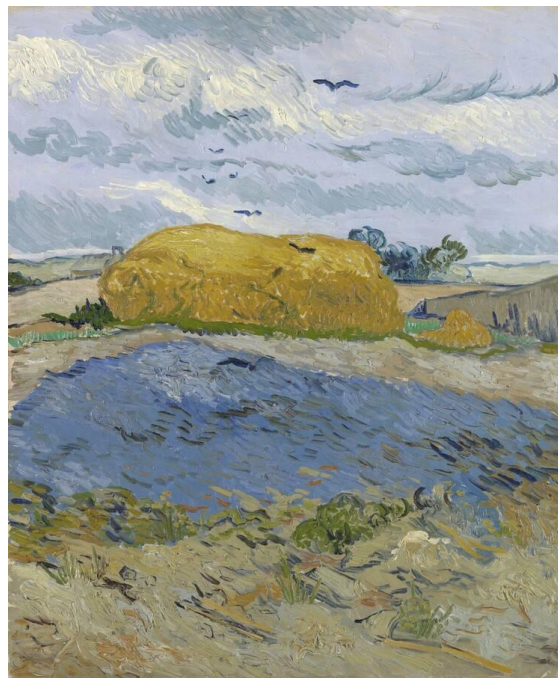


Задача 1. Химия постимпрессионизма или почему не стоит облизывать картины Ван Гога (автор задачи Евгений Анохин)

Ван Гог известен своими картинами, полными насыщенных ярких цветов. К сожалению, некоторые из использованных художником пигментов со временем или потускнели, или радикально изменили свою окраску. Попробуем разобраться в процессах деградации пигментов на примере пейзажа «Стога сена под дождливым небом».



Для написания картин так называемого «Оверсюр-Уазского периода» Ван Гог использовал оранжево-красный пигмент *minium*, представляющий собой оксидный минерал. Этот пигмент под действием света и воздуха постепенно превращается в белое вещество **D**. Исследования показали, что это превращение происходит в несколько стадий: вначале *minium* претерпевает фотохимическое восстановление, превращаясь в вещество **A** (реакция 1), которое затем под действием воздуха превращается в основной минерал **B** (реакция 2), который продолжает поглощать газы из воздуха вплоть до полного превращения в гидроцеррусит (минерал **C**, реакция 3). На последней стадии старения пигмента гидроцеррусит превращается в среднюю соль **D** (реакция 4). Интересно, что при нагревании немногим выше 300°C вещество **D** разлагается с выделением бесцветного газа, практически не имеющего запаха и не поддерживающего горение, назад в вещество **A** (реакция 5).

Все описанные вещества были подвергнуты химическому анализу; данные анализа приведены в таблице.

| Вещество | <i>minium</i> | B | C |
|----------------------------|---------------|----------|----------|
| Массовая доля металла, % | 90,66 | 81,83 | 80,14 |
| Массовая доля кислорода, % | 9,34 | 15,17 | 16,50 |

- 1) Пользуясь результатами анализов, приведенных в таблице, определите состав пигмента и веществ **A-D**.
- 2) Напишите уравнения пяти упомянутых в задаче реакций.
- 3) Напишите уравнения взаимодействия пигмента *minium* с а) азотной кислотой; б) концентрированной соляной кислотой.

Решение и разбалловка

1) Для начала посчитаем оксидный минерал *minium*. Про него мы знаем содержание кислорода, значит, можем посчитать его молярную массу в предположении количества кислорода.

$$\text{Э}_x\text{O}_y: \omega_o = \frac{16y}{x \cdot M_{\text{Э}} + 16y} \Rightarrow M_{\text{Э}} = \frac{16y}{x} \left(\frac{1}{\omega_o} - 1 \right)$$

Столбцы соответствуют количеству кислорода в соединении, а строки — атомов металла.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1 | 155,3062 (—) | 310,6124 (—) | 465,9186 (—) | 621,2248 (—) |
| 2 | 77,6531 (—) | 155,3062 (—) | 232,9593 (~ Th) | 310,6124 (—) |
| 3 | 51,76874 (Cr) | 103,5375 (~ Rh) | 155,3062 (—) | 207,0749 (Pb) |
| 4 | 38,82655 (—) | 77,6531 (—) | 116,4797 (—) | 155,3062 (—) |

Очевидно, что варианты Cr₃O и Rh₃O₂ абсолютно неправдоподобны с точки зрения химии. Остается не очень хорошо подходящий по молярной массе оксид Th₂O₃ и неплохо подходящий Pb₃O₄. Разумнее выглядит вариант со свинцом, поскольку у него абсолютно точно есть такой смешанный оксид (+2, +4), к тому же, это минерал красно-оранжевого цвета. Если вы не знаете цвет минерала, то про краски на основе свинца вы точно могли хотя бы раз слышать. Для тория более распространенной степенью окисления в случае оксидов является «+4».

Соединение А получено фотохимическим восстановлением Pb₃O₄, значит, в нем только свинец «+2». Тогда А — PbO.

Судя по описанию, речь в задаче идет про взаимодействие соединений свинца с CO₂ и парами воды (поскольку эти газы содержатся в воздухе, кроме того, углекислый газ подходит под описание «бесцветный газ, практически не имеющий запаха, не поддерживающий горение»).

Рассчитаем формулы веществ **B** и **C**:

Число атомов свинца в формулах веществ относится к числу атомов кислорода как отношение массовых долей этих элементов, деленых на их атомные массы.

$$\text{Pb} : \text{O} = 81.83 / 207.2 : 15.17 / 16 = 0.395 : 0.948 = 1 : 2.4 = 5 : 12$$

Pb₅O₁₂XYZ, где XYZ — какие-то другие элементы в соединении; скорее всего там есть углерод.

