Разбалловка и решения задач теоретического тура олимпиады Гесса 2023

Задача 1. Размер имеет значение (авторы задачи Матвей Черненко и Евгений Анохин)

Розовые кристаллы гексагидрата бинарной соли A с массовой долей металла 24,76% реагируют с веществом B, образуя нерастворимый гидроксид и наиболее часто употребляемую в пищу человеком соль, которую можно найти на любой кухне [1]. Прокаливание нерастворимого гидроксида приводит к образованию вещества C [2]. Вещество C при прокаливании с углем без доступа воздуха дает металл X и газ D [3]. Реакция газа D с газообразным простым веществом Y приводит к образованию ядовитого газа E [4], обладающего запахом прелого сена. Электролиз раствора соли A приводит к образованию газов Y (на аноде) и F (на катоде) [5].

1) Вычислите состав соли А. Приведите все необходимые рассуждения и расчеты.

Вещество А легко определяется по описанию задачи и численным данным. Наиболее часто употребляемая соль — хлорид натрия, образуется при реакции обмена соли со гидроксидом, поэтому А точно хлорид. Следовательно, общий вид А — $MeCl_n \cdot 6 H_2O$

$$\omega = \frac{Me}{Me + 35,5n + 108} = 0,2476$$

$$Me + 35,5n + 108 = \frac{Me}{0,2476}$$

$$Me + 35,5n + 108 = 4,039Me$$

$$Me = 11,68n + 35,53$$

При n = 1 получаем Me = 47,2 (~ Ti)

При n = 2 получаем Me = 58,9 (Co)

При n = 3 получаем Me = 70,6 (—)

Однозарядный титан не подходит, очевидный ответ Co^{+2} . А — $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$

2) Определите вещества **B**, **C**, **D**, **Y**, **E**, **F**. Разница в формулах между соединениями **A** и **E** заключается **буквально** в одной мелочи.

$$B$$
 — NaOH, C — CoO, D — CO,

$$Y - Cl_2$$
, $E - COCl_2$, $F - H_2$.

3) Приведите уравнения пяти упомянутых реакций.

[1]
$$CoCl_2 + 2 NaOH \rightarrow Co(OH)_2 + 2 NaCl$$

[2]
$$Co(OH)_2 \rightarrow CoO + H_2O$$

$$[3] CoO + C \rightarrow Co + CO$$

$$[4] CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

[5]
$$CoCl_2 + 2 H_2O \rightarrow Co(OH)_2 + Cl_2 + H_2$$



Разбалловка

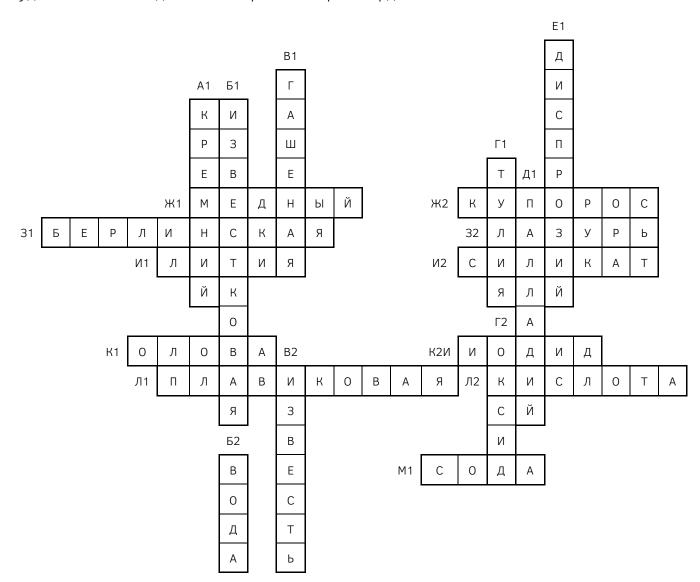
Определение состава соли А с достаточными пояснениями — 4 балла.

Определение веществ В, С, D, Y, E, F — по 1 баллу за вещество, 6 баллов в сумме.

Пять верно уравненных реакции — по 2 балла за реакцию, суммарно 10 баллов. В случае, если реакция не уравнена — половина баллов за реакцию.

Задача 2. Химический кроссворд (автор задачи Владимир Королёв)

Куда же на олимпиаде Гесса без решения кроссвордов?



Вам предстоит разгадать кроссворд где ответами являются названия химических соединений — тривиальные или систематические. Большинству вопросов соответствуют ответы, состоящие из двух слов, например, «каменная соль» или «натрия хлорид». Только одно из названий подходит под клеточки в кроссворде. Слова в кроссворде идут либо слева направо, либо сверху вниз, и никак иначе. Если в пункте Я ответом является словосочетание из двух слов, то первое слово надо написать после Я1, а второе — после Я2.



Чтобы разгадать соединение, вам нужно дописать уравнение реакции. Уравнения уравнены, осталось только определить недостающий компонент. Удачи!

По вертикали:

A.
$$SiO_2 + 2 Mg = 2 MgO + Si (кремний)$$

Б.
$$Ca + 2 H_2 O = H_2 + Ca(OH)_2$$
 (известковая вода)

B.
$$CaSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + Ca(OH)_2$$
 (гашеная известь)

$$\Gamma$$
. 4 Tm(NO₃)₃ = 12 NO₂ + 3 O₂ + 2 Tm₂O₃ (тулия оксид)

Д.
$$Pd(CH_3COO)_2 = CH_3C(O)CH_3 + CO_2 + \frac{1}{2}O_2 + \frac{Pd(палладий)}{1}$$

По горизонтали:

Ж.
$$Cu + 2 H_2 SO_4 = 2 H_2 O + SO_2 + CuSO_4$$
 (медный купорос)

3. 4
$$FeCl_3 + 3 K_4[Fe(CN)_6] = 12 KCl + Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$
 (берлинская лазурь)

$$VI. Li_2CO_3 + SiO_2 = CO_2 + Li_2SiO_3$$
 (лития силикат)

K.
$$SnCl_2 + 2 KI + I_2 = 2 KCl + SnI_4$$
 (олова иодид)

Л. 4 MnO₂ + 12
$$HF = 4$$
 MnF₃ + O₂ + 6 H₂O (плавиковая кислота)

M.
$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2$$
 NaHCO₃ (сода)



Ответы на проверку:

	Первое слово	Второе слово
А	КРЕМНИЙ	_
Б	ИЗВЕСТКОВАЯ	вода
В	ГАШЕНАЯ	ИЗВЕСТЬ
Γ	ТУЛИЯ	оксид
Д	ПАЛЛАДИЙ	
Е	ДИСПРОЗИЙ	_
Ж	МЕДНЫЙ	КУПОРОС
3	БЕРЛИНСКАЯ	ЛАЗУРЬ
И	ЛИТИЯ	СИЛИКАТ
К	ОЛОВА	иодид
Л	ПЛАВИКОВАЯ	КИСЛОТА
М	СОДА	

Разбалловка

Каждое слово по 1 баллу, суммарно 20 баллов за 20 слов.



