выделением сернистого газа и кислорода (реакция 2). Также образование чистого металла **М** и сернистого газа можно наблюдать при совместном нагревании солей **В** и **Г** до 300°С (реакция 3).

1. Определите формулы всех неизвестных веществ и напишите уравнения вышеупомянутых реакций.

2. Рассчитайте растворимость солей А-Г (в граммах на 100 граммов воды).

3. Опишите кратко физико-химический процесс растворения твёрдых солей в воде, как происходит этот процесс. Предположите, почему одни соли растворимы в воде, а другие нет?

Решение:

1. Металл **М**, обладающий сияющим белым блеском и напоминающий лунный свет – серебро. Также этот факт соотносится с большим количеством нерастворимых солей у серебра. Проверим эти предположения по массовой доле: желто-зелёный газ **Д** – Cl_2, следовательно соль **А** – хлорид.

   $\omega(Cl) = 24.7\% = \frac{35.5*n}{35.5*n+M(M)}$

   Отсюда M(**М) =** 108n, при n = 1, получаем, что металл – серебро, что соотносится с валентностью металла I. Соответственно **А** – AgCl. Темно-фиолетовый осадок простого вещества – иод, соль **Б** – AgI. Соль **В** – серосодержащая соль серебра, поскольку разлагается до сернистого газа, т.е. сульфат или сульфит. Под массовую долю подходит сульфат серебра – Ag_2SO_4. Соль **Г –** соль серебра, которая при взаимодействии с сульфатом серебра образует чистый металл и SO_2. Это реакция сопропорционирования, в которую может вступить только Ag_2S, с сульфитом серебра в качестве реагента невозможно подобрать коэффициенты.
   Уравнения реакций:
   $2AgI + Cl_2 = 2AgCl + I_2$
   $Ag_2SO_4 = 2Ag + SO_2 + O_2$
   $Ag_2SO4 + Ag_2S = 4Ag + 2SO_2$

2. Растворимость солей $S = \frac{m(\text{соли})*M(\text{соли})}{10}$, где m (соли) – моляльность насыщенного раствора, М – молярная масса соли, 10 – поправочный коэффициент, учитывающий, что растворимость считается на 100 г воды, а не на 1 кг.

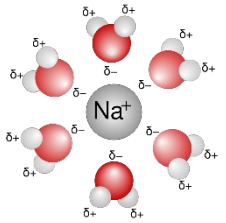
   $S(A) = \frac{1{,}3*10^{-5}*143.5}{10} = 1{,}9\cdot10^{-4}$ г / 100 г воды

   $S(A) = \frac{1{,}3*10^{-8}*235}{10} = 3{,}1\cdot10^{-7}$ г / 100 г воды

$$S(A) = \frac{0{,}025*312}{10} = 0{,}8 \text{ г / 100 г воды}$$

$$S(A) = \frac{2{,}6*10^{-17}*248}{10} = 6{,}5\cdot10^{-16} \text{ г / 100 г воды}$$

3. При растворении твердых солей в воде разрушается их кристаллическая решётка, т.е. разрываются ионные связи между катионами и анионами (например, Na^+ и Cl^-). При этом освободившиеся ионы окружаются молекулами воды, Отрицательный полюс диполя воды (кислород) притягивается к положительному иону натрия, а положительный полюс (водород) — к отрицательному иону хлора (см. картинку).



При разрушении кристаллической решётки энергия тратится, при гидратации (взаимодействии ионов с водой) – выделяется. Если энергия гидратации больше энергии кристаллической решётки, это выгодный процесс и соль растворима в воде.

Критерии оценивания

Вещества	6 баллов	
Уравнения реакций	5 баллов	По 2 балла за реакции 1-2, 1 балл за реакцию 3 (в случае неверных коэффициентов половина баллов)
Расчет растворимости солей	4 балла	
Процесс растворения	3 балла	По 1.5 балла за процесс и предположение о растворимости. Логичные рассуждения, не приводящие к правильному ответу, оценивались частично
Всего	**18 баллов**	

Задача 4.

Известно, что в химической реакции её условия являются определяющим фактором для достижения нужного результата превращения. Варьирование температуры реакции, растворителя, давления, соотношения реагентов, катализатора и.т.д. является рутинной процедурой в каждой лаборатории.

