

3702

52

МАССОВЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА
 ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ
 2018–2019

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады
 ХИМИЯ (9 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада
 Новороссийск

Дата
 14.03.19

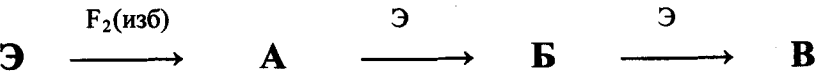
ВАРИАНТ 6

Задача 1. Непривычные молекулы. (20 баллов)

Элемент X образует с кислородом несколько бинарных соединений, наиболее известными являются А (массовая доля элемента X, $\omega_X=46,67\%$) и В ($\omega_X=30,43\%$). Однако, существуют и другие бинарные соединения элемента X с кислородом, например, С ($\omega_X=22,58\%$) и D ($\omega_X=77,78\%$). Установите состав веществ А, В, С и D, нарисуйте их структурные формулы. Опишите химические свойства этих бинарных соединений. Какие еще бинарные соединения элемента X с кислородом Вам известны?

Задача 2. Реакции элемента Э. (20 баллов)

Реакции некоторого простого вещества Э показаны на схеме. Предложите два простых вещества, удовлетворяющих указанной схеме, а также напишите формулы соответствующих им соединений А, Б, В. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения. Что произойдет, если А растворить а) в воде; б) в водном растворе щелочи; в) в кислоте? Напишите уравнения возможных реакций.



Задача 3. «Нано» (20 баллов)

Среди многочисленных типов наноматериалов одним из важнейших являются так называемые *квантовые точки* – фрагменты проводника или полупроводника с размером, близким к длине волны электрона. К таковым относятся, например, нанокристаллы теллурида кадмия. Для их приготовления в инертной атмосфере к водному раствору хлорида кадмия добавляют водный раствор теллурита натрия и раствор органического соединения (например, меркаптоэтанола) для предотвращения агрегации частиц. Для полученных наночастиц положение максимума поглощения в электронных спектрах зависит от размера частиц. Увеличение диаметра частиц при увеличении температуры синтеза сопровождается следующим сдвигом полосы поглощения:

| | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|-----|------|
| t, °C | 10 | 22 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| λ , нм | 420 | 421 | 421 | 425 | 433 | 440 | 448 |
| d, нм | 3.09 | 3.09 | 3.11 | 3.25 | 3.40 | ? | 3.67 |

1) Напишите уравнение реакции, лежащей в основе синтеза теллурида кадмия;

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|-----|----|---|-----|----|-----|-----|-----|------|
| I | 1 | Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева | | | | | | 2 |
| II | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| III | 3 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| IV | 4 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
| V | 6 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 |
| VI | 8 | 55 | 56 | 57 | 72 | 73 | 74 | 75 |
| VII | 10 | 87 | 88 | 89 | 104 | 105 | 106 | 107 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-----------|--------|----------|---------|---------|-----------|--------|-----------|---------|-------|-------|----------|---------|
| Ce 58 | Pr 59 | Nd 60 | Pm 61 | Sm 62 | Eu 63 | Gd 64 | Tb 65 | Dy 66 | Ho 67 | Er 68 | Tm 69 | Yb 70 | Lu 71 |
| 140,1 | 140,9 | 144,2 | [145] | 150,4 | 151,9 | 157,3 | 158,9 | 162,5 | 164,9 | 167,3 | 168,9 | 173,0 | 174,9 |
| церий | празеодим | неодим | прометий | самарий | европий | гадолиний | тербий | диспрозий | гольмий | эрбий | тулий | иттербий | лютеций |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------------|-------|----------|----------|----------|-------|---------|------------|------------|--------|------------|---------|-----------|
| Th 90 | Pa 91 | U 92 | Np 93 | Pu 94 | Am 95 | Cm 96 | Bk 97 | Cf 98 | Es 99 | Fm 100 | Md 101 | No 102 | Lr 103 |
| 232,0 | 231,0 | 238,0 | [237] | [244] | [243] | [247] | [247] | [251] | [252] | [257] | [258] | [259] | [262] |
| торий | протактиний | уран | нептуний | плутоний | америций | кюри | берклий | калифорний | эйнштейний | фермий | менделевий | нобелий | лоуренсий |

Ряд активности металлов / электрический ряд напряжений
 Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Sb Bi Cu Hg Ag Pd Pt Au