Задача З. Инопланетный гость (автор задачи Евгений Анохин)

Существует множество интересных минералов, но не все из них могут похвастаться инопланетным происхождением или невероятно захватывающей научной историей. Одним из таких уникальных минералов является *хатыркит*, образец которого был обнаружен в 1979 году в русле ручья у реки Хатырка в районе Корякского нагорья на Чукотке. Мало того, что этот минерал обладает интересным **трехэлементным** составом, так в его образце были обнаружены включения другого минерала, *икосаэдрита*, который является первым в мире обнаруженным природным квазикристаллом (кристаллом, обладающим «запрещенным» видом симметрии правильного пятиугольника). Первооткрыватели «природных» образцов квазикристаллов организовали повторную экспедицию на Чукотку, обнаружили еще образцы минералов, исследовали их и показали, что минерал имеет метеоритное происхождение, метеорит сформировался приблизительно 4,5 миллиарда лет назад (еще до образования планет Солнечной системы), а на Землю попал около 15 000 лет назад. Эта история безумно интересная, но в самой задаче мы сосредоточимся на химии хатыркита.

Хатыркит имеет стально-серовато-желтый цвет с металлическим блеском, он непрозрачный, немагнитный, имеет среднюю твердость по Моосу (5½). Его химический состав абсолютно нетипичен для минералов, образованных в земных условиях. При нагревании навески хатыркита в восстановительной атмосфере (в токе водорода или угарного газа) его масса остается неизменной. Для изучения состава хатыркита провели ряд химических превращений.

1) На что указывает отсутствие изменение массы при нагревании в восстановительной атмосфере?

Отсутствие изменения массы при нагревании в восстановительной атмосфере указывает на то, что в образце нечему восстанавливаться. Учитывая описание «нетипичный для земных условий состав» можно предполагать, что это вообще не оксидные / сульфидные соединения.

Навеску 1000 мг минерала добавили к 200 мл 4 М соляной кислоты (блок реакций 1). При этом наблюдалось выделение бесцветного газа без запаха (617 мл при н.у.); после окончания выделения газа на дне стакана остался красновато-черный порошок. Порошок был количественно отфильтрован, промыт дистиллированной водой и высушен, его масса составила 404 мг. Забавно, что попытка растворения такой же навески в 200 мл 4 М гидроксида натрия (блок реакций 2) приводит к такому же результату — выделяется 617 мл газа и остается 404 мг красновато-черного осадка. Оба полученных раствора за исключением осадка абсолютно прозрачны и бесцветны.

- 2) Какой газ выделялся в описанных опытах? Водород (Н2)
- 3) Для какого типа элементов характерны однотипные реакции с кислотами и щелочами? Напишите одним словом. <u>Амфотерных</u>



При более агрессивном вскрытии в 200 мл 4 М азотной кислоты навеска минерала массой 1000 мг растворяется без остатка. В процессе растворения выделяются газообразные продукты, обладающие неприятным резким запахом и бурой окраской. Полученный в результате раствор (раствор X) обладает бледно-голубой окраской. Если к полученному раствору добавить большой избыток гидрокарбоната натрия, то наблюдается выпадение голубовато-белого осадка. Осадок был количественно отфильтрован, промыт и затем прокален в муфельной печи при температуре 600°С (блок реакций 3 — с гидрокарбонатом и прокаливание). Масса образца после прокаливания составила 1542 мг.

Если к раствору X вместо соды по каплям добавлять концентрированный раствор аммиака, то будут наблюдаться забавные превращения (блок реакций 4). Вначале, пока избыток азотной кислоты еще присутствует в растворе, визуально ничего изменяться не будет; затем в растворе начнет образовываться бело-голубая муть, количество которой будет постепенно увеличиваться. В некоторый момент ситуация резко изменяется: мути становится меньше, раствор приобретает насыщенный сине-фиолетовый окрас. В конечном растворе остается некоторое количество белого осадка. После количественного фильтрования, промывки и прокаливания при 600°С масса осадка составила 865 мг.

4) Определите состав минерала хатыркита. Приведите все необходимые вычисления и расчеты. Считайте, что структурная формула минерала должна содержать в себе только целочисленные индексы элементов.

Вся задача указывает на то, что в исходном минерале были элементы в неокисленном виде, которые затем окисляются в различных превращениях. Минерал хатыркит трехэлементный, по металлическому блеску, другим описаниям и химическим превращениям в нем угадываются простые вещества-металлы, при этом некоторые из них обладают амфотерными свойствами.

Среди описаний элементов можно угадать:

- Медь: темно-красный порошок, нерастворимый в кислотах и щелочах; растворяется в азотной кислоте с образованием голубого раствора; выпадает в голубоватый осадок с гидрокарбонатом натрия; гидроксид растворяется в аммиаке с образованием насыщенного сине-фиолетового соединения.
- Амфотерные металлы: цинк, алюминий, бериллий, другие. Под описание хорошо подходит пара алюминия и цинка (растворимость в аммиаке; осаждение карбоната).

Остается только проверить наши предположения и посчитать состав минерала.

Блоки 1 и 2:

Количество выделившегося водорода составляет $617 / 22,4 \cdot 10^{-3} = 2,75 \cdot 10^{-2}$ моль.

Количество соляной кислоты при этом: $0.2 \text{ л} \cdot 4 \text{ M} = 0.8 \text{ моль}.$

При этом в соляной кислоте не растворяется медь, и она действительно может остаться в виде красновато-черного порошка, поскольку будет мелкодисперсной.

