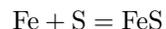


Конкурс по химии. Решения. Критерии.

Участникам 8 классов (и младше) предлагается решить 1–2 задачи, участникам 9–11 классов — 2–3 задачи. После номера каждой задачи в скобках указано, каким классам она рекомендуется. Также можно решать задачи старших классов. Решённые задачи класса младше своего не влияют на оценку.

1. (8) Железные опилки смешали с такой же массой серы. Полученную смесь нагрели в тигле без доступа воздуха. Получили тёмно-коричневую массу и охладили её до комнатной температуры. Будет ли эта масса притягиваться магнитом? Ответ объясните.

Решение. При нагревании смеси железа и серы между ними проходит химическая реакция с образованием сульфида железа



Полученное коричневое вещество — это уже не смесь железа и серы, а новое вещество. Железо присутствует только в виде химического элемента, а простого вещества больше нет, поэтому продукт не будет притягиваться магнитом¹.

Однако это верно только если железо полностью вступило в реакцию. Но это не обязательно так. Вещества взаимодействуют не в любых, а только в определённых количественных отношениях. По уравнению реакции $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ видно, что один атом железа Fe взаимодействует с одним атомом серы S. Относительная атомная масса железа 56, а серы 32. Это и задаёт количественное отношение при взаимодействии. Так как масса железа, вступающего в реакцию, больше, чем масса серы, а в условии задачи указано, что взяты одинаковые массы, то значит железо прореагирует полностью, а сера останется в избытке. Значит полученный продукт представляет собой смесь FeS и S, а свободного железа там в самом деле нет. Продукт не будет притягиваться магнитом.

Однако остаётся ещё одна возможность, при которой железо прореагирует не полностью. Дело в том, что химические реакции протекают не мгновенно, а с определённой скоростью. Кроме того, чтобы атомы прореагировали между собой, они должны «встречаться». А если хотя бы один из реагентов — твёрдое вещество, то на это требуется время, а иногда это просто не случается, и вещество может не полностью вступить в реакцию даже если второй реагент присутствует в избытке.

Таким образом, несмотря на сказанное выше, в продукте может остаться непрореагировавшее железо, так что, строго говоря, однозначного ответа на вопрос не существует. А при проверке оценивались все элементы приведённого выше рассуждения.

¹Магнитными свойствами обладают все вещества. Но у большинства веществ эти свойства очень слабые, поэтому мы не говорим, что они «притягиваются к магниту».

2. (8–9) В двух баллонах находятся оксид углерода(II) и оксид углерода(IV). Предложите несколько способов определения, в каком баллоне какой газ находится. Приведите, если нужно, уравнения реакций.

Решение. Прежде всего — эти газы ядовиты! Все эксперименты с ними нужно проводить так, чтобы вдыхание газов экспериментатором (и находящимися рядом с ним людьми) было исключено.

Газы можно различить по физическим свойствам. Оба газа без цвета, но угарный газ CO легче воздуха ($M = 28$ г/моль), а углекислый CO₂ — тяжелее ($M = 44$ г/моль). Для использования различия в молекулярной массе необходимо убедиться, что давление в баллонах одинаково, а также сами баллоны тоже должны быть одинаковыми. Но всё равно этот способ не очень удобен для практического применения. Например, для баллонов объёмом 22,4 л, содержащих газы при нормальных условиях, различие в массе составит только 16 г, в то время как масса такого баллона более 10 кг.

Можно схитрить и «налить» газообразный CO₂ в какой-нибудь сосуд. А затем «окунуть» туда мыльный пузырь, надутый газообразным CO (или обычным воздухом — его плотность почти такая же). Если эксперимент выполнить аккуратно, добившись необходимой маленькой массы мыльной плёнки на пузыре и отсутствия перемешивания CO₂ с воздухом в сосуде — пузырь «зависнет» на поверхности раздела CO₂ и воздуха. Если же поменять газы местами — этот эффект наблюдаться не будет.

Гораздо удобнее использовать для определения газов их химические свойства. CO является несолеобразующим оксидом, очень малоактивным в химическом отношении, но при определённых условиях может выступать восстановителем и образовывать комплексы с металлами. Кроме того, CO горит на воздухе. CO₂ проявляет кислотные свойства.

Проще всего определить, где какой газ, при помощи различий в кислотно-основных свойствах.

При пропускании углекислого газа через раствор гидроксида кальция раствор мутнеет ($\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$), в то время как угарный газ с Ca(OH)₂ не взаимодействует и раствор остаётся прозрачным.