активность металлов уменьшается

Растворимость кислот, солей и оснований в воде

| Ионы | H ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ag ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Mn ²⁺ | Zn ²⁺ | Ni ²⁺ | Sn ²⁺ | Pb ²⁺ | Cu ²⁺ | Hg ²⁺ | Hg ₂ ²⁺ | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Al ³⁺ | Cr ³⁺ |
|----------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| OH ⁻ | | P | P | P | — | P | M | M | H | H | H | H | H | H | — | — | H | H | H | H |
| NO ₃ ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | — | P | P | P | P |
| F ⁻ | P | P | P | P | P | M | H | M | P | H | P | P | M | P | — | M | M | H | M | M |
| Cl ⁻ | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | P | P | M | P | P | H | P | P | P | P |
| Br ⁻ | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | P | P | M | P | M | H | P | P | P | P |
| I ⁻ | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | P | P | H | — | H | H | P | — | P | P |
| S ²⁻ | P | P | P | P | H | — | — | — | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | — | — |
| SO ₃ ²⁻ | P | P | P | P | M | M | M | M | H | M | H | — | H | — | — | — | M | — | — | — |
| SO ₄ ²⁻ | P | P | P | P | M | H | M | P | P | P | P | P | H | P | P | M | P | P | P | P |
| CO ₃ ²⁻ | P | P | P | P | H | H | H | H | H | H | — | — | H | — | — | H | H | — | — | — |
| SiO ₃ ²⁻ | H | — | P | P | H | H | H | H | H | H | H | — | H | — | — | — | H | — | — | — |
| PO ₄ ³⁻ | P | P | P | P | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| CH ₃ COO ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | M | P | P | P | P |

P — растворимое (больше 10 г на 1000 г воды) M — малорастворимое (от 10 г до 0,01 г на 1000 г воды)
 H — нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды) — — вещество разлагается водой или не существует

2) Для чего требуется проводить синтез в инертной атмосфере? По возможности проиллюстрируйте ответ уравнением реакции.

3) Оцените диаметр наночастиц при 60 °С;

4) В растворе происходит мономолекулярная адсорбция молекул тиола на поверхности наночастиц. Во сколько раз изменится количество сорбированного тиола при изменении температуры синтеза с 22 °С до 70 °С?

Для справки: площадь сферы может быть рассчитана по уравнению $S = 4\pi r^2$, объем шара связан с радиусом согласно соотношению: $V = 4/3\pi r^3$

Задача 4. «Минерал»

(20 баллов)

При прокаливании бесцветного природного минерала его масса уменьшается на 21,73%, а выделяющийся продукт полностью поглощается концентрированной серной кислотой. Проба минерала окрашивает пламя в фиолетовый цвет. Обработка минерала концентрированной серной кислотой приводит к выделению газа, хорошо растворимого в воде и не вызывающего помутнения известковой воды. Минерал полностью растворяется в воде, образуя бесцветный раствор. При действии на раствор минерала избытком растворов хлорида бария и нитрата серебра выпадают нерастворимые в кислотах белые осадки, массы которых соотносятся как 1.6 : 1, а при действии раствора щелочи выпадает белый осадок, растворимый в кислотах, но не в избытке щелочи. При прокаливании этого осадка его масса уменьшается на 31,03%. Определите состав минерала, приведите уравнения всех указанных в условии задачи реакций. Как называется этот минерал?

Задача 5. «Старый реактив»

(20 баллов)

Студент Никита нашел на полке 2 склянки с неизвестными растворами без крышки. Он спросил у лаборанта, что это за реактивы, а тот ответил, что в точности не помнит, помнит только, что в обеих банках находятся растворы одной и той же соли щелочного металла с массовой долей катиона 55.2% и одна из банок стоит здесь довольно давно, а другая недавно. В распоряжении Никиты оказались только раствор щелочи (NaOH), а также баритовая вода и соляная кислота. При добавлении к неизвестным растворам щелочи видимых изменений не произошло. При добавлении кислоты к давно стоящему раствору выделился газ без цвета и запаха, а при добавлении к свежему раствору – газ не выделился. Никита очень удивился и провел еще один эксперимент. Он отобрал по 100 мл каждого из растворов и упарил их. Масса твердого остатка в первом случае оказалась 21.84 г, а во втором 14.84 г. Твердые остатки Никита снова растворил и обработал растворы баритовой водой. В результате в первом случае выпало 35.00 г осадка, а во втором 21.14 г. Остатки после упаривания растворов Никита прокалил, в результате масса одного уменьшилась на 0.63 г, а второго не изменилась. Выпавшие после обработки баритовой водой осадки Никита так же прокалил, в результате масса одного уменьшилась на 1,54 г, а второго не изменилась. Предложите возможный состав соли. Определите молярные концентрации и массовые доли веществ в исходных растворах (плотность растворов примите равной 1 г/мл).

Задача 1.

Определим в-во А. Т.к. $\omega(X \text{ в } A) = 46,67\%$, то по закону эквивалента можем опред. элемент X:

$$\frac{46,67}{\omega(X)} = \frac{53,33}{8}; \Rightarrow \omega(X) = \frac{46,67 \cdot 8}{53,33} = 7 \text{ н.}$$

Если $n=1$, то $\omega=7 \Rightarrow X-\text{Li}$. Li не подходит по усл. задачи, т.к. обр с числом родом только одно бинарное соедин.

