

Время выполнения заданий – 240 минут

Максимальное количество баллов – 100.

Напоминание: вычисления в расчетных задачах необходимо вести с точностью приведенных в условии значений

Демонстрационный вариант

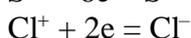
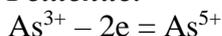
Задача 1

Минерал аурипигмент (сульфид мышьяка(III)) известен с 1 века до нашей эры, впервые описан римским ученым Плинием Старшим. Получил свое название (аурум – золото, пигмент – краситель) из-за своего золотисто-желтого перламутрового оттенка, напоминающего золото.

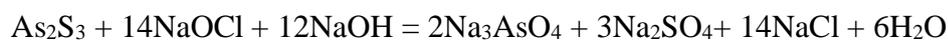
Для определения содержания мышьяка в природном аурипигменте взвесили 2,748 г этого минерала и окислили его смесью гипохлорита натрия и гидроксида натрия. Образовавшийся раствор подкислили разбавленной азотной кислотой и добавили избыток раствора нитрата серебра, получив при этом 20,09 г осадка.

- 1) Вычислите содержание сульфида мышьяка в процентах по массе в названном природном минерале. Почему полученное значение не будет точным?
- 2) Определите количество израсходованного гипохлорита натрия.

Решение:



В целом молекула As_2S_3 отдает 28e, и, поскольку каждый атом хлора из гипохлорита принимает по 2e, то необходимые 28e будут приняты 14 молекулами NaOCl:



Из уравнения реакции следует, что 1 моль As_2S_3 при окислении прореагирует с 14 моль NaOCl, в результате чего получится 14 моль NaCl, которые при реакции с AgNO_3 образуют 14 моль AgCl.

$M(\text{As}_2\text{S}_3) = 246 \text{ г/моль}$; $M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ г/моль}$

Полученные 20,09 г AgCl составляют 0,14 моль, что соответствует содержанию в минерале 0,01 моль, или $0,01 \cdot 246 = 2,46 \text{ г As}_2\text{S}_3$, или 89,52%

$n(\text{NaOCl}) = n(\text{As}_2\text{S}_3) \cdot 14 = 0,14 \text{ моль}$.

$m_{\text{NaOCl}} = 74,5 \cdot 0,14 = 10,43 \text{ г}$.

Точность может быть снижена из-за окисления минерала кислородом воздуха, присутствии примесей, способных окисляться и многим другим причинам.

Задача 2

В аналитической лаборатории была найдена старая банка с белым порошком, у которой, к сожалению, была потеряна этикетка. Юному химику, только начавшему работать в лаборатории, была поручена задача установить состав порошка. Для начала он взял 5 г порошка и попытался его растворить. К его разочарованию, как бы он не грел колбу, часть порошка никак не хотела растворяться. Тогда он отделил осадок и фильтрат и решил их исследовать по отдельности. Для начала он измерил массу высушенного осадка, которая была равна 3,393 г. Добавив к осадку соляную кислоту, он заметил выделение газа, который не имел цвета и запаха, а также растворение осадка. Собрав часть газа и поместив туда горящую лучину, он заметил, что лучина гаснет в этом газе. Затем он решил выпарить раствор и измерить массу соли, которая образуется после удаления воды. Замерив массу соли, которая была равна 3,766 г, юный химик приступил к исследованию фильтрата. Сначала он решил и к нему добавить кислоты, но даже после добавления большого избытка

кислоты выделения газа не последовало. Тогда он решил добавить раствор BaCl_2 . К его большой радости, начал выпадать белый мелкодисперсный осадок. Этот осадок затем не взаимодействовал ни с каким реактивом в лаборатории. После добавления избытка BaCl_2 и фильтрования, юный химик замерил массу выпавшего осадка, которая была равна 2,635 г. Собрал все данные, юный химик смог установить состав порошка.

Примечание: при расчёте состава считайте до третьего знака после запятой.

1. Установите качественный и количественный (по мольным долям) состав порошка. Решение должно быть обоснованным.
2. Напишите уравнения реакций.