Тогда определим ее количество: $404 \cdot 10^{-3} / 63,5 = 6,36 \cdot 10^{-3}$ моль.

Кроме того, так как изначально было 1000 мг минерала, то 1000 - 404 = 596 мг — это масса растворившихся в соляной кислоте (или щелочи) элементов, составляющих минерал кроме меди.

Блок 3:

После растворения в азотной кислоте, нейтрализации гидрокарбонатом и прокаливания от всех веществ должны были остаться только оксиды. Тогда можно составить уравнение, связывающее массу исходного минерала и массу конечных оксидов.

Блок 4:

Специфическая реакция, дополнительно указывающая на медь. Кроме того, можно знать, что среди амфотерных металлов аммиачные комплексы есть у цинка, но нет у бериллия и алюминия. В такой схеме алюминий-цинк в конечном осадке должен был остаться только алюминий.

На самом деле этих данных уже хватает, чтобы определить состав минерала.

Проверим самый очевидный случай, описанный выше.

Cu + Zn + Al

Из блока 4 количество алюминия:

$$0,865 / (27 \cdot 2 + 16 \cdot 3) = 8,48 \cdot 10^{-3}$$
 моль

Вычтем из оксидной массы блока 3 массу оксида алюминия из блока 4 и учтем массу оксида меди:

$$1,542 - 0,865 - 6,36 \cdot 10^{-3} \cdot (63,5 + 16) = 0,171 \,\Gamma$$

Тогда количество цинка составляет:

$$0,171/(65,4+16)=2,1\cdot 10^{-3}$$
 моль

Тогда соотношение Zn : Cu : Al = $2,1:6,36:(8,48\cdot 2)=1:3:8$

Проверим нашу гипотезу по объему выделившегося газа. В такой ситуации выделяется водород, на 1 моль цинка выделяется 1 моль водорода, а на 1 моль алюминия — 1,5 моль водорода.

$$(2,1 + 8,48 \cdot 2 \cdot 1,5) \cdot 10^{-3} = 2,75 \cdot 10^{-2}$$

Ура, сошлось! Все наши разумные предположения верные!

Формула минерала: СизZnAl8



5) Напишите уравнения реакций, соответствующих четырем блокам реакций:

Блок 1 (минерал в соляной кислоте):

- [1] $Zn + 2 HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
- [2] 2 Al + 6 HCl \rightarrow 2 AlCl₃ + 3 H₂
- [3] Cu c HCl не реагирует

Блок 2 (минерал в щелочи):

- [4] $Zn + 2 NaOH + 2 H₂O \rightarrow Na₂[Zn(OH)₄] + H₂$
- [5] 2 Al + 2 NaOH + 6 H₂O \rightarrow 2 Na[Al(OH)₄] + 3 H₂
- [6] Си с NaOH не реагирует

Блок 3 (раствор X с гидрокарбонатом и прокаливание):

- [7] $Zn(NO_3)_2 + 2 NaHCO_3 \rightarrow ZnCO_3 + 2 NaNO_3 + H_2O + CO_2$
- [8] $Cu(NO_3)_2 + 2 NaHCO_3 \rightarrow CuCO_3 + 2 NaNO_3 + H_2O + CO_2$
- [9] $AI(NO_3)_3 + 3 NaHCO_3 \rightarrow AI(OH)_3 + 3 NaNO_3 + 3 CO_2$
- [10] 2 Al(OH)₃ \rightarrow Al₂O₃ + 3 H₂O

Блок 4 (раствор X с аммиаком):

- [11] $NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$
- [12] $Cu(NO_3)_2 + 2 NH_3 + 2 H_2O \rightarrow 2 NH_4NO_3 + Cu(OH)_2$
- $[13] Zn(NO_3)_2 + 2 NH_3 + 2 H_2O \rightarrow 2 NH_4NO_3 + Zn(OH)_2$
- $[14] Al(NO_3)_3 + 3 NH_3 + 3 H_2O \rightarrow 3 NH_4NO_3 + Al(OH)_3$
- [15] $Cu(OH)_2 + 4 NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$
- [16] $Zn(OH)_2 + 4 NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$
- [17] $AI(OH)_3$ не образует аммиачные комплексы

По данным рентгеноструктурного анализа хатыркит относится к тетрагональной сингонии, то есть его элементарная ячейка представляет собой прямоугольный параллелепипед.

$$a = b = 6,076 \text{ Å}, c = 4,877 \text{ Å}, \alpha = \beta = \gamma = 90,000^{\circ}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ M}.$$

5) Вычислите плотность хатыркита, исходя из данных рентгеновской дифракции. Считайте, что на одну элементарную ячейку хатыркита приходится одна структурная единица вещества. Если вам не удалось вычислить формулу минерала, используйте M = 500 г/моль.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M/N_A}{a^2b} = \frac{471.9/6,022 \cdot 10^{23}}{(6,076 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 4,877 \cdot 10^{-8}} = 4,35 \text{ г/см}^3$$

В случае, если использовано число 500 г/моль, плотность должна получиться 4,61 г/см 3 .



Разбалловка

Вопросы 1-3 по 2 балла за ответ — 6 баллов суммарно.

Качественное определение элементов по 1 баллу, еще 2 балла за определение соотношения элементов — 5 баллов суммарно.

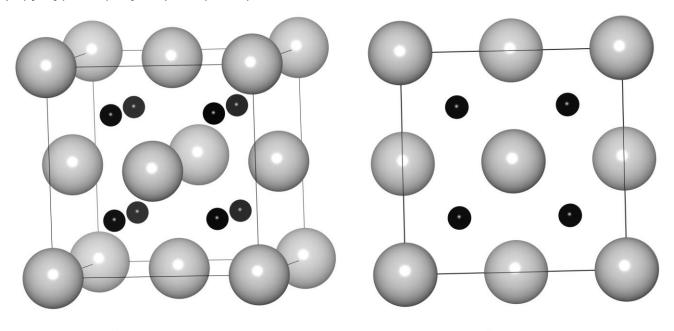
Написание четырех блоков реакций по 1,5 балла за блок — 6 баллов суммарно.

Корректный расчет плотности — 3 балла. Если использована масса 500, то максимум 2 балла. Суммарно 20 баллов.