Также газы можно пропустить через обычную воду. CO₂ при растворении образует угольную кислоту, что можно легко определить при помощи индикатора. CO с водой не реагирует, соответственно, при пропускании газа через воду кислотность раствора изменяться не будет.

В определённых случаях CO₂ может реагировать с магнием при высоких температурах $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$, выступая как окислитель, т. е. поддерживая горение магния. Но в большинстве случаев CO₂, например, в реакции с древесиной, не может выступать окислителем, т. е. горение не поддерживает, и зажжённая лучина (свеча, спичка), внесённая в струю или атмосферу CO₂, гаснет. Но и CO, имеющий более низкую степень окисления углерода, чем в CO₂, тем более не может выступать окислителем и поддерживать горение, поэтому горящий предмет погаснет, если его внести в струю газа из обоих баллонов, т. е. этот способ нельзя использовать для различения газов. CO участвует в реакции горения в качестве восстано-

вителя, окисляясь кислородом: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$. А CO_2 с кислородом не реагирует.

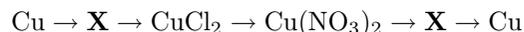
Существуют реакции, в которые вступает CO и не вступает CO_2 . Например при нагревании и высоком давлении CO образует координационные комплексы с некоторыми переходными металлами, которые называются карбонилами ($\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$), но из-за сложности проведения использовать эти реакции для различения двух газов затруднительно.

CO взаимодействует с хлором при облучении светом, образуя ядовитый газ фосген. CO_2 с хлором не взаимодействует. Формально это позволяет различить два газа, но поскольку такая реакция приводит к образованию чрезвычайно ядовитого соединения, как способ определения газов её использовать нельзя.

Эти газы также обладают различным физиологическим действием. Угарный газ CO сильно токсичен, связывается с гемоглобином, препятствуя переносу кислорода в организме, отравление наступает уже при содержании 0,08% CO в воздухе. Углекислый газ гораздо менее токсичен, в малых количествах он даже необходим живым организмам, т. к. участвует во многих физиологических процессах, и признаки отравления наблюдаются только при концентрации CO_2 в воздухе более 5% и во многом объясняются недостатком кислорода. Поэтому, добавив небольшое количество (менее 1%) этих газов из баллонов в дыхательную смесь для лабораторных животных, можно по признакам отравления определить CO , но при наличии гораздо более простых и гуманных способов, вряд ли его можно считать применимым на практике².

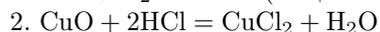
Все перечисленные (и близкие к ним) способы оценивались в зависимости от подробности описания принципа, на котором основан способ, наличия химической реакции и критерия отличия одного газа от другого.

3. (8–9) Приведите уравнения реакций, позволяющие осуществить следующие превращения. Определите вещество **X**. Каждая стрелка соответствует одной реакции.



Решение. Вещество **X** — это оксид меди CuO .

Реакции можно записать следующим образом.



(Применение именно соли серебра принципиально, так как в этом случае один из продуктов — хлорид серебра — выпадает в осадок, а второй остаётся в растворе в индивидуальном виде и может быть из раствора выделен. Если

²К тому же реальная клиническая картина отравления CO часто оказывается очень сложной и смазанной. У пострадавших на пожаре или на производстве эти отравления далеко не всегда распознаются сразу, первые характерные симптомы могут проявляться через несколько часов и более.

осадок не выпадает, например в случае реакции $\text{CuCl}_2 + \text{NaNO}_3$, то реакция фактически не идёт, а раствор содержит смесь четырёх ионов: Cu^{2+} , Cl^- , Na^+ и NO_3^- .)

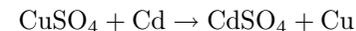
4. Нитрат меди разлагается при нагревании:



5. Восстановление при нагревании $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

4. (8–11) В раствор, содержащий 4 г сульфата меди, погрузили кадмиевую пластинку. После полного вытеснения меди из раствора масса пластинки уменьшилась на 3%. Определите первоначальную массу пластинки.