Решение:

Так как при попытке растворить вещество часть его не растворилась, то, скорее всего, выданный юному химику порошок – смесь. При добавлении к осадку кислоты происходит выделение газа без запаха, в котором гаснет лучина. Под данные условия подходит лишь углекислый газ. Следовательно, осадок в порошке – карбонат или гидрокарбонат. Но гидрокарбонат не может подойти, так как все гидрокарбонаты растворимы в воде. Тогда после добавления избытка соляной кислоты карбонат переходит в хлорид. Измерим молярную массу хлорида и карбоната: составим систему уравнений, первые два в которой выражают молярные массы хлорида и карбоната $M_1 = 60 + M_{(Me)}$ г/моль и $M_2 = 71 + M_{(Me)}$ г/моль. Третьим уравнением будет разница массы соли до и после добавления кислоты: $m_1 - m_2 = n (M_1 - M_2) = 0,373$. Решив эту систему, находим количество молей в осадке $0,373/11 = 0,0339$ моль. Теперь находим молярные массы хлорида и карбоната, которые равны 111 г/моль и 100 г/моль, что соответствует CaCl_2 и CaCO_3 . Далее необходимо определить состав фильтрата. При добавлении к фильтрату раствора BaCl_2 происходит выпадение белого инертного осадка. Под данные условия подходит BaSO_4 . Вычислив количество молей BaSO_4 , равное 0,01131 моль, находим молярную массу фильтрата, равную 142 г/моль, что соответствует Na_2SO_4 . Затем рассчитываем состав смеси: 75% CaCO_3 и 25% Na_2SO_4 .

Уравнения реакций:

1. $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
2. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$

Задача 3

Одним из компонентов известного шампуня является бинарное вещество А, состоящее из элементов одной группы X и Y с мольной долей одного из них 66,67%. При прокаливании на воздухе А (реакция 1) единственными продуктами реакции являются газообразный X₁ и твёрдый Y₁. Дополнительно известна массовая доля Y в бинарном Y₁, равная 71,17%. При дополнительном окислении X₁ (реакция 2) на воздухе в присутствии катализатора был получен X₂ – бесцветные гигроскопичные кристаллы. При стоянии на воздухе X₂ переходит в X₃ (реакция 3) – один из самых массовых продуктов химической промышленности. Массовая доля X в X₃ равна 32,65%. X₂ по-разному взаимодействует с галогеноводородами: при взаимодействии с HI (реакция 4) основной продукт реакции – неприятно пахнущий газообразный X₄, а с HCl при слабом нагревании (реакция 5) – гигроскопичная жидкость X₅ с массовой долей X равной 27,47%. Также известна массовая доля элемента X в X₄, равная 94,12%. Y₁ растворяется в растворе NaOH (реакция 6) с образованием соли Y₂, которая при подкислении соляной кислотой (реакция 7) переходит в

кислоту Y_3 . При окислении Y_3 концентрированным раствором H_2O_2 (реакция 8) происходит образование Y_4 с массовой долей Y 54,58%, в котором элемент Y находится в максимальной степени окисления. Y_4 – сильный окислитель, реагирующий с HCl (реакция 9) с образованием Y_3 . В конечном итоге, при пропускании X_4 через раствор Y_3 (реакция 10) получается искомого вещества A .

Дополнительное указание к задаче: вещества X_i и Y_i содержат элементы X и Y соответственно.

Вопросы:

1. Определите элементы X и Y . Ответ подтвердите расчетом.
2. Определите все упомянутые в задаче соединения.
3. Напишите все упомянутые в задаче уравнения реакций (реакции 1-10).