Задача 4. В половине работ у этой задачи нет названия, потому что мы его забыли на печати (автор задачи Данила Деянков)

Химии элемента **A** в школьной программе уделено от силы 5 минут. Поделом, ведь химии (по сравнению с другими обитателями таблицы Менделеева) у него почти нет. Первым полученным и по совместительству наиболее известным соединением данного представителя периодической системы является черный **B**, имеющий кубическую элементарную ячейку (структура на рисунке) с параметром a = 5,388 Å и плотностью $11,68 \text{ г/см}^3$.



Общий вид

Вид с любой из трех сторон

Соединение **В** было восстановлено металлотермически с помощью чистого бериллия [1]. При этом образовалась смесь трех веществ: **С**, **D** и **E**. Про эту реакцию известны следующие факты:

- 1. Вещество **C** простое, вещество **D** имеет кластерное строение. Оба вещества **C** и **D** содержат элемент **A**;
- 2. Вещества **С** и **D** образовались в соотношении 1:1;
- 3. Продукт Е содержит в своем составе бериллий.

После промывки полученной смеси раствором натриевой щелочи масса твёрдого остатка уменьшается на 14,22% от теоретической массы [2]. При прокаливании [3] оставшейся после промывки твёрдой смеси на воздухе влечёт увеличение массы на 45,11% и образование смеси В и Е. Потеря массы после растворения в щелочи [4] составляет 37,14% от расчётной.

Схема превращений:

[1]
$$B + Be \rightarrow C + D + E$$
 {cmecь 1}

[2] $cmecb 1 + NaOH \rightarrow cmecb 2$

[3]
$$\mathsf{cmecb}\ 2 \to \mathsf{B} + \mathsf{E}$$
 (прокаливание на воздухе) {cmecb 3}

[4] $\mathsf{cMecb} \ 3 + \mathsf{NaOH} \rightarrow \mathsf{B}$



- 1) Определите брутто-соотношение различных частиц в структуре **B**, а также число структурных единиц в элементарной ячейке. Ответ поясните.
- В структуре флюорита содержится 8 черных маленьких шариков (целиком внутри элементарной ячейки) и 4 крупных серых (8 * 1/8 + 6 * 1/2). Таким образом, можно утверждать, что в составе элементарной ячейки содержатся четыре структурные единицы В.
- 2) Определите молярную массу соединения **В**. Определите элемент **А** и вещество **В**, приведите все необходимые расчеты и пояснения.

Молярную массу данного соединения можно рассчитать по формуле

$$M = \frac{\rho V * N_a}{Z},$$

где ρ — плотность вещества, V — объём ячейки, Z — число формульных единиц (количество молекулярных формул вещества, приходящихся на одну ячейку), откуда M = 275 г/моль. Соединение B получается при прокаливании простого вещества C на воздухе, значит скорее всего это оксид с брутто-формулой A_2O или AO_2 . Разумный ответ получается только при подстановке во вторую формулу, A — Am.

3) Определите формулы веществ **C**, **D** и **E**, приведите необходимые рассуждения и запишите уравнения всех описанных выше реакций.

Раз элемент **A** — Am, то **C** — простое вещество Am, то **B** — AmO₂, диоксид америция. При восстановлении оксида америция бериллием явно будет получаться оксид бериллия, а значит **E** — BeO. Вопросы возникают лишь с **D**. Найти формулу данного вещества нам помогут расчёты. Газообразных продуктов в ходе данной реакции восстановления быть не должно, а значит вся масса исходных веществ составляет массу первого твёрдого остатка. В щёлочи растворяется оксид бериллия, а значит, что в первом, что во втором случае потеря массы связана именно с уходом оксида бериллия в раствор в виде комплекса. Определим моли оксида бериллия, ушедшего в первый раз в расчёте на 1 г исходной смеси.

$$\vartheta_{BeO} = \frac{1 \ \Gamma * 0,1422}{25 \ \Gamma/_{\text{МОЛЬ}}} = 5,688 * 10^{-3} \ \text{моль}$$

При прокаливании на воздухе образуются оксиды, увеличение массы связано с присоединением кислорода, и представляется возможным рассчитать финальную массу.

$$m = (1 \Gamma - (1 \Gamma * 0.1422)) * 1.4511 = 1.245 \Gamma$$

Уходящая часть — ВеО, и снова можно посчитать уходящие моли вещества.

$$\vartheta_{BeO} = \frac{1,2448\ \Gamma\ *0,3714}{25\ \Gamma/_{\text{МОЛЬ}}} = 0,0185\ \text{моль}$$

Это бериллий, который содержался в остатке после первой промывки, а значит мы можем рассчитать суммарное количество америция при условии, что D состоит из америция и бериллия.

$$m_{Be_{
m ПОСЛЕ\ Первой\ Промывки}}=0$$
,01849 моль * 9 $^{\Gamma}/_{
m MОЛЬ}=0$,1665 г $m_{Am}=1\ \Gamma-(1\ \Gamma*0$,1422) -0 ,1665 г $=0$,6913 г

$$\vartheta_{Am} = \frac{0,6913 \, \Gamma}{243 \, \Gamma/\text{моль}} = 2,845 * 10^{-3} \, \text{моль}$$

$$Am: Be = 2,845*10^{-3}$$
 моль: $(0,0185$ моль $+5,688*10^{-3}$ моль) $= 1:8,5=2:17$

Если учесть, что при первой промывке уходит 4/17 суммарного количества бериллия, то получается, что в кластерном соединении содержится один атом америция и 13 атомов бериллия.

D — AmBe₁₃

[1] $2 \text{ AmO}_2 + 17 \text{ Be} \rightarrow \text{Am} + \text{AmBe}_{13} + 4 \text{ BeO}$

[2 и 4] BeO + 2 NaOH + $H_2O \rightarrow Na_2Be(OH)_4$

[3] AmBe₁₃ + $15/2 O_2 \rightarrow AmO_2 + 13 BeO$

Оксид америция со щелочью не реагирует.

4) На самом деле автор задачи немного слукавил: на протяжении всего времени проведения эксперимента в реакторе также выделялся газ ${\bf F}$, но процентные изменения массы в условии приведены так, как будто газ не выделяется. Какой процесс автор не учёл в задаче? Напишите уравнение реакции и рассчитайте какая часть реагирующего вещества успела вступить в реакцию, если за всё время эксперимента выделилось 0,1758 мл газа **F** (н.у.).