Решение. Поскольку кадмий стоит левее меди в электрохимическом ряду активности металлов, он вытесняет медь из раствора по следующей реакции:



Масса пластинки в ходе этой реакции уменьшилась на массу перешедшего в раствор кадмия и увеличилась на массу меди, перешедшей на пластинку из раствора. По уравнению реакции количество молей кадмия и меди одинаково.

$$m(\text{CuSO}_4) = 4 \text{ г}; \quad M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{CuSO}_4) = \nu(\text{Cu}) = \nu(\text{Cd}) = \frac{4 \text{ г}}{160 \text{ г/моль}} = 0,025 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cu}) = \nu(\text{Cu})M(\text{Cu}) = 0,025 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 0,025 \cdot 64 \text{ г}$$

$$m(\text{Cd}) = \nu(\text{Cd})M(\text{Cd}) = 0,025 \text{ моль} \cdot 112 \text{ г/моль} = 0,025 \cdot 112 \text{ г}$$

Обозначим первоначальную массу раствора за x , после завершения реакции масса раствора составила $(1 - 0,03)x = 0,97x$, тогда

$$x + m(\text{Cd}) - m(\text{Cu}) = 0,97x$$

$$x = \frac{m(\text{Cd}) - m(\text{Cu})}{1 - 0,97} = \frac{0,025 \cdot 112 - 0,025 \cdot 64}{0,03} \text{ г} = \frac{0,025 \cdot 48}{0,03} \text{ г} = 40 \text{ г}$$

5. (8–10) При действии избытка щёлочи на 23 г твёрдого вещества было получено 4,48 л аммиака (н. у.). При прокаливании такого же количества этого вещества образовалось 14,2 г твёрдого остатка, представляющего собой оксид, содержащий 56,34% кислорода. Определите формулу вещества. Приведите уравнения упомянутых реакций.

Решение. Химические реакции, приведённые в задаче, заставляют предположить, что неизвестное вещество — соль аммония. Так как при разложении выделилось 0,2 моля аммиака, то можно предположить, что исходное количество соли также составляет 0,2 моль (это верно, если молекула соли содержит один катион аммония). Тогда молярная масса соли равна $23 \text{ г} : (0,2 \text{ моль}) = 115 \text{ г/моль}$.

Твёрдый остаток, полученный при прокаливании, таким образом — кислотный оксид. Так как мы не знаем степень окисления элемента в оксиде, то, чтобы однозначно установить его формулу, придётся перебрать несколько вариантов.

Обозначим неизвестный элемент символом X , а его относительную атомную массу — буквой x . Напомним, относительная атомная масса кислорода равна 16.

Начнём со степени окисления +3, так как кислотных оксидов со степенью окисления элемента +1 или +2 не существует. Запишем формулу оксида как X_2O_3 . Тогда массовая доля кислорода в этом оксиде составляет

$$\frac{16 \cdot 3}{16 \cdot 3 + 2x} = 0,5634.$$

Отсюда $x \approx 18,6$. Трёхвалентного элемента с такой атомной массой нет.

Теперь предположим, что степень окисления элемента в оксиде составляет +4. Тогда формула оксида будет XO_2 , а уравнение будет иметь вид:

$$\frac{16 \cdot 2}{16 \cdot 2 + x} = 0,5634.$$

Отсюда $x \approx 24,8$. Четырёхвалентного элемента с такой атомной массой нет.

Пусть степень окисления элемента +5, а формула оксида X_2O_5 . Тогда

$$\frac{16 \cdot 5}{16 \cdot 5 + 2x} = 0,5634.$$

Отсюда $x \approx 31,0$. Такой элемент есть, это фосфор, а формула оксида — P_2O_5 .

Чтобы убедиться, что это единственное решение, проверим вариант элемента со степенью окисления +6. Оксид XO_3 ,

$$\frac{16 \cdot 3}{16 \cdot 3 + x} = 0,5634,$$

тогда $x \approx 37,2$. Таких элементов нет.

Таким образом³, мы нашли единственный оксид, удовлетворяющий условию, это P_2O_5 . Масса полученного оксида 14,2 г, это составляет $14,2 / (62 + 90) = 0,1$ моль.

Исходная соль — это один из фосфатов аммония: $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$.

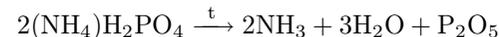
Так как соль содержит одну фосфатную группу на один ион аммония (0,1 моль P_2O_5 образуется из 0,2 моль моль фосфатных групп PO_4^{3-}), то это

³Можно было провести перебор более рационально, заметив, что если степень окисления элемента в оксиде равна n , то массовая доля кислорода в этом оксиде составляет

$$\frac{16n}{16n + 2x} = 0,5634, \quad \text{откуда} \quad \frac{x}{n} = \frac{16}{2} \cdot \frac{1 - 0,5634}{0,5634} \approx 6,19950 \dots \approx 6,2.$$

дигидрофосфат аммония $(NH_4)H_2PO_4$. Его относительная молярная масса действительно 115.