Решение:

Догадаться о природе одного из элементов A достаточно просто – на это указывает название шампуня, в котором читается слово *Sulphur*, что указывает на серу. Но и без этой подсказки задачу можно решать, используя следующие рассуждения: газообразным X_1 , получающимся в результате сгорания, может быть CO_2 , SO_2 , NO_2 или O_2 . Первый и последний вариант отпадают в виду последующего окисления, а проверить элемент X можно по массовой доле X_3 , которая соответствует серной кислоте. X_4 определяется по массовой доле X , из которой видно, что для такой большой массовой доли наиболее вероятно какое-то соединение водорода с X . Для определения элемента Y можно воспользоваться его массовой долей в Y_1 и знанием того, что это бинарное соединение, получаемое при прокаливании, что означает, что Y_1 скорее всего, оксид. Для определения Y_4 можно воспользоваться массовой долей Y и знанием того, что Y находится в высшей степени окисления, значит его формула должна быть H_2YO_4 (по аналогии с серной кислотой), которая при проверке оказывается селеновой кислотой. Значит X и Y – сера и селен соответственно. Вещество X_4 можно установить из его описания – под неприятно пахнущий газ с серой подходит лишь H_2S . X_5 устанавливается по массовой доле серы. Остальные соединения серы и селена устанавливаются по уравнениям реакций. Оставшееся вещество A определяется по мольной доле – на атом одного из элементов приходится два атома другого элемента. Логичнее предположить, что это SeS_2 , так как степень окисления -2 для селена менее устойчива, нежели для серы.

Уравнения реакций:

1. $SeS_2 + 3O_2 \rightarrow SeO_2 + 2SO_2$;
2. $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$;
3. $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$;
4. $SO_3 + 8HI \rightarrow H_2S + 4I_2$;
5. $SO_3 + HCl \rightarrow HSO_3Cl$;
6. $SeO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SeO_3 + H_2O$;
7. $Na_2SeO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SeO_3 + 2NaCl$;
8. $H_2SeO_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2SeO_4 + H_2O$;
9. $H_2SeO_4 + 2HCl \rightarrow H_2SeO_3 + H_2O + HCl$;
10. $H_2SeO_3 + 2H_2S \rightarrow SeS_2 + 3H_2O$;

Таблица с соединениями:

A – SeS ₂	X ₅ – HSO ₃ Cl
X ₁ – SO ₂	Y ₁ – SeO ₂
X ₂ – SO ₃	Y ₂ – Na ₂ SeO ₃
X ₃ – H ₂ SO ₄	Y ₃ – H ₂ SeO ₃
X ₄ – H ₂ S	Y ₄ – H ₂ SeO ₄

Задача 4

Элемент X был открыт в 1817 году шведским химиком и минералогом Иоганном Арфведсоном сначала в минерале петалите, а затем в минералах сподумене и лепидолите. Простое вещество, образованное элементом, в чистом виде впервые получил Гемфри Дэви в 1818 году. Своё название X получил из-за того, что был обнаружен в «камнях».

Простое вещество X₁ реагирует с водой с образованием раствора вещества X₂ и газа Г₁ (реакция 1), при этом Г₁ является простым веществом. Также X₁ легко реагирует с кислородом и азотом уже при комнатной температуре, образуя X₃ (ω_x = 46,7%) и X₄ (ω_x = 60%) соответственно (реакции 2, 3). При реакции каждого из веществ X₂, X₃ с HCl образуется X₅ (реакции 4,5), а при реакции X₄ с HCl вдобавок образуется резко пахнущий газ Г₂ (реакция 6). При реакции обмена X₅ с NH₄F образуются X₆ (реакции 7). При реакции обмена X₅ с K₃PO₄ образуется X₇ (реакция 8). Простое вещество X₁ также вступает в реакцию соединения с Г₁ в соотношении 2 к 1, образуя X₈ (ω_x = 0,875) (реакция 9). X₈, вступая в реакцию с AlCl₃ в соотношении 4 к 1, даёт продукт X₉ (реакция 10), в котором ω_{Al} = 71%.

Во всех неизвестных веществах с X в названии присутствует элемент X.

Задания:

1. Определите элемент X, вещества X₁-X₉, Г₁ и Г₂.
2. Напишите уравнения реакций 1-10.
3. Вычислите ω_x в X₆, X₇ и X₉
4. Объяснить, почему возможно протекание реакций 7, 8.