Посчитаем молярную массу остатка этого соединения с учетом того, что там должно быть 5 атомов свинца, а затем вычтем 5 атомов свинца и 12 атомов кислорода:

$5 \cdot 207.2 / 0.8183 - 5 \cdot 207.2 - 12 \cdot 16 = 38$; нам сказано, что это основной минерал, значит в нем точно есть водород в -ОН группах; можно предположить, что он является карбонатом (образуется из-за взаимодействий с CO₂, находящимся в воздухе). Тогда цифра 38 разбивается на три атома углерода (3*12) и два атома водорода.

Получается, что в нашем соединении должны быть 2 ОН-группы и три карбоната.

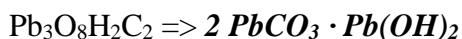
Pb₅(OH)₂(CO₃)₃ — не сходится ни по количеству кислорода (на 1 меньше, чем рассчитано), ни по заряду — получается, что тут есть лишний Pb²⁺. Тогда можно предположить, что оставшийся кислород связан со свинцом по типу оксида. Тогда формула минерала **B** может быть представлена как: **PbO · Pb(OH)₂ · 3 PbCO₃**.

Исходя из названия и описания превращений, можно ожидать, что в гидроцеррусите будет водород, и что содержание углерода в минерале будет больше (дольше подвергается воздействию углекислого газа). Повторим расчет соотношения свинца и кислорода:

$$\text{Pb} : \text{O} = 80.14 / 207.2 : 16.50 / 16 = 0.387 : 1.031 = 1 : 2.665 = 3 : 8$$

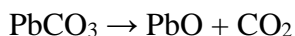
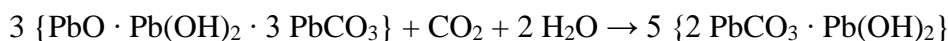
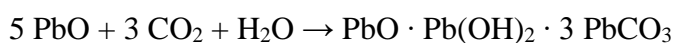


$$3 * 207.2 / 0.8014 - 3 * 207.2 - 8 * 16 = 26 = 2 \text{ C} + 2 \text{ H}$$



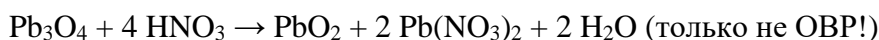
Средняя соль **D** — PbCO_3 .

2) Пять уравнений реакций:

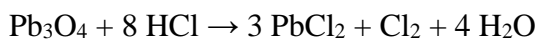


3) Уравнения реакции свинцового сурика

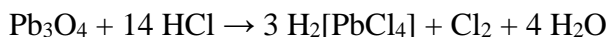
а) *minium* + азотная кислота



б) *minium* + концентрированная соляная кислота



или



Разбалловка:

Определен *minium* и вещество **D** — по 1,5 балла за каждое

Определены вещества **A-C** (с расчётами) — по 2 балла

Реакции 1-4 — по 1,5 балла за каждую

Реакция 5 — 1 балл

Правильные уравнения реакции *minium* с соляной и азотной кислотами — по 2 балла за каждое.

Задача 2. ЭТА ЗАРАЗНЫЙ ГУГЕНОТ (автор задачи Алексей Тишкин)

Для проведения определённых синтезов лаборатория заказала три баллона с газами. Однако, курьерская служба перепутала адреса доставки, и в лаборатории привезли три одинаковых неподписанных баллона, содержащих газы (А, В, С).

В качестве первого опыта в лаборатории провели эксперимент по определению плотности газов. Оказалось, что все они совпадают, и при нормальных условиях равны 1,25 г/л.

Далее порция каждого из газов объёмом 0,42 л при н.у. была смешана с таким же объёмом кислорода и помещена каждая в свою колбу объёмом 0,84 л (соответственно смесь газа А с кислородом в первую колбу, смесь газа В с кислородом во вторую колбу, соответственно смесь газа С с кислородом в третью колбу). Через каждую смесь пропустили мощный электрический разряд. После протекания всех химических реакций, содержимое в каждой колбе охладили до 0 °С.

В первой колбе итоговое давление совпало с исходным, а после синтеза в колбе осталось только одно вещество.

Во второй колбе давление упало в 1,5 раза и сконденсировалась бесцветная жидкость.

В третьей колбе итоговое давление уменьшилось на одну четверть по сравнению с начальным.

Всё содержимое второй и третьей колбы смешали и пропустили через 100 г 10%-ного раствора гидроксида натрия.

- 1) Определите зашифрованные газы, ответ подтвердите расчётом или логическими рассуждениями.
- 2) Приведите все уравнения описанных реакций.
- 3) Укажите качественный состав раствора, полученного в последнем опыте, и определите массовые доли всех соединений в нём.
- 4) Предложите ещё один газ D, плотность которого при н.у. отличается менее чем на 2% от плотности зашифрованных газов. Приведите уравнение его взаимодействия с кислородом.
- 5) Приведите уравнение реакции газа С с горячим концентрированным раствором гидроксида натрия. Как называется продукт этой реакции?

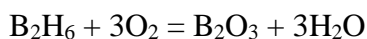
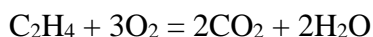
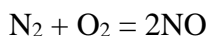
Решение и разбалловка

1) По плотности при н.у. можно определить молярную массу газов:

$$M = \rho \cdot V_m = 1,25 \frac{\text{г}}{\text{л}} \cdot 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} = 28 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Газов, обладающих такой молярной массой, всего четыре N_2 , CO , C_2H_4 , B_2H_6 (молярная масса последнего, конечно, 27,6 г/моль, но также близка).

2) Запишем уравнения реакций всех этих газов с кислородом:



Как видно, суммарное количество газов сохраняется неизменным только в случае взаимодействия азота и кислорода. Соответственно, газ **A** – это N_2 .