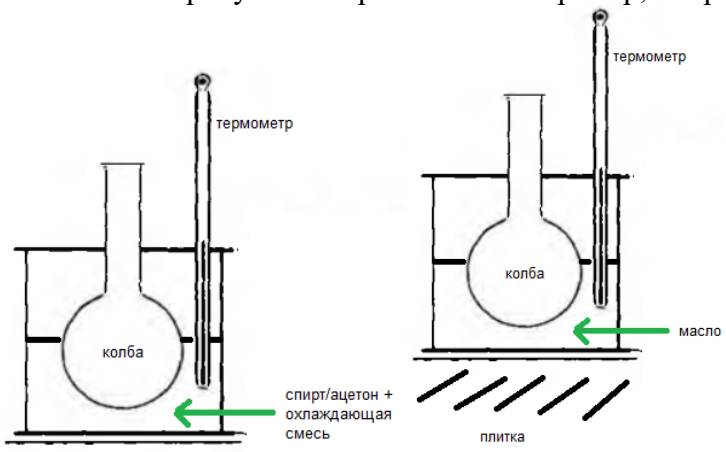
ХимияВысшая Проба8 класс

1. Температурный контроль. Придумайте практические способы поддержания постоянной температуры реакции в ходе эксперимента (химической реакции) при -78, 0 и 150 градусах Цельсия. Как достичь каждой из этих температур? Для каждого случая опишите метод и схематически изобразите лабораторную установку, подписав её основные элементы.

2. Приведите пример конкретной химической реакции, которая в разных условиях приводит к различным продуктам. Кратко объясните причину этого явления.

Решение:

1. Рассмотрим наиболее популярный случай – реакция идёт в колбе, которую надо охладить/нагреть снаружи. Температуры -78°C можно достичь, если взять жидкость, которая обеспечивает теплоперенос и замерзает ниже этой температуры (например, спирт, ацетон). Также необходим источник, который будет охлаждать эту жидкость (например, жидкий азот, сухой лёд). Температура возгонки CO_2 составляет около -78°C, что делает его наиболее подходящим. Для такого эксперимента потребуется колба (+ штатив, в котором она закреплена), внутри которой будет идти реакция, и «баня» - внешний источник охлаждения, в которой находится смесь спирта или ацетона и хладагента. Для температуры 0 °C вместо системы спирт/жидкий азот необходимо охлаждение смесью воды и льда (пока лёд тает, такая система позволяет удерживать температуру ровно 0°C). Чтобы нагреть содержимое колбы до 150°C, в бане должна находиться жидкость, температура кипения которой превышает 150 градусов, это может быть масло/глицерин. Также потребуется нагревательный прибор, например, плитка.



-78°C и 0°C 150°C

2. В случае реакции фосфора с избытком кислорода образуется высший оксид фосфора (V) – P_2O_5. При недостатке кислорода реакция приводит к образованию оксида фосфора (III) – P_2O_3.

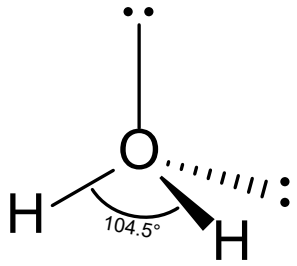
Критерии оценивания

Температурный контроль	12 баллов	По 4 балла за каждый случай (все логичные примеры также

		оценивались, у задачи не единственное решение). Название реакционного сосуда без объяснения/схемы – 1 балл
Пример реакции	2 балла	Оценивались все логичные примеры реакций
Всего	**14 баллов**	

Задача 5.

Геометрия большинства неорганических ковалентных соединений описывается теорией отталкивания электронных пар: молекула всегда будет принимать форму, при которой отталкивание внешних (неподелённых) электронных пар минимально. Например, молекула воды (с учётом двух неподелённых электронных пар на атоме кислорода) имеет уголковую форму, а её полная электронная геометрия - искажённая пирамида с углом ∠HOH = 104.5°.



1. Приведите пример линейной молекулы, состоящей из 3 атомов.

2. Почему валентный угол ∠HOH в молекуле воды значительно больше, чем угол ∠HSH молекуле сероводорода (92°)?

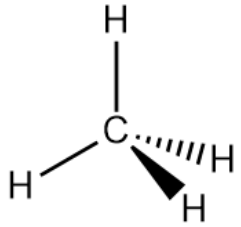
3. Предположите пространственное строение соединений CH_4, BCl_3 и BeF_2, используя теорию отталкивания электронных пар. Укажите название формы (фигуры), которую приобретает молекула.

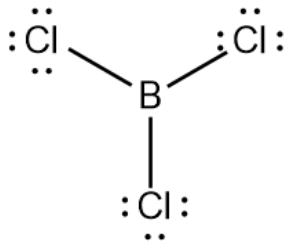
4. Какие недостатки у теории отталкивания электронных пар? К каким соединениям она неприменима и почему?

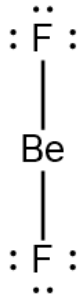
Решение:

1. BeF_2, CO_2 – примеры линейных молекул, в которых у центрального атома нет неподелённых пар электронов, чтобы искажать линейную геометрию.