Решение:

1. На воздухе без нагревания с кислородом легко реагируют щелочные и щелочноземельные металлы, но с азотом при комнатной температуре реагирует только литий. Поэтому элемент X – литий, простое вещество (X₁) – Li. Также это можно понять из лёгкого протекания реакции с водой и образования в ней газа. При комнатной температуре Литий сгорает до оксида, при реакции с азотом образуется нитрид. При реакции щелочных металлов с водой образуется щёлочь и выделяется водород.

$$\omega_{\text{Li}}(\text{Li}_2\text{O}) = 2M(\text{Li}) / M(\text{Li}_2\text{O}) = 0,467$$

$$\omega_{\text{Li}}(\text{Li}_3\text{N}) = 3M(\text{Li}) / M(\text{Li}_3\text{N}) = 0,6$$

Значит X₂ – LiOH, Г₁ – H₂, X₃ – Li₂O, X₄ – Li₃N.

Полученные вещества X₂-X₄ вступают в реакцию обмена с хлороводородом, образуя LiCl. При реакции хлороводорода с нитридом лития выделяется аммиак – газ с резким запахом.

Значит, $X_5 - LiCl$, $\Gamma_2 - NH_3$.

Т.к. сказано, что реакции 7 и 8 – реакции обмена, значит образуются соответствующие соли.

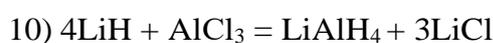
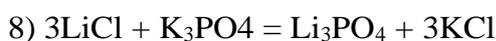
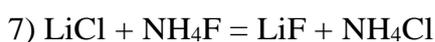
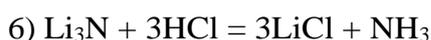
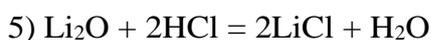
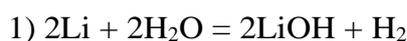
$X_6 - LiF$, $X_7 - Li_3PO_4$.

При реакции лития с водородом образуется гидрид. $X_8 - LiH$.

$$\omega_{Li}(LiH) = M(Li) / M(LiH) \approx 0,875$$

И т.к. в реакцию соединения вступило в 4 раза больше LiH , чем $AlCl_3$, образуется $LiAlH_4$. $X_9 - LiAlH_4$.

2. Уравнения реакций.



3. $\omega_{Li}(LiF) = M(Li) / M(LiF) = 0,269$

$$\omega_{Li}(Li_3PO_4) = 3M(Li) / M(Li_3PO_4) = 0,181$$

$$\omega_{Li}(LiAlH_4) = M(Li) / M(LiAlH_4) = 0,184$$

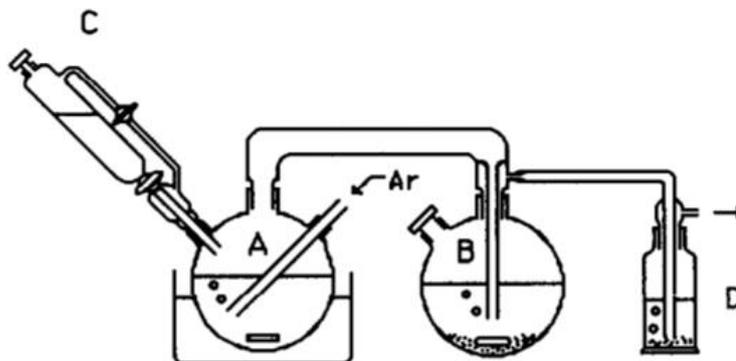
4. Реакция обмена возможна благодаря тому, что фторид и орто-фосфат лития – нерастворимые (малорастворимые) соли.

Задача 5

Установка, представленная на рисунке ниже, используется для получения соединений элемента X^{+2} . Известно, что в колбе А содержится водный раствор 5 г соединения 1 вместе с 25 г периодата натрия. В колбе В содержится 1 М раствор H_2SiF_6 и 35 г активированных гранул свинца. Воронка С содержит в себе охлажденную до $0^\circ C$ 50% серную кислоту, и склянка D содержит в себе 1 М H_2SiF_6 и 5 г активированных гранул свинца. В колбу А постоянно продувается аргон.