В случае диборана в итоговой смеси не остаётся веществ, являющихся газами при н.у. Значит, диборан не подходит на роль зашифрованных веществ.

Этилен при горении образует воду, которая при н.у. сконденсируется как бесцветная жидкость. А угарный газ таких продуктов не даёт. Соответственно, газ **B** – C_2H_4 , а газ **C** – CO .

Разумеется, к аналогичному выводу можно прийти, если рассматривать изменения давления в колбе.

3) Итоговое содержимое второй и третьей колб – это углекислый газ и вода. Исходно в каждой колбе было по 0,42 л (при н.у.) каждого из газов, или 0,01875 моль.

Для горения во второй колбе кислород был в недостатке, поэтому в этой колбе после реакции останется:

$$v(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,01875 - 0,01875/3 = 0,0125 \text{ моль}$$

$$v(\text{CO}_2) = 2/3 \cdot 0,01875 = 0,0125 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 2/3 \cdot 0,01875 = 0,0125 \text{ моль}$$

Для горения в третьей колбе кислород был в избытке, поэтому в этой колбе после реакции останется:

$$v(\text{O}_2) = 1/2 \cdot 0,01875 = 0,009375 \text{ моль}$$

$$v(\text{CO}_2) = 0,01875 \text{ моль}$$

После смешения итоговая смесь будет выглядеть следующим образом:

$$v(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,0125 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 0,0125 \text{ моль}$$

$$v(\text{O}_2) = 0,009375 \text{ моль}$$

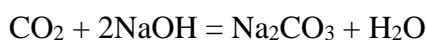
$$v(\text{CO}_2) = 0,0125 + 0,01875 = 0,03125 \text{ моль}$$

При пропускании в раствор гидроксида натрия кислород и этилен не поглощаются, вода смешивается с раствором, а углекислый газ прореагирует.

$$m(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 100 = 10 \text{ г}$$

$$v(\text{NaOH}) = 10/40 = 0,25 \text{ моль}$$

По сравнению с количеством углекислого газа гидроксид натрия находится в большом избытке, поэтому будет протекать следующая реакция:



$$\text{Значит, } v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,03125 \text{ моль, а } m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,03125 \cdot 106 = 3,3125 \text{ г.}$$

При этом итоговая масса раствора составит:

$$m(\text{р-ра}) = 100 + 0,03125 \cdot 44 = 101,375 \text{ г}$$

$$\text{Соответственно, } \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3,3125/101,375 \cdot 100\% = 3,27\%.$$

При этом в растворе останется NaOH.

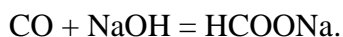
$$v(\text{NaOH}) = 0,25 - 0,03125 \cdot 2 = 0,1875 \text{ моль.}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,1875 \cdot 40 = 7,5 \text{ г}$$

$$\omega(\text{NaOH}) = 7,5/101,375 \cdot 100\% = 7,40\%$$

Единственное оставшееся в растворе вещество – это вода. $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 89,33\%$.

- 4) Угарный газ реагирует с раствором гидроксида натрия с образованием формиата натрия (метаната натрия):



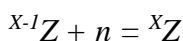
ЭТА ЗАРАЗНЫЙ ГУГЕНОТ (разбалловка)

- 1) Определение трёх газов – 6 баллов (3 по 2 балла). При отсутствии какого-либо рассуждения, приводящего к определению этих газов – 0 баллов.
- 2) Написание 4 уравнений реакций – 4 балла (4 по 1 баллу).
- 3) Определение избытка гидроксида натрия и вывод, что в растворе находятся Na_2CO_3 , NaOH и H_2O – 2 балла. Расчёт всех массовых долей веществ – 4 балла (2 по 2 балла, достаточно определить массовые доли карбоната натрия и гидроксида натрия).
- 4) Указание диборана B_2H_6 , как подходящего газа – 1 балл. Написание уравнение его реакции с кислородом – 1 балл.
- 5) Написание реакции CO с гидроксидом натрия – 1 балл. Указание правильного названия HCOONa – 1 балл.

Суммарно – 20 баллов.

Задача 3. Демоны проходят даже сквозь стены (автор задачи Глеб Алёшин)

Радиоактивный изотоп X_Z не встречается в природе из-за малого периода полураспада. Тем не менее человек его получает в промышленных количествах, так как он имеет важные практические применения. Для его получения единственный стабильный изотоп этого же элемента облучают нейтронами, при этом масса атома увеличивается на 1 а.е.м.:



Изотоп X_Z распадается, испуская один электрон из ядра (β -частицу), в результате образуется стабильный изотоп элемента **Y**.

Металл **Y** хорошо растворяется в соляной кислоте с образованием соли **A** изумрудно-зеленого цвета. Кроме того, металл **Y** может реагировать с угарным газом с образованием вещества **B** (массовая доля элемента **Y** в **B** — 34,38%).

Металл **Z** также хорошо растворяется в соляной кислоте с образованием соли **C** светло-розового цвета. При добавлении к полученному раствору избытка гидроксида натрия выпадает осадок соединения **D** светло-розового цвета. После фильтрования и прокаливания осадка на воздухе образуется оксид **E** (массовая доля элемента **Z** в **E** — 73,42%).

- 1) Определите элементы **Y** и **Z**, ответ подтвердите расчетами.
- 2) Определите вещества **A–E**, напишите уравнения всех описанных реакций.
- 3) О каком изотопе X_Z идет речь в начале задачи? Предположите, как он может быть использован в пищевой промышленности.