Если $n=2$, то $\omega=14 \Rightarrow X-\text{N}_2$. N_2 подходит под условие задачи.

Если $n=3$, то $\omega=21$ - не подходит

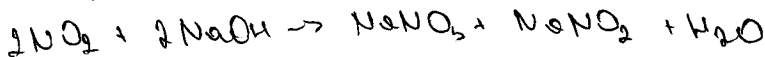
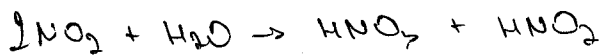
Если $n=4$, то $\omega=28 \Rightarrow X-\text{Si}$. Si не подходит под усл. задачи

Знач. эл. X найдем в-во D

$$\frac{46,67}{14} : \frac{53,33}{16} = 3,33 : 3,33 = 1:1 \Rightarrow A-\text{NO} \quad \text{N} \equiv \text{O} \quad \text{несолеобр. окисл.}$$

Определим в-во B. $\omega(\text{N}) = 30,43\%$. Составим соотношение:

$$\frac{30,43}{14} : \frac{69,57}{16} = 2,17 : 4,35 = 1:2 \Rightarrow B-\text{NO}_2 \quad \text{кислотный окисл.}$$



Определим C. $\omega(\text{N}) = 22,58\%$. Составим соотношение:

$$\frac{22,58}{14} : \frac{77,42}{16} = 1,61 : 4,84 = 1:3, \Rightarrow C-\text{NO}_3 \quad \checkmark$$

Определим D. $\omega(\text{N}) = 77,78\%$. Составим соотношение:

$$\frac{77,78}{14} : \frac{22,22}{16} = 5,55 : 1,39 = 4:1 \Rightarrow D-\text{N}_2\text{O} \quad \checkmark$$

10
Структур

Соед. X с O_2 : N_2O - веселящий газ, общ. наркотическими свойствами. Несолеобр. окисл.

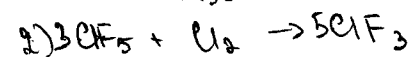
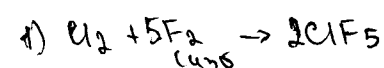
N_2O_3 - солеобр, кислотный окисл. $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2$

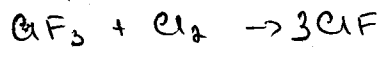
N_2O_5 - солеобр, кислотный окисл. $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$



Задача 2.

Можно предположить, что элемент X может быть Cl_2 или Br_2 .
A - ClF_5 ; B - ClF_3 ; B - ClF . м.со A - BrF_5 ; B - BrF_3 ; B - BrF

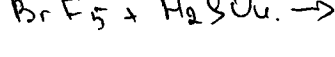
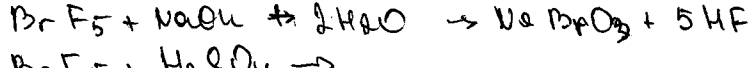
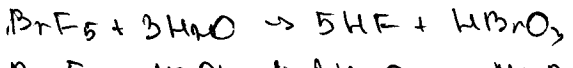
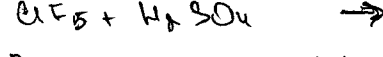




методы (2)

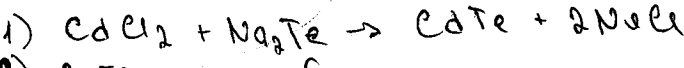
Если Cl (т.е. ClF_5) растворит в:

а) H_2O



20

Задача 3.



2) 3,53 мм ✓

Задача 4.

Т.к. при прокаливании теряется масса, то это кристаллогидрат. Выз. при прокаливании продукт - H_2O может помешаться H_2O (ск). Фиретовый ввел палец говорит о том, что в кр. присутствует калий. Однако, что при р-ии минерала в H_2O (ск) выд. газ, значит в минерале прие. кислородный остаток, который - H_2 одр. газодр. в-во, оно таярно, т.к. хорошо р-ет в H_2O , но при этом не выд. помутнение известковой воды. Анионы, не выз. помутнения известковой воды: Cl^- ; Br^- ; I^- ; NO_3^- ; ClO_4^- . Cl^- и NO_3^- исключаются т.к. позже на соль будут действовать р-н $AgCl_2$ и $AgNO_3$, р-нне должна идти, а при одинаковых анионах этого не будет. ClO_4^- также исключ. т.к. не одр. в Na^+ и Ag^+ .

Т.к. нет единого катиона который мог бы соотв. всем предположениям (т.е. одр. до осадки ч. с Ag^+ и с Ag^+), то можно сделать вывод, что это двойная соль.