В начале синтеза аргон продувается в колбу А со скоростью примерно 1 пузырь в секунду в течение 20 минут, при этом содержимое колб А и В перемешивается при помощи магнитных мешалок. Далее заливают серную кислоту из воронки С в течение 1 часа, при этом образуется соединение 2, из-за чего раствор окрашивается в желтый цвет. После этого

поток аргона увеличивают, пока в колбе В не потемнеет раствор. Аргон продолжают пропускать, пока содержимое колбы А полностью не обесцветится, на что уходит около 2 суток. Далее колбу А выдерживают при 40°С еще в течение 1 дня. Раствор в колбе В после данной процедуры приобретает насыщенный фиолетово-красный цвет из-за образования катиона 3.



Вопросы

1. Напишите реакции, происходящие в колбах А и В, определите соединения **1-3**, если известно, что А и В – это оксиды, при этом из 5,000 г оксида **1** можно получить максимум 6,203 г оксида **2**.
2. Укажите причину, по которой вся система продувается аргоном до начала синтеза.
3. Если растворить соединение **1** в КОН, то выделится кислород и образуется вещество **4**, которое также может выделить кислород, но в концентрированной щелочи, при этом выделяется соединение **5**, которое существует в виде кристаллов **6**, содержащих 38,70% элемента **X**. Определите соединения **4-6**, подтвердите состав вещества **6** расчетом.

Решение

1. Так как периодат окисляет содержимое колбы, то состав соединения 1 можно описать как $\text{XO}_{n/2}$, а состав оксида 2 можно описать как $\text{XO}_{(n+m)/2}$. Тогда

$$\frac{m(2)}{m(1)} = \frac{x + 8(n + m)}{x + 8n} = \frac{6,203}{5} = 1,241$$

$$0,241x = 8m - 1,928n$$

$$x = 33,195m - 8n$$

Посмотрим на различные значения m и n :

$m \backslash n$	1	2	3	4
1	25,195	17,195	9,195	1,195
2	58,39	50,39	42,39	34,39
3	91,585	83,585	75,585	67,585
4	124,78	116,78	108,78	100,78

Тогда оксид 1 – RuO_2 , а оксид 2 – RuO_4 , тогда катион 3, исходя из условия – $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

В колбе А: $2 \text{NaIO}_4 + \text{RuO}_2 = 2 \text{NaIO}_3 + \text{RuO}_4$

В колбе В: $\text{RuO}_4 + 3 \text{Pb} + 8 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3 \text{Pb}^{2+}$

2. Чтобы избавиться от кислорода, который может окислить образовавшийся катион Ru(II).

3. В щелочи происходит восстановление Ru(VIII), судя по выделяющемуся кислороду, тогда, так как это двухстадийный процесс, то в соединении 6 рутений может присутствовать в степени окисления 6 и ниже. Тогда, если это так, то соединение 6 имеет состав $K_2RuO_4 \cdot xH_2O$.

$$w(Ru) = \frac{101}{243 + 18x} = 0,387$$

$$x = 1$$

Значит, соединение 6 - $K_2RuO_4 \cdot H_2O$, тогда соединение 5 - K_2RuO_4 , значит, соединение 4 – соединение Ru(VII), тогда это $KRuO_4$.

Источник

Bernhard, P., Biner, M., & Ludi, A. (1990). A modified synthesis of ruthenium(II) hexaaqua salts. *Polyhedron*, 9(8), 1095–1097. doi:10.1016/s0277-5387(00)81300-5

Задача 6

Большинству из вас известно всего два оксида этого элемента. Оксид **A** постоянно выделяется человеком, но даже малые дозы оксида **B** способны нанести ему вред.

Но помимо этих двух оксидов, существует еще огромное количество других. При дегидратировании малоновой кислоты выделяется оксид **C**, который легко полимеризуется в продукт желтого или фиолетового цвета.