Таким образом, уравнения упомянутых реакций:

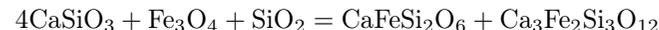


6. (9–10) Чтобы понять сущность процессов превращения минералов, часто бывает удобно (хотя и не всегда обоснованно) представить их формулы в виде сочетания оксидов (например, $CaO \cdot CO_2$ вместо $CaCO_3$, $FeO \cdot Fe_2O_3$ вместо Fe_3O_4). Выразите в таком виде, более привычном для химика, следующие превращения.

Переход данбурита в датолит на границе с известняком:



Превращение волластонита, магнетита и кварца в геденбергит и андрадит:



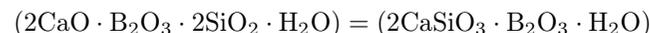
Решение. Первая реакция



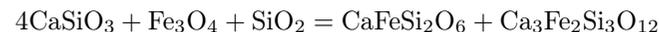
Прежде всего можно записать гидроксид кальция в виде $CaO \cdot H_2O$. Реакция выглядит так⁴:



Данбурит представляет собой боросиликат кальция, он содержит только одну молекулу основного оксида и избыточное количество кислотных оксидов. Можно условно считать его солью, содержащей дополнительное количество кислотного оксида. Датолит уже содержит больше CaO , но кислотный оксид по-прежнему в избытке:



Вторая реакция:



Исходное вещество — силикат кальция $CaSiO_3$ — состоит из равного количества молекул основного и кислотного оксида: $CaO \cdot SiO_2$.

⁴Формула $(2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O)$ заключена в скобки с целью избежать ошибочного понимания первой цифры «2» как коэффициента в уравнении реакции, а не как составной части формулы. Далее используются аналогичные обозначения.

Второе исходное вещество Fe_3O_4 представляет собой смешанный оксид железа, содержащий атомы железа как в степени окисления +2, так и +3 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$.

Железо(II) попадает в один из продуктов реакции:



В этом случае кислотные и основные оксиды присутствуют в стехиометрическом отношении, то есть геденбергит — двойная соль $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3$.

Атом железа Fe(III) попадает во второй продукт:

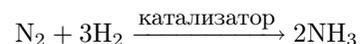


Вся реакция:



7. (9–11) В закрытый сосуд неизвестного объёма ввели 560 г азота и 16 г водорода. После нагревания до 500 °С в присутствии катализатора в реакцию вступило 75% водорода, и установилось равновесие при давлении 15 атм. Определите объём сосуда.

Решение. Реакция протекает по схеме



До начала реакции в смеси было $\frac{560 \text{ г}}{28 \text{ г/моль}} = 20$ моль азота N_2 и $\frac{16 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 8$ моль водорода H_2 . По условию в реакцию вступило 75% водорода, т. е. прореагировало 6 моль водорода, и по уравнению реакции втрое меньше азота (2 моль), аммиака образовалось 4 моль. Таким образом, после завершения реакции в сосуде находится 18 моль непрореагировавшего азота, 2 моль непрореагировавшего водорода и 4 моль образовавшегося аммиака, всего $\nu = 24$ моль молекул газов.

Найдем объём V этой смеси при заданных условиях по уравнению Менделеева-Клапейрона. Учтём, что температура T , соответствующая 500 °С, в градусах Кельвина составляет $T = (500 + 273,15) \text{ К} = 773,15 \text{ К}$, а единица давления «1 атмосфера» — это 101325 Па. В уравнение также входит универсальная газовая постоянная $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

$$pV = \nu RT,$$

откуда

$$V = \frac{\nu RT}{p} = \frac{24 \text{ моль} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 773,15 \text{ К}}{15 \cdot 101325 \text{ Па}} \approx 0,101503 \text{ м}^3 \approx 101,5 \text{ л}$$

Школьники, которые не помнят (или не проходили) уравнение Менделеева-Клапейрона или каких-то необходимых для расчёта величин, могли рассуждать по-другому.