Решение и разбалловка

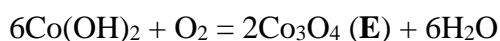
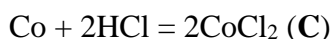
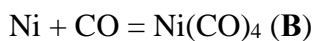
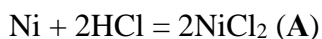
Пункт 1.

Y – никель (2 б)

Z – кобальт (2 б)

Расчет элемента или подтверждение элемента расчетом – 2 б

Пункт 2.



По 1 баллу за каждое вещество и по 1 баллу за каждое уравнение.

Пункт 3.

Так как указано, что масса при облучении увеличивается на 1 а.е.м. относительно массы природного изотопа, то имеется в виду ^{60}Co (3 балла). Период его полураспада – 5.3 года. Так как при распаде он излучает высокоэнергетическое излучение с энергией 1173 и 1333 кэВ, то в пищевой промышленности он может быть использован для стерилизации продуктов, не подвергая их при этом термической обработке. В том числе данный метод используется для стерилизации продуктов в закрытой герметичной упаковке для увеличения их срока хранения (1 балл).

Итого: 20 баллов

Задача 4. Три богатыря (автор задачи Александр Соболев)

Три богатыря возвращались из леса в деревню и случайно обнаружили литровую бутылку с прозрачной жидкостью, на которой не было ничего написано. Молодой и легкомысленный Алёша без лишних слов открыл емкость и глотнул, однако тут же поморщился. «Что за соленая гадость?» - воскликнул добрый молодец. Богатыри приняли решение исследовать содержимое раствора, ведь его могла приготовить злая Баба-Яга.

Придя в лабораторию, Алёша быстро схватил банку с ацетатом цинка-уранила $ZnUO_2(CH_3COO)_4$, ведь он только вчера прочитал, что это один из немногих реактивов, с помощью которых можно устанавливать количество натрия. Добавив избыток реактива к 10 мл раствора **X** из бутылки, он наблюдал выпадение желтого осадка ацетата уранила-цинка-натрия. Взвесив его количество (8,42 г) и проведя быстрые расчеты, он воскликнул: «Все ясно! В раствор **X** положили 32,04 грамма хлорида натрия!»

Более мудрый Добрыня Никитич решил провести еще пару опытов: для начала он добавил небольшое количество соляной кислоты в аликвоту раствора и наблюдал выделение газа. Далее Добрыня добавил к 10 мл раствора избыток хлорида бария. В пробирке выпал белый осадок, который легко растворяется в кислотах с выделением газа без запаха. Добрыня взвесил массу осадка (0,117 г) и изрек: «Алёша, ты был неправ! В растворе **X** содержится 28,566 грамм хлорида натрия и 6,295 грамм вещества **Y**!»

Дремавший Илья Муромец проснулся от крика Добрыни и тоже решил принять участие в аналитических экспериментах. Он также добавил к аликвоте раствора **X** немного кислоты, но решил осторожно, с соблюдением техники безопасности, понюхать выделяющиеся газы. Илья обнаружил, что из раствора выделяется газ с резким кислым запахом. Тогда он сначала добавил к 10 мл раствора **X** хлорид бария, отделил раствор от выпавшего осадка, а затем добавил к оставшемуся раствору хлорид железа (III). При этом Илья наблюдал образование раствора соли **A** темно-красного цвета. При кипячении пробирки богатыри заметили образование темно-красных кристаллов **Z** (масса 0,1043 г, брутто-формула $FeH_5C_2O_4$). «Ну вот теперь все окончательно ясно», — улыбнулся Илюша и объяснил более молодым коллегам что было в растворе **X** и какие вещества добавлялись при его приготовлении.

Вопросы:

- 1) Определите химический состав кристаллов ацетата уранила-цинка-натрия, полученных Алёшей.
- 2) Установите состав осадка, полученного Добрыней, а также вещество **Y**, которое он предположил в растворе **X**.
- 3) Какие газы выделялись при добавлении к аликвотам раствора **X** кислот?
- 4) Установите рациональные формулы солей **A** и **Z**, если известно, что соль **A** средняя, а соль **Z** таковой не является. Напишите реакцию, происходящую при кипячении раствора **A**.
- 5) Предположите, какие три вещества могли быть использованы при изготовлении раствора **X** и рассчитайте их массы, если известно, что все три являются пищевыми добавками.
- 6) Рассчитайте массовые доли веществ, содержащихся в растворе **X**, найденном богатырями.

Решение и разбалловка

Начнем с установления формулы ацетата натрия-цинка-уранила. Раз Алеша решил, что в растворе X было 32,04 грамма хлорида натрия, то получим количество вещества $n_1 = 32,04/58,5 = 0,547692$ моль. Предположим, что в составе сложного ацетата один атом натрия на формульную единицу, тогда его молекулярную массу можно определить как $8,42 \cdot 100/0,547692 = 1537,4$ г/моль. Коэффициент 100 возникает при переходе от аликвоты в 10 мл к исходной бутылке объемом 1 л. Вычитая цинк и натрий получаем большой остаток 1449. Предположим, что состав вещества $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_x(\text{CH}_3\text{COO})_y$. Легко заметить, что исходя из валентностей $y=2x+1+2=2x+3$. Перебирая значения x получим:

| x | $(\text{UO}_2)_x(\text{CH}_3\text{COO})_y$ | Масса фрагмента |
|---|---|-----------------|
| 1 | $(\text{UO}_2)_1(\text{CH}_3\text{COO})_5$ | 565 |
| 2 | $(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ | 953 |
| 3 | $(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$ | 1341 |
| 4 | $(\text{UO}_2)_4(\text{CH}_3\text{COO})_{11}$ | 1999 |

Видим, что при $x=4$ масса превышает необходимое значение, а при $x=3$ не добирает, причем не хватает 108 а.е.м. В кристаллах никогда не стоит забывать про возможность включения в формулу кристаллизационной воды, проверим гипотезу о ее наличии: $108/18 = 6$. Получается, формула искомого ацетата натрия-цинка-уранила $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ошибка Алеши заключается в том, что своим методом анализа он всего лишь установил количество натрия в растворе, однако оно может складываться из различных веществ.