F — Не, поскольку америций — радиоактивный элемент, подверженный альфа-распаду 243 Am $\rightarrow {}^{4}$ He + 239 Nn

$$\vartheta_{\text{гелия}} = \frac{0,1758\,\cdot 10^{-3}}{22.4} = 7,85\,\cdot 10^{-6}$$
 моль

Суммарное количество америция, которое было использовано, не представлено в задаче, поэтому вычислить часть вещества, которая разложилась, невозможно.

5) Как получают элемент А?

Америций — искусственно полученный элемент, его период полураспада слишком мал для того, чтобы его можно было встретить в природе. Его можно получать с помощью ядерных реакций из более легких ядер.



Разбалловка

- 2 балла за брутто-соотношение, 1 балл за количество структурных единиц суммарно 3 балла.
- 2 балла за корректный расчет молярной массы В.
- По 1 баллу за вещества А и В суммарно 2 балла.
- По 2 балла за вещества С, D, Е суммарно 6 баллов.
- По 1 баллу за каждую из 3 различных реакций суммарно 3 балла.
- 1 балл за определение гелия и 2 балла за написание уравнения распада суммарно 3 балла.
- 1 балл за обоснование получения америция.

Суммарно 20 баллов.

Задача 5. Тривиальная задача (автор задачи Александр Соболь)

В результате неудачного опыта с машиной времени юный химик Герман попал в параллельную реальность, где не догадались описывать элементы буквенными обозначениями, а также нет никаких химических формул. Местный ученый Ненделеев любезно предложил нашему герою экскурсию по химическому складу, где хранились самые разнообразные вещества в коробках, бутылках и баллонах. Внимание Германа больше всего привлекли следующие маркировки: Дух Соли, Муриевая кислота, Адский камень, Щелочной Воздух, Философская Ртуть, Дефлогистированный Воздух, Аквафортис, Трескучая Соль и Купоросное Масло.

«Как тут все необычно, конечно!» — подумал Герман, а после этого заметил дверь с надписью «Осторожно! Опасные реактивы». Дождавшись, когда экскурсовод отвлечется, он скользнул в эту комнату, и его вниманию предстали следующие вещества: Огненная Вода, Нюхательный Спирт, Этиловая Жидкость. «Вот это уже здорово!» — подумал школьник и уже потянулся рукой к банке с Царской Водкой, однако именно в этот момент был остановлен Ненделеевым, который с укором в глазах смотрел на него. После этого Германа ждала часовая лекция о важности правил техники безопасности, однако Ненделеев оценил тягу юноши к знаниям и рассказал ему о свойствах веществ, а также показал некоторые опыты с найденными Германом веществами. Вот какие знания вынес наш герой после этого дня:



Реактив	Агрегатное состояние реактива	Среда при смешивании с водой
Дух Соли	Газообразное	Сильнокислая
Муриевая Кислота	Жидкое (раствор)	Сильнокислая
Адский Камень	Твердое	Слабокислая
Щелочной Воздух	Газообразное	Щелочная
Фил-ская Ртуть	Твердое	Не смешивается
Дефлог-й Воздух	Газообразное	Нейтральная
Аквафортис	Жидкое (раствор)	Сильнокислая
Трескучая Соль	Твердое	Нейтральная
Купоросное Масло	Жидкое (раствор)	Сильнокислая
Огненная Вода	Жидкое	Нейтральная
Нюхат-й Спирт	Жидкое (раствор)	Щелочная
Этиловая ж-сть	Жидкое	Не смешивается
Царская Водка	Жидкое (раствор)	Сильнокислая

Также Герман узнал, какие превращения возможны при взаимодействии этих веществ.

- 1. **Царская водка** чрезвычайно опасный реактив, который можно приготовить смешением концентрированных **Муриевой Кислоты** и **Аквафортиса** в соотношении 3:1. Эта смесь способна растворять многие металлы, в том числе и **Философскую Ртуть** и даже наше обычное серебро. Кстати при растворении последнего в концентрированном **Аквафортисе** можно получить раствор **Адского Камня,** при этом также будет выделяться оксид азота (IV) и вода *(реакция 1)*.
- 2. **Купоросное Масло** и **Трескучая Соль** хоть миролюбивые по названию, в реальности могут прореагировать с образованием опасного газа **Духа Соли** (*реакция 2*). При растворении **Духа Соли** в воде образуется **Муриевая Кислота**. При реакции **Муриевой Кислоты** с раствором **Адского Камня** образуется белый творожистый осадок (*реакция 3*), который растворяется при добавлении в раствор большого количества **Трескучей Соли**. Известно, что **Трескучая Соль** бинарное соединение, в состав которого не входит **Философская Ртуть**.
- 3. **Щелочной Воздух** при нагревании с **Дефлогистированным Воздухом** способен дать воду, а также газ **A**, который немного легче воздуха (*реакция 4*). В состав газа **A** и **Аквафортиса** входит один и тот же элемент **X**. **Щелочной Воздух** отлично поглощается водой, превращаясь в **Нюхательный Спирт**. Концентрированный **Нюхательный Спирт** способен растворить белый творожистый осадок, получаемый в реакции 3 (*реакция 5*).
- 4. **Огненную Воду** часто используют для дезинфекции медицинского оборудования, а также в косметической промышленности. Элементный состав данного соединения показывает, что мольная доля углерода в нем составляет 22,22%, а водорода 66,67%, а молярная масса не



превышает 60 г/моль. При интенсивном взаимодействии **Огненной Воды** и **Дефлогистированного Воздуха** образуется только углекислый газ и вода, а также выделяется большое количество тепла (реакция 6). В реакции **Огненной Воды** и **Духа Соли** (мольное соотношение 1:1) образуется только соединение **Б** и вода (*реакция 7*).

5. Соединение **Б** способно прореагировать со сплавом **В**, состоящим из **Философской Ртути** и еще одного металла, дающего интенсивное желтое окрашивание в пламени по схеме:

4 Б + В → Этиловая Жидкость + 4 Трескучая Соль

Известно, что массовая доля углерода в **Этиловой Жидкости** составляет 29,70%, также в нее входит тот же элемент, что и в **Философской Ртути**.