При нормальных условиях ($p_0 = 1 \text{ атм}$; $T_0 = 0 \text{ °С} = 273,15 \text{ К}$) $\nu = 24$ моль газа должны занимать объём $V_0 = \nu \cdot 22,4 \text{ л/моль}$. Чтобы давление газа увеличилось в $N = 15$ раз, газ нужно «нагреть» до температуры T и «сжать» до объёма V так, чтобы

$$\frac{T}{T_0} \cdot \frac{V_0}{V} = N = 15$$

Отсюда

$$V = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{V_0}{N} = \frac{773,15 \text{ К}}{273,15 \text{ К}} \cdot \frac{24 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль}}{15} = 101,445 \text{ л}$$

8. (10–11) Причиной трагедий в угольных шахтах чаще всего являются взрывы смесей метана с воздухом, в которых объёмная доля метана составляет 5–15%. Представляет ли опасность смесь с плотностью 1,225 г/л? (н.у.). При расчёте молярную массу воздуха считать равной 29,0.

Почему взрывоопасны смеси именно такого состава? Предложите объяснение.

Решение. Рассчитаем содержание метана (относительная молярная масса 16) в смеси с плотностью 1,225 г/л.

Примем долю метана в смеси за x . Тогда доля воздуха $(1 - x)$.

Относительная молярная масса газовой смеси может быть записана в виде

$$M_r = 16x + 29(1 - x)$$

Так как 1 моль газа при н. у. занимает объём 22,4 л, то плотность газа в г/л равна частному от деления относительной молярной массы на 22,4

$$\frac{16x + 29(1 - x)}{22,4} = 1,225$$

Отсюда

$$29 - 13x = 1,225 \cdot 22,4 = 27,44$$

$$13x = 29 - 27,44 = 1,56$$

$$x = 1,56/13 = 0,12$$

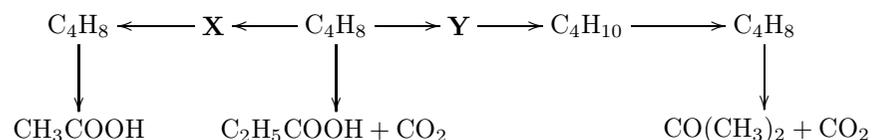
Содержание метана в смеси составляет 12%, эта величина попадает в интервал взрывоопасности, значит такая смесь взрывоопасна.

Уравнение сгорания метана записывается в виде



Видно, что для сгорания 1 моля метана требуется 2 моля кислорода. Так как содержание кислорода в воздухе — около 20%, а для газов мольная доля соответствует объёмной доле, то можно сказать, что на сгорание 1 объёма метана требуется 10 объёмов воздуха (соответствующее содержание метана $1/(10 + 1) \approx 9\%$). Эта величина как раз и находится в середине взрывоопасного интервала. Таким образом, смеси такого состава взрывоопасны, так как соотношение кислорода и метана в них близко к стехиометрическому. При более высоком содержании метана на его сгорание не хватит кислорода. Если метана меньше, то смесь будет слишком разбавленной, и горение не приведёт к взрыву.