Добрыня в своем опыте получил белый осадок соли бария, которая при растворении в кислотах не дает запаха, но выделяет газ. Таким образом логичнее всего предположить, что это карбонат бария. Его количество в 1 литре $n_2 = 0,117 \cdot 100/197 = 0,0594$ моль. Проверим, сходится ли это со словами Добрыни. Победитель Змея-Горыныча мог подумать, что в растворе X изначально был хлорид натрия и карбонат натрия. Масса карбоната таким образом составляет $0,0594 \cdot 106 = 6,296$ г, что сходится с его словами. Массу хлорида натрия он считает как разницу между значением Алеши и удвоенным значением карбоната натрия (так как в карбонате натрия содержится 2 атома натрия): $(0,5477 - 2 \cdot 0,0594) \cdot 58,5 = 25,09$ г. Таким образом вещество Y – карбонат натрия Na_2CO_3 .

Опыт Ильи Муромца по добавлению кислоты свидетельствует о том, что в растворе помимо карбонат-аниона содержится еще один анион слабой кислоты, который при добавлении сильной кислоты протонируется и в виде газа улетает из раствора. Кислый запах и информация о пищевых добавках позволяет предположить, что речь идет об уксусной кислоте. Получается, что газы, выделяющиеся при добавлении кислот к раствору – это CH_3COOH и CO_2 . Тогда средняя соль A – это ацетат железа (III). При кипячении образуется соль, в состав которой должны входить ионы железа и ацетат-анионы, но при этом она не является средней. Брутто-формула ацетат-аниона $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Тогда очевидно, что в составе Z всего один ацетат-анион. Помимо него остается две OH фрагмента, таким образом Z – $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ – основной ацетат железа (III). Реакция, происходящая при кипячении, следующая:

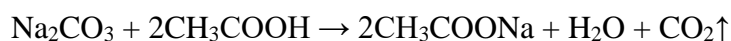


Если масса осадка 0,0348, то количество вещества $n_3 = 0,0348/149 = 0,2336$ ммоль. Суммарное количество ацетат-анионов в 10 мл раствора X в 3 раза больше, так как в соли Z соотношение железо : ацетат 1:1, а в исходном ацетате железа 1:3. То есть в 10 мл раствора

X количество ацетат-анионов составляет $0,2336 \cdot 3 = 0,7$ ммоль, а в 1 литре $0,7 \text{ ммоль} \cdot 100 = 0,07$ моль.

Первоначальное отделение карбонат-анионов было необходимо для того, чтобы они не оказали мешающее влияние на опыт с хлоридом железа.

В качестве веществ, которые могли быть добавлены в раствор, логично предположить хлорид натрия, карбонат натрия и уксусную кислоту. По имеющейся у нас информации, мы знаем, что в литре раствора X содержится: 0,5477 моль Na; 0,0594 карбонат-анионов; 0,07 моль ацетат-анионов. Ацетат-анионы могли образоваться из уксусной кислоты при реакции с карбонатом натрия:



Так как в растворе содержится карбонат-анионы, то в этой реакции уксусная кислота изначально была в недостатке, значит, 0,07 моль ацетат-анионов образовалось из 0,07 моль уксусной кислоты. Масса $m(\text{уксус}) = 0,07 \cdot 60 = 4,2$ г. При этом было израсходовано 0,035 моль карбоната натрия, и еще 0,0594 карбоната осталось. Таким образом, исходное количество карбоната натрия было равно $0,035 + 0,0594 = 0,0944$ моль. Масса $m(\text{карбонат}) = 0,0944 \cdot 106 = 10$ г. Хлорид натрия можно рассчитать как разницу значения общего количества, рассчитанного Алешей, и удвоенного количества карбоната, уточненный расчет которого провел Илья: $0,5477 - 2 \cdot 0,0944 = 0,359$ моль. Масса поваренной соли $m(\text{соль}) = 0,359 \cdot 58,5 = 21$ г.

При смешивании данных веществ происходит упомянутая реакция между карбонатом натрия и уксусной кислотой, в итоге в финальном растворе остается хлорид натрия, карбонат натрия и ацетат натрия. Для расчета массовой долей посчитаем суммарную массу раствора: $m_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{CH}_3\text{COOH}) + m(\text{NaCl}) - m(\text{CO}_2) = 1000 + 10 + 4,2 + 21 - 0,035 \cdot 44 = 1033,7$ г (допускаются расчеты с $m_{\text{р-ра}} = 1000$ г). Далее рассчитываем массы ацетата и карбоната натрия в растворе после вытеснения углекислого газа. $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0594 \cdot 106 = 6,3$ г; $m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,07 \cdot 82 = 5,74$ г. Массовые доли:

$$\omega(\text{NaCl}) = 21/1033,7 = 2.03\%$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6,3/1033,7 = 0.61\%$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COONa}) = 5,74/1033,7 = 0.56\%$$

Разбалловка:

Определение веществ необходимо проводить или подтверждать по численным данным или ярко выраженным химическим свойствам. «Угаданные» формулы не оцениваются.

| | |
|--|------------------|
| Расчет $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 3 балла |
| Осадок Добрыни – карбонат бария | 1 балл |
| Вещество Y – карбонат натрия | 1 балл |
| Выделение CH_3COOH | 1 балл |
| Выделение CO_2 | 0,5 балла |
| A – $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | 0,5 балла |
| Z – $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ | 3 балл |
| Уравнение получения Z из A | 1 балл |
| NaCl как исходный реагент | 1 балл |
| CH_3COOH как исходный реагент | 1 балл |
| Na_2CO_3 как исходный реагент | 1 балл |
| Масса NaCl | 1 балл |
| Масса CH_3COOH | 1 балл |
| Масса Na_2CO_3 | 1 балл |
| Массовая доля NaCl | 1 балл |
| Массовая доля CH_3COONa | 1 балл |
| Массовая доля Na_2CO_3 | 1 балл |
| Итого | 20 баллов |

Задача 5. Как судоку, только кемоку (автор задачи Владимир Королёв)

Вечерело.