2. У кислорода больше электроотрицательность и меньше радиус, он лучше удерживает неподелённые пары электронов (НЭП), следовательно, они меньше отталкиваются друг от друга и увеличивают угол ∠HOH.
3. У вышеприведённых молекул у центральных атомов отсутствуют НЭП на внешнем уровне, следовательно они приобретают форму, в которой атомы максимально удалены друг от друга. В CH_4 – это тетраэдр (правильная пирамида), BCl_3 – плоский треугольник, BeF_2 – линейная молекула:







4. Теория описывает только соединения с ковалентной связью и никак не затрагивает другие типы связей, которые не обладают направленностью (ионные, металлические). Также теория не учитывает размеры атомов и их стерические взаимодействия между собой.

Критерии оценивания

Пример линейной молекулы	3 балла	Оцениваются также и другие разумные и реалистичные варианты
Валентный угол	3.5 балла	Логичные рассуждения, не приводящие к правильному ответу, оценивались частично
Пространственное строение	6 баллов	По 2 балла за структуру. Неправильная форма с логичным рассуждением 1 балл.
Недостатки теории	3.5 балла	Логичные рассуждения, не приводящие к правильному ответу, оценивались частично
Всего	**16 баллов**	

Задача 6.

Юный исследователь Алексей проводил эксперимент с соляной кислотой и кусочком мела (основной компонент мела — карбонат кальция). Он налил в прозрачный герметичный пакет немного раствора соляной кислоты и бросил туда многократный избыток чистого мела (по массе). Затем Алексей быстро застегнул пакет. Пакет лежал на столе, а Алексей наблюдал за ним:

- Сразу же пакет начал раздуваться, началось бурное выделение газа.

- Через несколько минут видимое выделение пузырьков газа прекратилось. При этом герметично закрытый пакет, вместо того чтобы оставаться раздутым, начал медленно сдуваться.
- Если после этого начать нагревать пакет с его содержимым, выделение газа возобновится.

1. Рассчитайте количество вещества (моль) мела, которое нужно добавить к 50 мл 10%-ной соляной кислоты (плотность 1.05 г/мл), чтобы он оказался в десятикратном избытке по массе относительно соляной кислоты.

2. Почему вначале пошел активный процесс выделения газа? Что происходит после этого, почему пакет сдувается? Предложите химическую причину, напишите уравнение(я) реакции(й).

3. Что происходит при нагревании пакета? Напишите уравнение(я) соответствующей(их) реакции(й).

4. Почему для эксперимента важен избыток мела? Что изменилось бы, если бы мел был в недостатке или в строго стехиометрическом количестве?

5. Как бы изменится ход эксперимента, если вместо мела использовать питьевую соду ($NaHCO_3$)? Аргументируйте свой ответ.

Решение:

1. Масса соляной кислоты $m = 50мл * 1{,}05г/мл * 0.1 = 5{,}25$ г. Следовательно, m ($CaCO_3$) = 52,5 г. Отсюда n($CaCO_3$) = $\frac{52{,}5г}{100г/моль}$ = 0.525 моль.
2. На первом этапе идёт реакция обмена между карбонатом кальция и соляной кислотой с выделением углекислого газа:
   $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$
   Затем избыток мела поглощает CO_2 с образованием кислой соли, из-за этого пакет сдувается:
   $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$
3. При нагревании пакета гидрокарбонат кальция начинает обратно разлагаться с выделением CO_2:
   $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$
   Также вода при температуре выше 100°C переходит в газообразное состояние и способствует процессу.
4. При недостатке мела образовавшийся CO_2 не смог бы поглотиться с образованием кислой соли, и эксперимент остановился бы на первом этапе, герметичный пакет остался бы в раздутом состоянии.
5. $NaHCO_3$ – кислая соль, которая не сможет поглотить и прореагировать с CO_2, выделившимся на первой стадии. Аналогично п.4, пакет также останется раздутым.
   $NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$
   $NaHCO_3 + CO_2$ = нет реакции

ХимияВысшая Проба8 класс

Критерии оценивания

Количество вещества мела	3 балла	
Процесс выделения и поглощения CO_2	4 балла	По 2 балла за выделение и поглощение
Нагревание пакета	3 балла	Логичные рассуждения, не приводящие к правильному ответу, оценивались частично
Изменения при недостатке мела	3 балла	Логичные рассуждения, не приводящие к правильному ответу, оценивались частично
Изменения в случае питьевой соды	3 балла	Логичные рассуждения, не приводящие к правильному ответу, оценивались частично
Всего	**16 баллов**	