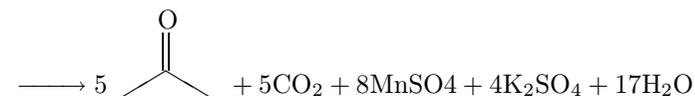
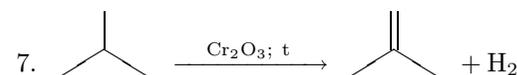
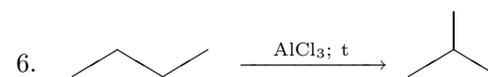
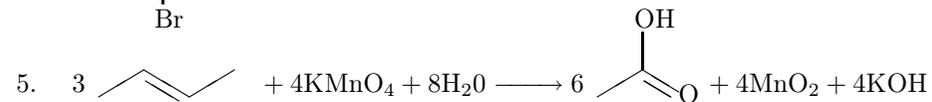
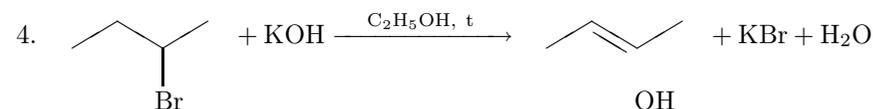
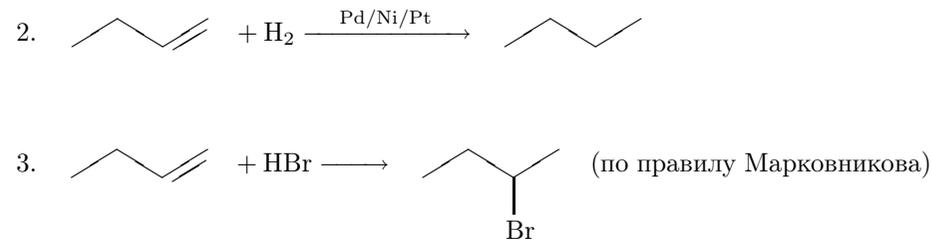
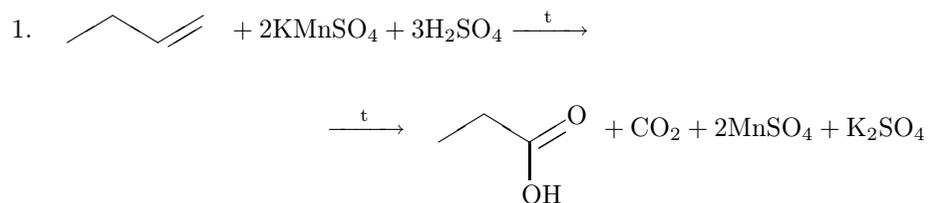
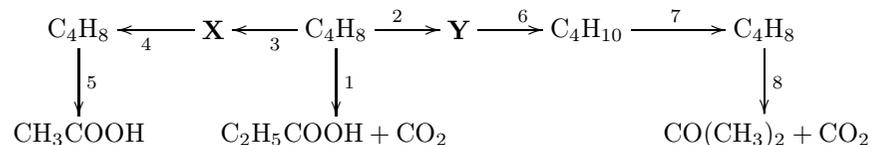
9. (11) Расшифруйте приведённую схему превращений: изобразите структурные формулы всех упомянутых в схеме веществ, напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.



Решение. Неизвестные вещества.



Уравнения реакций. Воспроизведём схему реакций из условия, отметив каждую реакцию соответствующим номером, и затем перечислим все реакции под этими номерами.



Пояснение для школьников, ещё не изучавших органическую химию. В структурных формулах органических соединений для упрощения записи можно не обозначать атомы углерода (С) и водорода (Н) в случаях, когда их наличие однозначно определяется окружающими элементами формулы. Так, подразумевается, что атомы углерода расположены во всех местах разветвления, изгиба и на концах линий, обозначающих химические связи (если только в таком месте явно не обозначен другой атом). Кроме того, предполагается, что к каждому такому атому углерода присоединено столько атомов водорода, чтобы общее количество химических связей (в сумме обозначенных и необозначенных) этого атома углерода было равно 4.

Критерии проверки

Задача 1.

Образование нового вещества FeS — 2 балла
Расчёт избытка-недостатка, пояснения и вывод — 8 баллов
Всего 10 баллов.

Задача 2.

Каждый способ определения — до 4 баллов
(Если описан порядок действий и написано уравнение реакции при необходимости)

Задача 3.

Вещество $X = \text{CuO}$ — 2 балла
Правильно составленные уравнения реакций (по порядку):
(1 + 1 + 3 + 3 + 2) баллов
Всего 12 баллов.

Задача 4.

Уравнение реакции — 2 балла
Расчёт и ответ — 10 баллов
Всего 12 баллов.

Задача 5.

Вещество — дигидрофосфат аммония.
Соль аммония — 1 балл
Расчёт её молярной массы — 2 балла
Идентификация оксида P_2O_5 — 4 балла
Формула соли — 3 балла
Уравнения реакций — 2 балла
Всего 12 баллов.

Задача 6.

Первая реакция:
расшифровка исходных веществ — 2 + 1 = 3 балла
продукт — 2 балла
Вторая реакция:
исходное вещество — 1 балл
продукты — 2 + 2 балла
Всего 10 баллов.

Задача 7.

Реакция — 1 балл
Состав смеси при равновесии — 4 балла
Расчёт объёма и ответ — 3 балла
Всего 8 баллов.

Задача 8.

Расчёт состава смеси — 4 балла

Пояснение — до 4 баллов
Всего 8 баллов.

Задача 9.

Структурные формулы веществ C_4H_8 и C_4H_{10} — по 1 баллу (всего 4)
Вещества X и Y — по 2 балла (всего 4)
Реакции по горизонтальным стрелкам (при наличии условий проведения) — по 2 балла (всего 10), без условий — по 1 баллу
Реакции окисления с реальным окислителем — по 3 балла (всего 9)
Схемы окисления с O в квадратных скобках — по 1 баллу (всего 3)
Всего до 27 баллов.