Загадочно улыбаясь, учитель химии выдал Саше и Маше семь пробирок с растворами, подписанных буквами А, Б, В, Г, Д, Е, Ж. К пробиркам прилагался листочек со списком реактивов. Как оказалось, в каждой из пробирок был 0,1 М раствор одного из веществ: фторида натрия, гидроксида бария, сульфата цинка, нитрата серебра, гидроксида натрия, хлорида кальция или сульфита калия. В разных пробирках — разные вещества.

Учитель попросил Сашу и Машу выяснить, что находится в каждой из пробирок, не используя при этом никаких дополнительных реактивов, и дал им доступ к неограниченным запасам чистых пробирок и пипеток из лаборантской. Все пробирки с веществами выглядели совершенно одинаково: прозрачные растворы без единого намека на содержимое.

Чтобы получить хоть какую-то информацию, Саша и Маша начали попарно смешивать растворы из пробирок — по 0,5 мл из каждой. Если в результате смешивания растворов выпадал осадок, они отмечали это в табличке стрелочкой вниз. Завершив эксперименты, школьницы отправились домой, в надежде разгадать ребус дома. По пути Маша вспомнила, что в паре случаев осадок не был белым, но она забыла это записать. Саша тоже вспомнила, что видела осадок темного цвета, но тоже не записала это, понадеявшись на память.

Оказалось, что записанных данных не хватило для решения загадки учителя. На следующий день учитель пообещал зачесть школьницам решение за полный балл, если они завершат его, смешав ровно два раствора.

- 1) Используя таблицу, определите как можно больше растворов в пробирках. Кратко поясните решение.
- 2) Опишите последний эксперимент, который поможет девочкам завершить решение задачи. Укажите, какие растворы и в каких пропорциях необходимо смешать. Какие наблюдения позволят вам решить задачу?
- 3) Запишите уравнения всех возможных химических реакций между этими растворами.

| | А | Б | В | Г | Д | Е | Ж |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| А | | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | | ↓ |
| Б | ↓ | | ↓ | ↓ | | | |
| В | ↓ | ↓ | | ↓ | ↓ | | ↓ |
| Г | ↓ | ↓ | ↓ | | ↓ | ↓ | ↓ |
| Д | ↓ | | ↓ | ↓ | | ↓ | ↓ |
| Е | | | | ↓ | ↓ | | |
| Ж | ↓ | | ↓ | ↓ | ↓ | | |

Решение и разбалловка

Для начала воспользуемся таблицей растворимости и запишем все возможные осадки при смешивании растворов. М и Н в таблице означают, что произойдет выпадение осадка. У гидроксида серебра стоит прочерк — это соединение разлагается и дает коричневый осадок оксида. То есть тоже дает осадок.

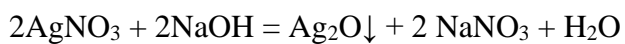
Получаем, что NaF должен дать два осадка в реакциях (Е), NaOH — три осадка (Б), K₂SO₃ — четыре осадка (Ж), CaCl₂ — шесть осадков (Г). Ba(OH)₂, ZnSO₄ и AgNO₃ дают по пять осадков каждый. Это не позволяет их различить напрямую по числу осадков в экспериментах Саши и Маши.

| | AgNO ₃ | NaOH | ZnSO ₄ | CaCl ₂ | Ba(OH) ₂ | NaF | K ₂ SO ₃ |
|--------------------------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|---------------------|-----|--------------------------------|
| AgNO ₃ | | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | | ↓ |
| NaOH | ↓ | | ↓ | ↓ | | | |
| ZnSO ₄ | ↓ | ↓ | | ↓ | ↓ | | ↓ |
| CaCl ₂ | ↓ | ↓ | ↓ | | ↓ | ↓ | ↓ |
| Ba(OH) ₂ | ↓ | | ↓ | ↓ | | ↓ | ↓ |
| NaF | | | | ↓ | ↓ | | |
| K ₂ SO ₃ | ↓ | | ↓ | ↓ | ↓ | | |

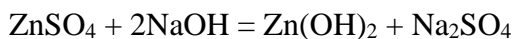
Гидроксид бария, в отличие от нитрата серебра и сульфата цинка не дает осадка с гидроксидом натрия. Значит в пробирке Д у нас Ba(OH)₂. Отличить нитрат серебра от сульфата цинка по имеющимся данным невозможно. Для этого нужен дополнительный эксперимент по различению А и В

Авторское решение: Смешать **A/B** с большим избытком **Б** (NaOH).

Нитрат серебра даст темно-коричневый осадок оксида



Сульфат цинка даст осадок гидроксида, который затем растворится.



Также можно зачесть: Ва(OH)₂ вместо NaOH, сульфит калия с указанием восстановления серебра до металла (темный осадок), любой другой адекватный вариант.

Источником вдохновения для задачи «Кемоку» послужил практический тур Международной химической олимпиады 1979 года в Ленинграде.