Задания

1) Определите, какие вещества или смеси веществ скрываются за тривиальными названиями (всего *тринадцать* таких названий). Приведите формулу и привычное название.

Реактив	Формула	Привычное название
Дух Соли		
Муриевая Кислота		
Адский Камень		
Щелочной Воздух		
Фил-ская Ртуть		
Дефлог-й Воздух		
Аквафортис		
Трескучая Соль		
Купоросное Масло		
Огненная Вода		
Нюхат-й Спирт		
Этиловая ж-сть		
Царская Водка		

- 2) Приведите уравнения указанных семи реакций.
- 3) Определите также элемент X (кстати говоря, он входит в пять зашифрованных тривиальными названиями реактивов), вещества A, B, состав сплава B.



4) За счет каких процессов возможно растворение осадка из реакции 3 при добавлении избытка Трескучей Соли или Нюхательного Спирта?

Решения

Начнем определение веществ с того, где что-то сказано про привычные нам названия веществ — с растворения серебра в **Аквафортисе**. Судя по выделению оксида азота, **Аквафортис** содержит его в себе, плюс дает кислую реакцию среды. Известные кислоты с азотом — это азотистая и азотная, однако, первая слаба, поэтому смело утверждаем, что **Аквафортис** — это HNO₃. Соответственно, **Адский Камень** — это нитрат серебра AgNO₃.

Реакция 1: Ag + 2 HNO₃ → AgNO₃ + NO₂ + H₂O

Муриевая Кислота реагирует с $AgNO_3$ с образованием белого творожистого осадка — это значит, что скорее всего, речь про соляную кислоту $HCl_{(p-p)}$. Тогда, очевидно, что $\mathbf{Дуx}$ Соли — это хлороводород $HCl_{(\Gamma)}$, а $\mathbf{Царская}$ Водка — смесь концентрированых азотной и соляной кислот в указанных пропорциях. Хлороводород можно получить при действии на хлориды сильными концентрированными кислотами, значит, $\mathbf{Купоросноe}$ Масло — тоже сильная кислота (подтверждается реакцией среды). По названию можно догадаться, что это серная кислота $\mathbf{H_2SO_4}_{(Kонц)}$, т.к. ее соли часто называют купоросами. Тогда $\mathbf{Трескучая}$ Соль — какойто хлорид, а из пункта 5 про окраску пламени можно сделать вывод, что речь о хлориде натрия NaCl (чуть позже будет доказано, что из схемы той реакции следует, что натрий входит в $\mathbf{Трескучую}$ Соль).

Реакция 2: $H_2SO_{4(конц)} + NaCl_{(тв)} \rightarrow NaHSO_4 + HCl$ (принимается вариант со средней солью) Реакция 3: $HCl + AgNO_3 \rightarrow HNO_3 + AgCl$

В **Щелочной Воздух** входит один из элементов азотной кислоты, который обозначен за X, то есть водород, азот или кислород. Также в реакции **Щелочного и Дефлогистированного Воздухов** образуется A и вода, то есть и **Дефлогистированный Воздух** не выходит за рамки этих элементов. Чуть дальше мы можем найти, что **Дефлогистированный Воздух** вступает в интенсивную реакцию с **Огненной Водой**, речь скорее всего о реакции горения, тогда **Дефлогистированный Воздух** — это, вероятнее всего, кислород $O_{2(r)}$. **Щелочной Воздух** также дает щелочную реакцию среды в водном растворе, является отлично растворимым и горючим, что позволяет уверенно заявить — это аммиак $NH_{3(r)}$. При сгорании аммиака могут образовываться вода, а также N_2 или NO. По условию газ A должен быть легче воздуха, под это подходит только азот N_2 . Следовательно, элемент X — азот N. **Нюхательный Спирт** — водный раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2 O_{(p-p)}$.

Реакция 4: $3 O_2 + 4 NH_3 \rightarrow 2 N_2 + 6 H_2O$

Реакция 5: AgCl_(осадок) + 2 NH_{3(конц)} → [Ag(NH₃)₂]Cl_(p-p) (принимаются другие анионы)



По данным элементного состава видно, что в **Огненной Воде** 2/9 атомов — это атомы углерода, а 6/9 — атомы водорода. Если предположить, что атомов в веществе всего 9, то молярная масса уже набегает 30, если возьмем 18 атомов — уже будет перебор. Тогда осталось понять, какой еще атом входит в соединение. При сгорании в кислороде образуется только CO_2 и H_2O , значит, в исходное вещество может дополнительно входить только кислород, следовательно, формула — C_2H_6O . Более честно это нужно записывать как C_2H_5OH — этиловый спирт или медицинский спирт. Для определения соединения $\mathbf{5}$ не нужно знать особенности свойств спиртов, достаточно рассчитать сколько атомов куда переходит и сделать вывод, что $\mathbf{5}$ — это C_2H_5CI .

Реакция 6: $3 O_2 + C_2H_5OH \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$

Реакция 7: HCl + C₂H₅OH \rightarrow C₂H₅Cl + H₂O

Реакцию Б со сплавом В запишем с учетом того, что мы знаем:

 $4 C_2H_5CI + \Phi p_xM_y \rightarrow$ Этиловая Жидкость + 4 MCI

Здесь мы подтверждаем, что металл M дает окрашивание пламени в желтый цвет, следовательно, MCI — это действительно хлорид натрия. Также очевидно, что формулу Этиловой Жидкости можно переписать так: $\Phi p_x(C_2H_5)_4$. Молярная масса соединения по расчетам составляет $8 \cdot 12 / 0,2970 = 323,2$ г/моль. Если вычесть все известные фрагменты, то на Φp_x останется 207,2 г/моль. Это идеально подходит под свинец Pb. Получается, Φ илософская Ртуть — это свинец, а сплав B — это PbNa4. Этиловая Жидкость — тетраэтилсвинец Pb(C_2H_5)4.

Необычное поведение некоторых осадков, а именно их растворение, может быть осуществлено с помощью образования комплексов — такое особенно часто встречается в солях d-металлов. Серебро, например, любит образовывать комплексы с двумя какиминибудь частицами (называются лигандами), если этих частиц в растворе много. Пример такой реакции — реакция 5 из данной задачи, а также упомянутое растворение хлорида серебра в избытке хлорида натрия: $AgCl + NaCl_{(из6)} \rightarrow Na^+ + [AgCl_2]^-$.