Предположим, что ~~соль~~ ^{минерал} $K_2(CSOuCl)$. н H_2O

Задача 4.

Т.к. при прокаливании теряет воду \Rightarrow это кр.; Если палец горит фиретовым \Rightarrow в составе имеется K . и

Обработка мин. при в. к. повл. газа, р-ств. в H_2O , но не дающего помутнения известковой воды \Rightarrow в составе могут быть анионы: NO_3^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- ; ClO_4^- ; SO_4^{2-} .

Т.к. при прокаливании он теряет 21,33% т., то можем найти

$$M(\text{минерал}) = \frac{M(H_2O)}{w(H_2O)} = \frac{18n}{0,2133} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Если } n=1, \text{ то } M(\text{мин.}) = 82,85/\text{моль} \\ \text{Если } n=2, \text{ то } M(\text{мин.}) = 165,7/\text{моль} \\ \text{Если } n=3, \text{ то } M(\text{мин.}) = 248,5/\text{моль} \end{array} \right.$$

При додевл. р-ра $AgCl_2$ буд. вып. белый осадок (предполож. Ag_2O - нерастворимый в к-тах осадок белого цвета) \Rightarrow Можно допустить, что в состав минерала входит SO_4^{2-} . Массы осадков (Ag_2O и AgX) соотносятся как: $\frac{16}{1}$. Соотноши. и найдем $M(X)$.

$$\frac{M(Ag_2O)}{M(AgX)} = \frac{16}{1} \cdot \frac{233}{108+M(X)} = \frac{16}{1} ; 233 = 122,8 + 1,6X ; X \approx 37.$$

Задача 4. (продолжение)

Т.к. $M(x) = 37$, то наиб. вероятный анион — Cl^- .
Тогда предположим, что в составе минерала
есть еще и анион SO_4^{2-} .

Также сказано, что при действии р-ра щелочи также вып. белый
осадок \Rightarrow в составе мин. есть к-то катион, гидроксид которого
нерастворим в воде. Пусть N — этот M .

Тогда состав мин. следующий: $K_x N_y \text{SO}_4 z \text{Cl}_m \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Т.к. катион одновалентный M не обр. нераствор. гидроксида \Rightarrow
 \Rightarrow мин. валентность $M = I$. Тогда формула примет вид: $K \text{N} \text{SO}_4 \text{Cl} \cdot n \text{H}_2\text{O}$
 $M(K \text{N} \text{SO}_4 \text{Cl}) = 39 + M(N) + 96 + 35,5 = 170,5 + M(N) + n(M_{\text{H}_2\text{O}})$

Ранее было отмечено, что при $n = 2$ $M(\text{мин.}) = 165,67$. Теперь видно,
что это $M(\text{мин.})$ слишком мало для его состава. \Rightarrow
 \Rightarrow можно допустить, что $n = 3$.

$K \text{N} \text{SO}_4 \text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ можно найти $M(N)$.

$M(N) = M(\text{мин.}) - 3M(\text{H}_2\text{O}) - M(K) - M(\text{SO}_4) - M(\text{Cl}) = 165,67 - 54 - 39 - 96 - 35,5 = 24 \Rightarrow N = \text{Mg}$ (он подходит по всем условиям, т.к. его
гидроксид нерастворим в воде).

Минерал: $K \text{Mg} \text{SO}_4 \text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. ✓
Напишем ур-ния:

- 1) $K \text{Mg} \text{SO}_4 \text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} K \text{Mg} \text{SO}_4 \text{Cl} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- 2) $2 K \text{Mg} \text{SO}_4 \text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} K_2 \text{SO}_4 + 2 \text{Mg} \text{SO}_4 + 2 \text{HCl} \uparrow$
- 3) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 4) $K \text{Mg} \text{SO}_4 \text{Cl} + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{BaSO}_4$
- 5) $K \text{Mg} \text{SO}_4 \text{Cl} + 3 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{KNO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$
- 6) $K \text{Mg} \text{SO}_4 \text{Cl} + 3 \text{NaOH} \rightarrow \text{KOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$
- 7) $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$

Еще одним док-ом того, что именно Mg входит в состав мин-
рала, является то, что при прокаливании теряется 31,03% m (она теряется
за счет воды, которая уходит из нерастворимого гидроксида
при прокаливании). Тогда составный соотношения и найдем
 $M(\text{гидроксида})$.

$$w = \frac{M(\text{в})}{M(\text{св})}; \quad M(\text{гидроксида}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{w(\text{H}_2\text{O})} = \frac{18 \text{ г/моль}}{0,3103} \approx 58 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 24 + 32 + 2 = 58 \text{ г/моль.}$$

$K \text{Mg} \text{SO}_4 \text{Cl}$ — сульфохлорид калия — минерал или хлорсульфат
калий-магний