Разбалловка:

| | |
|---|-------------------|
| За каждое из правильно определенных Б, Г, Д, Е, Ж | 2 * 5 = 10 баллов |
| За описание финального эксперимента с А, В | 4 балла |
| Уравнения реакций А и В | 3*2 = 6 баллов |

Задача 6. Какой ты Смешарик? (автор задачи Данила Деянков)

П: Тут такое дело... Провёл я два эксперимента со сплавлением переходного металла **X** и желтого неметалла **Y**. Думал воспроизводимость реакции подтвердить, а в итоге вышло совсем наоборот: в первом случае получил **A** (реакция 1), а во втором **B** (реакция 2).

К: Да вообще химия достаточно сложная наука: то получаешь не совсем то, что хочешь; то получаешь, а уже не хочешь; а то и вовсе не знаешь, чего хочешь на самом деле.

П: Ну, я прикинул, что там получиться могло и решил химическими методами свои догадки проверить. Кинул я эти продукты в воду: в стакане с **A** выпал осадок **A₁** (реакция 3), который растворился как в соляной кислоте с образованием **A₂** (реакция 4), так и в щелочи с образованием **A₃** (реакция 5).

К: А с **B** что у тебя произошло?

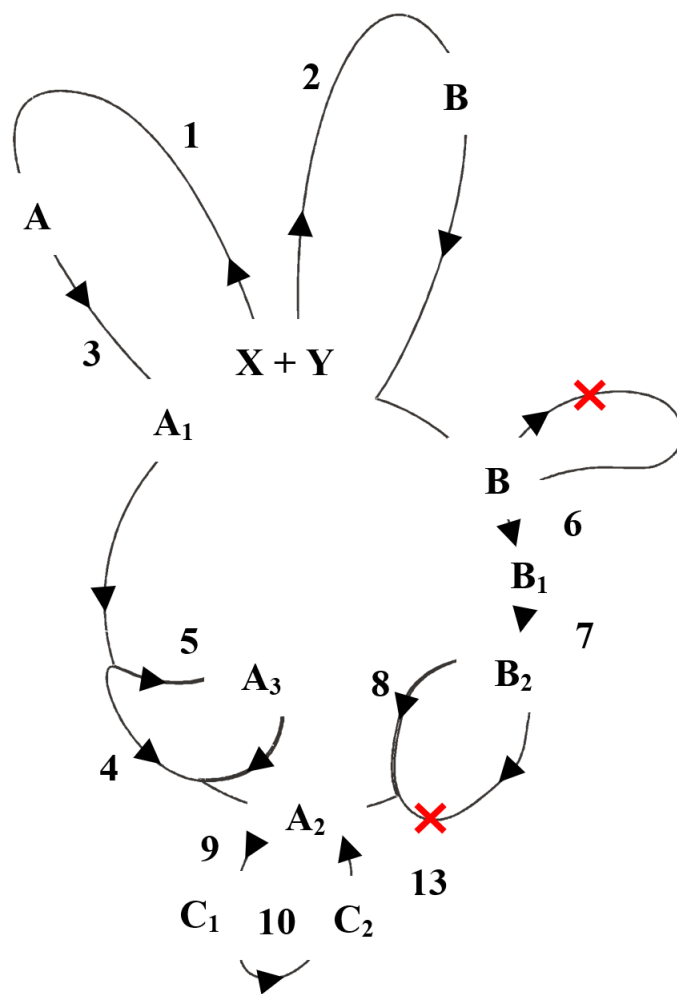
П: Там всё гораздо интереснее. Все реакции с **B** и последующими веществами проводил в инертной атмосфере (без кислорода). В воде **B** не растворился. С щелочью он не реагирует, зато растворяется в соляной кислоте с образованием **B₁** (реакция 6). А вот **B₁** уже с щелочью прореагировал с образованием желтого осадка **B₂** (реакция 7). Думал осадок растворить в избытке щелочи, как и в первом случае, а он возьми и не растворись: видимо основные свойства сильнее. От горя я **B₂** залил соляной кислотой и убрал из инертной атмосферы. На воздухе, как я и предполагал, из **B₂** получилось соединение **A₂** (реакция 8).

П: Вот это да...

К: Это ещё что. Решил я из **A₂** снова получить осадок **A₁** — уж больно мне зелёный цвет его нравится. Начал в лаборатории искать водный раствор аммиака, нашёл только баллон с надписью NH_3 . “Ну, какая разница?” — подумал я и начал пропускать его через раствор соли **A₂**. Через некоторое время раствор окрасился в желтый цвет.

П: Эм, не мог же аммиак окислить **X** до высшей степени окисления, чтобы раствор желтым стал. Это вообще бред какой-то.

К: Вот и я так подумал. Погуглил, и оказалось, что я получил вещество **C₁** (реакция 9), там аж шесть эквивалентов аммиака! Только вот оно мне не надо, поэтому я решил нагреванием получить обратно **A₂**, но как обычно что-то пошло не так... Упарил почти до конца и получил зелёные кристаллы **C₂** (реакция 10). Интересно, что, если к растворам **C₁** и **A₂** по каплям добавить избыток AgNO_3 , выпадет одинаковое количество белого осадка (реакции 11, 12), а с **C₂** такой фокус не пройдёт: с AgNO_3 реакция не идёт. Но я не отчаялся, продолжил нагревание и всё-таки получил вещество **A₂** назад (реакция 13).



Вопросы:

- 1) Определите вещества **X**, **Y**, **A** и **B**, если мольные доли **Y** в **A** и **B** соотносятся, как 0.6 : 0.5 соответственно, а массовая доля **Y** в **A** на 0.1 больше, чем в **B**. Свой ответ подтвердите соответствующим расчётом. Запишите уравнения *реакций 1* и *2*.
- 2) Определите вещества **A₁₋₃**, **B_{1,2}**. Запишите уравнения *реакций 3-8*.
- 3) Определите вещества **C₁**, **C₂**. Запишите уравнения *реакций 9-13*.
- 4) В чём различие **A₂** из *реакций 4, 8* и **A₂** из *реакции 13*?