Разбалловка

Определение формул реактивов, элементов и веществ.

Реактив	Формула	Количество баллов
Дух Соли	HCl _(г) хлороводород	0,5
Муриевая Кислота	HCl _(p-p) соляная кислота	0,5
Адский Камень	AgNO _{3(тв)} нитрат серебра	1
Щелочной Воздух	NH _{3(г)} аммиак	0,5
Фил-ская Ртуть	РЬ _(тв) свинец	1
Дефлог-й Воздух	О _{2(г)} кислород	0,5
Аквафортис	HNO _{3(p-p)} азотная кислота	0,5
Трескучая Соль	NaCl _(тв) хлорид натрия	1
Купоросное Масло	H ₂ SO _{4(конц)} , серная кислота	0,5
Огненная Вода	C_2H_5OH , этанол (спирт)	1
Нюхат-й Спирт	NH _{3(p-p)} водный раствор аммиака	0,5
Этиловая ж-сть	Pb(C ₂ H ₅) ₄ , тетраэтилсвинец	1 (достаточно формулы)
Царская Водка	Смесь НNО _{3(к)} и HCl _(к)	0,5 (достаточно формул)
Элемент Х	Азот N	0,5
Вещество А	N ₂ азот	0,5
Вещество Б	C ₂ H ₅ Cl, хлорэтан	1 (достаточно формулы)
Сплав В	PbNa4 сплав свинца и натрия	1 (достаточно формулы)

Итого за определение формул и названий — максимум 12 баллов.

Реакции — по 1 баллу за каждую, итого максимум 7 баллов.

Ответ на вопрос про комплексообразование — максимум 1 балл.

Итого максимум за задачу 20 баллов.



Задача 6. Привет из Дармштадта (автор задачи Владимир Королёв)

Часть 1. Очень часто химики сталкиваются с задачей исследования неизвестных соединений. Например, минералов, примесей в воде или неожиданных продуктов синтеза. Массспектрометрия оказывается очень удобным методом исследования в таких случаях. Особенно он хорош тем, что для расшифровки масс-спектров достаточно всего лишь уметь считать молярные массы молекул и их фрагментов.

Суть метода в следующем. Вещество, состоящее из сложных молекул, например, серную кислоту H_2SO_4 , бомбардируют электронным пучком. В результате молекулы разлетаются на осколки, часто несущие на себе заряд. Эти фрагменты разделяют магнитным полем по соотношению массы к заряду фрагмента и считают — сколько осколков с данным соотношением масса/заряд образовалось. Например, S^{2+} и O^+ попали бы в одну категорию, поскольку у них одинаковое соотношение массы к заряду (32/2 и 16/1). В этой задаче все частицы на всех спектрах несут заряд +1. Масс-спектр серной кислоты представлен на рисунке 1, расположенном на странице 18 (надо посмотреть на рисунок в приложении!).

Чтобы его расшифровать нам поможет знание о том, что кислород и водород — практически моноизотопные элементы, в природе они почти на 100% состоят из изотопов 16 О и 1 Н. А вот природная сера состоит из смеси двух изотопов 32 S (около 95%) и 34 S (около 5%). Именно из-за них фрагменты серной кислоты, содержащие атомы серы, разбиваются на пары пиков. **Их высота пропорциональна доле изотопа в природной смеси.**

Из спектра видно, что серная кислота разлетелась на самые разные осколки: SO^+ , SO_2^+ , HSO_2^+ , SO_3^+ , HSO_3^+ , $H_2SO_4^+$, и так далее. Большинство из них не существуют в растворах и даже в нагретом газе живут лишь считанные секунды. Но это не должно вас смущать, процесс дробления молекул на осколки — случайный, электронный пучок, в отличие от вас, школьную химию не учил. Хорошо хоть атомы остались неделимыми.

- 1) Какому фрагменту соответствует пик с m/z = 100? Ответ: ${}^{1}H_{2}{}^{34}S^{16}O_{4}{}^{+}$. Пик примерно в 20 раз ниже, чем для ${}^{1}H_{2}{}^{32}S^{16}O_{4}{}^{+}$, как и должно быть.
- 2) Какому фрагменту соответствует пик с m/z = 81? Ответ: $^1H^{32}S^{16}O_3^+$. Это единственный способ собрать осколок с такой массой и заданными в задаче изотопами. Осколок аналогичен m/z = 65.

Часть 2. Многие соли — вещества с ионной связью и ионными кристаллическими решетками. Их строение в твердом виде кажется простым и понятным, но все меняется, если попытаться их испарить. Привыкшие к тесному соседству с большим количеством заряженных частиц, ионы стремятся и в виде газа объединяться в незаряженные кластеры из нескольких формульных единиц солей.

Возьмем безводный хлорид алюминия — удивительное вещество. К примеру, он плавится при всего 180°С, и это очень низкая температура плавления. «Эталон» ионной кристаллической решетки, хлорид натрия требует для плавления около 800°С. А еще его точно не стоит бросать



в воду. Пары безводного хлорида алюминия состоят из димерных молекул ($AlCl_3$)₂, что удалось установить в том числе и благодаря масс-спектрометрии. Однако масс-спектр хлорида алюминия слишком сложный и приводить мы его не будем.

А вам предлагается самостоятельно изобразить масс-спектр паров хлорида натрия, в которых встречаются частицы NaCl и $(NaCl)_2$.

- 1) Считайте, что образуются все возможные осколки.
- 2) Учтите, что натрий моноизотопный элемент с массовым числом 23, а хлор в природе состоит из двух изотопов.
- 3) 75% всех атомов хлора имеют массовое число 35, а 25% 37. Не забудьте, что это повлияет на высоту пиков на вашем спектре. Для каждой группы пиков примите высоту самого интенсивного за 1.

Изобразить масс-спектр паров хлорида натрия необходимо на рисунке 2 в приложении.