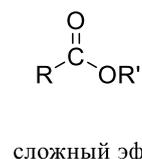
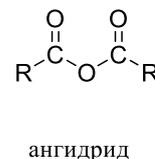
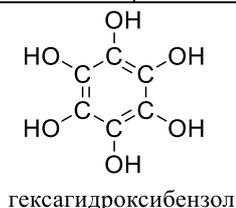
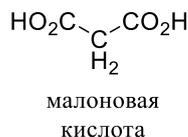
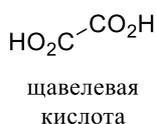
1,2-диоксетан-3,4-дион (**D**) выделяется при окислении эфиров щавелевой кислоты в химических источниках света. Он является нестабильным соединением, и достаточно быстро разлагается, выделяя больше количество энергии.

Также во многих оксидах углерода присутствует фрагмент щавелевой кислоты. Например, **E** является ее ангидридом, и его можно хранить в эфирных растворах при температуре ниже -30°C . Оксид **F** является ее сложным эфиром, который был получен из гексагидроксибензола и самой щавелевой кислоты.

Удалось синтезировать и кислоты необычного строения, содержащие элемент **X**, который есть во всех оксидах **A-F**. Примером такой кислоты оказалась квадратная кислота (**G**), которая оказалась достаточно стабильным соединением.

Дополнительная информация:

Вещество	C	D	E	F	G
$\omega(\mathbf{X}), \%$	52,94	27,27	33,33	42,86	42,11



Вопросы

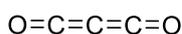
1. Напишите состав соединений **A-G** и элемент **X**.
2. Определите строение веществ **C-G**.
3. Напишите уравнение распада соединения **D**.

Решение

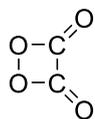
Из первого абзаца понятно, что единственные разумные варианты – CO_2 и CO , значит, элемент **X** – углерод. Далее, используя то, что $n(\text{C}) : n(\text{O}) = \omega(\text{C})/M(\text{C}) : \omega(\text{O})/M(\text{O})$, понимаем, что простейшие формулы **C-F** такие: **C** – C_3O_2 , **D** – CO_2 , **E** – C_2O_3 , **F** – CO . Тогда, поскольку в малоновой кислоте 3 атома углерода, понятно, что это реальная формула, и при дегидратировании отщепляются соседние протон и гидроксильная группа. Из названия **D** понятно, что там есть цикл из 4 атомов, а значит, скорее всего, это димер CO_2 , значит формула – C_2O_4 . Поскольку **E** – ангидрид, и довольно стабильный, то в нем есть 2 остатка щавелевой кислоты, а значит, его состав – C_4O_6 . И так как **F** – оксид, и в нем нет водорода, значит, это эфир, в котором есть три остатка щавелевой кислоты и один остаток гексагидроксибензола.

Можно предположить, что в **G** содержатся только углерод, водород и кислород. Тогда молярная масса, приходящаяся на один атом углерода: $M = M(\text{C})/\omega(\text{C}) = 28.5$ г/моль, из этого понятно, что вычитая молярные массы углерода и водорода, мы получим 0.5 г/моль, значит, на остаток приходится водород и простейшая формула – $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}$. Поскольку кислота квадратная, то это намекает на то, что там 4 атома углерода, тогда формула – $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$. Ну и поскольку валентность углерода 4, кислорода – 2, водорода – 1, и в строении есть квадрат, то логичное строение **G** может быть только единственным, представленным на рисунке.

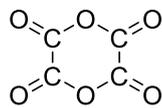
Вещество	A	B	C	D	E	F	G
Состав	CO_2	CO	C_3O_2	C_2O_4	C_4O_6	$\text{C}_{12}\text{O}_{12}$	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$



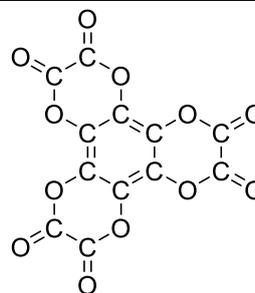
C



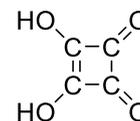
D



E



F



G

Уравнение распада **D**: $\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{CO}_2$