Решение и разбалловка

- 1) Для начала, разумно будет предположить, что **Y** – это сера, так как не так уж и много твёрдых неметаллов жёлтого цвета. Несмотря на то, что в условии упоминается множество цветов соединений элемента **X**, на основе которых можно сделать вывод о том, что это за переходный металл, стоит всё-таки прибегнуть к помощи численных методов определения: нам даны соотношение мольных долей и разница в массовых долях. Для записи системы уравнений нам необходимо задать общую форму соединений, получающихся при сплавлении с серой. В таких реакциях могут получаться как сульфиды с привычным нам составом, так и полисульфиды с нестехиометрическим составом. Очевидно, стоит начать с простого – сульфидов стандартного состава с общей формулой X_2S_n . Предположим, что **A** и **B** – это сульфиды, где **X** проявляет разные степени окисления, запишем систему уравнений для данных составов:

$$\frac{n_1}{2 + n_1} : \frac{n_2}{2 + n_2} = 0.6 : 0.5$$

$$\frac{M(S) \cdot n_1}{2 \cdot M(X) + M(S) \cdot n_1} = \frac{M(S) \cdot n_2}{2 \cdot M(X) + M(S) \cdot n_2} + 0.1$$

Получается система из двух уравнений с тремя неизвестными, значит придётся подбирать значения n_1 и n_2 или молярную массу **X**. Так как переходных металлов больше, чем комбинаций степеней окисления, способных получаться в сульфидах при сплавлении, проще будет воспользоваться перебором валентностей. Стоит отметить, что с увеличением валентности металла увеличивается мольная доля неметалла в соединении, то есть наименьшее значение – это n_2 . Значение 1 вероятно лишь для меди и ртути в общем случае, но, подставив данное значение, в первое уравнение, тем самым мы сможем найти количество серы во втором соединении. Подставляя молярные массы элементов и количества серы, мы придём к противоречию. Значение 2 присуще огромному числу соединений. При $n_2 = 2$ получается, что $n_1 = 3$, что может претендовать на адекватное решение. При подстановке данных значений во второе уравнение получаем $M(X) \cong 48$ г/моль, что соответствует титану. Однако титан не подходит по химии, описанной в условии. При дальнейшем переборе n_1 и n_2 вариантов, соответствующих логике, не находится, или они не подходят под химию загаданного элемента. Получается, что нужно подбирать молярную массу, которая бы была ближе всего к 48 г/моль и подходила по химии. **V** не подходит под цвета. Следующим элементом является **Cr**, который идеально подходит под химию, валентности также сходятся. Таким образом, **X** – **Cr**, **Y** – **S**, **A** – **Cr₂S₃**, **B** – **CrS**. Дальнейшие подстановки значений n_2 не приводят к разумным ответам.

1. $2\text{Cr} + 3\text{S} \rightarrow \text{Cr}_2\text{S}_3$
 2. $\text{Cr} + \text{S} \rightarrow \text{CrS}$
- 2) Реакции в данном пункте записываются исходя исключительно из химии соединений хрома в данных степенях окисления:
3. $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$
 4. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 5. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
 6. $\text{CrS} + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$
 7. $\text{CrCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$
 8. $4\text{Cr}(\text{OH})_2 + 12\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CrCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$
- 3) Упомянутые далее в условии цвета лишь подтверждают правильность выбранного нами в качестве **X** элемента. Утверждение о том, что в соединении **C1** содержится 6 эквивалентов аммиака, наталкивает нас на мысль о том, что это комплексная соль. В реакции с нитратом серебра очевидно в осадок выпадает AgCl . При нагревании в комплексах могут происходить различные метаморфозы, связанные с изомерией: лиганды могут переходить из внешней координационной сферы во внутреннюю, могут отщепляться и т.д. В реакции нитрата серебра с **C2** осадка не выпадает, значит во внешней сфере лигандов Cl^- нет – они перешли во внутреннюю сферу, значит последующие реакции будут выглядеть следующим образом:
9. $\text{CrCl}_3 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
 10. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \rightarrow [\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3] + 3\text{NH}_3\uparrow$
 11. $\text{CrCl}_3 + 3\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{AgCl}\downarrow$
 12. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{AgNO}_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 + 3\text{AgCl}\downarrow$
 13. $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3] \rightarrow \text{CrCl}_3 + 3\text{NH}_3$
- 4) Исходя из условия задачи, в продуктах *реакций 4, 8* комплексный катион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, в котором хром окружен шестью молекулами воды, в то время, как при термическом разложении получается хлорид хрома, в кристаллической структуре которого хром будет иметь октаэдрическое окружение из хлоров.

X – Cr

Y – S

A – Cr_2S_3

B – CrS

A1 – $\text{Cr}(\text{OH})_3$

A2 – CrCl_3

A3 – $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$

B1 – CrCl_2

B2 – $\text{Cr}(\text{OH})_2$

C1 – $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

C2 – $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$

Критерии оценивания:

| Пункт | Баллы |
|---|------------------|
| 1. За определение X, Y, A, B – 1 балл каждое За расчёт – 2 балла За реакции 1, 2 – 0.5 балла каждая | 7 баллов |
| 2. За определение A₁₋₃, B_{1,2} – 1 балл каждое За реакции 3-8 – 0.5 балла каждая | 8 баллов |
| 3. За определение C_{1,2} – 1 балл каждое За реакции 9-13 – 0.5 балла каждая | 4.5 балла |
| 4. За правильный ответ – 0.5 балла | 0.5 балл |
| ИТОГО: | 20 баллов |