Сначала методично выпишем все возможные осколки Na₂Cl₂:

²³ Na ⁺	³⁵ Cl ⁺ (m/z=35)	$^{23}Na_2^+(m/z=46)$	²³ Na ³⁵ Cl ⁺ (m/z=58)	³⁵ Cl ₂ ⁺	23 Na $_{2}^{35}$ Cl $^{+}$ (m/z=81)
(m/z=23)				(m/z=70)	
	³⁷ Cl ⁺ (m/z=37)		²³ Na ³⁷ Cl ⁺ (m/z=60)	³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺	²³ Na ₂ ³⁷ Cl ⁺ (m/z=83)
				(m/z=72)	
				³⁷ Cl ₂ ⁺	
				(m/z=74)	

²³ Na ³⁵ Cl ₂ ⁺ (m/z=93)	²³ Na ₂ ³⁵ Cl ₂ ⁺ (m/z=116)
23 Na 35 Cl 37 Cl $^{+}$ (m/z=95)	²³ Na ₂ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺ (m/z=118)
$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}_{2}^{+}$ (m/z=97)	$^{23}\text{Na}_2^{37}\text{Cl}_2^+$ (m/z=120)

Каким должно быть соотношение числа ионов этих осколков? К этому вопросу можно подойти так:

3 хлора их 4 имеют вес 35

1 хлор из 4 имеет вес 37

Значит соотношение интенсивности пиков осколков, содержащих один атом хлора -3:1 m/z = (M) и (M+2).

Для пиков, содержащих два атома хлора можно применить такую логику. Сначала рассмотрим только один атом хлора, а про второй забудем. Он даст два типа осколков в отношении 3x:1x с массами (М) и (М+2). Теперь в этих осколках забудем про первый хлор и будем рассматривать только второй.

Тогда:

3х осколков (M) разойдется на две категории в соотношении 3:1, это (N) и (N+2)



1х осколков (M+2) разойдется на две категории в соотношении 3:1, это (N+2) и (N+4)

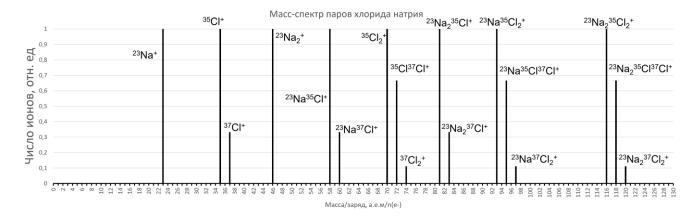
Осколков (N) тогда будет 3x*3/4 = 9/4 x

Осколков (N+2) тогда будет 3x*1/4 = 3/4 х

Осколков (N+2) тогда будет 1x*3/4 = 3/4 x (суммарно - 6/4 x)

Осколков (N+4) тогда будет $1x^*1/4 = 1/4$ х

Итого для каждого типа осколков, содержащего два хлора, соотношение интенсивностей линий 9:6:1. Оценивается только соотношение высот линий, абсолютная высота не оценивается



Часть 3. Мы попробуем воспользоваться масс-спектрометрией для того, чтобы изучить вещество X. Это хорошо известное вам бинарное вещество, соль, которая может быть получена сливанием двух бесцветных растворов: при этом она выпадает в виде светложелтого творожистого осадка. При нагревании она плавится уже при 558°C, при этом над расплавом появляются пары вещества X. Интересна химическая природа этих паров. Для их исследования была привлечена масс-спектрометрия, как наиболее чувствительный и надежный метод анализа.

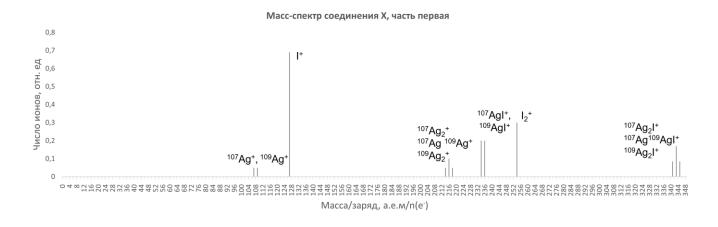
Вам предлагается проанализировать масс-спектр паров вещества X и определить из каких компонентов (нейтральных молекул!) они состоят. **Важное указание:** один из элементов входящих в бинарное вещество X — моноизотопный, а природная смесь изотопов второго элемента состоит из двух изотопов в соотношении примерно 50:50.

- 1) Определите вещество X воспользовавшись масс-спектром и описанием выше. Кратко поясните ответ.
- X это AgI. На спектре есть самый легкий раздвоенный пик, соответствующий массам 107 и 109 в среднем 108, это серебро. Самый легкий нераздвоенный пик должен содержать другой элемент, моноизотопный. И его m/z = 127, это конечно иод.
- 2) Каково число протонов и нейтронов в изотопах элементов, из которых состоит Х?
- $1^{\text{й}}$ нуклид это 107 Ag, нейтронов 60 шт, протонов 47 шт

 $2^{\rm M}$ нуклид это $^{109}{\rm Ag}$, нейтронов — 62 шт, протонов — 47 шт

 $3^{\rm M}$ нуклид это 127 I, нейтронов — 74 шт, протонов — 53 шт

- 3) Укажите на масс-спектре X (рисунок 3) химический и изотопный состав осколков, на которые разбились молекулы паров вещества X. Это главный вопрос в этой задаче.
- 4) Пары вещества X состоят из этих молекул: проверяется вхождение Ag_3I_3 , необязательно указывать I_2 Ag_1 , Ag_2I_2 ,







Разбалловка:

Определение осколков по m/z	1 балл	
Ошибка в элементном/изотопном составе	- 1/2 балла/ошибка	
Масс-спектр хлорида натрия	7 баллов	
Ошибка в составе осколков	-1 балл/ошибка	
Ошибка в соотношении интенсивностей	-1 балл/ошибка, но не больше 4 суммарно	
Масс спектр Х, расшифровка линий	8 баллов,	
Штраф за ошибки в элементном составе	-1 балл/ошибка	
Штраф за ошибки в изотопном составе	-1 балл/ошибка, но не больше 4 суммарно	
Определение X	1 балл	
Ошибка в определении X	-1 балл/ошибка	
Определение состава нуклидов	2 балла	
Ошибка в определении p+, n ⁰ , массы	-1 балл/ошибка	
Определение Ag ₃ I ₃ в составе паров	1 балл	

Суммарно 20 баллов.