

## Пояснительная записка

В задание теоретического тура входит 5 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов, то есть за выполнение всех задач теоретического тура можно получить максимум 100 баллов. Выполнение практического тура максимально оценивается в 30 баллов. Максимальное количество баллов, которое может получить участник за оба тура, составляет 130 баллов.

### Девятый класс

#### Решение Задачи 9-1

1. Обозначим состав хлорида **A** в виде  $XCl_n$ , а атомную массу металла **X** –  $x$  а. е. м. Тогда:

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{35,45n}{x + 35,45n} = 0,7975 \Rightarrow 35,45n = 0,7975x + 28,27n \Rightarrow 0,7975x = 7,18n \Rightarrow x = 9,00n.$$

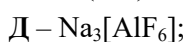
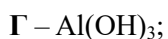
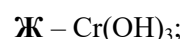
Перебирая целочисленные значения  $n$  от 1 до 8, приходим к единственному разумному варианту **X** – Al, а **A** –  $AlCl_3$  ( $M = 133,4$  г/моль). Учитывая, что стехиометрический состав хлорида **E** –  $YCl_3$ , находим атомную массу металла **Y**:

$$(133,4 \cdot 1,187) - (35,45 \cdot 3) = 158,3 - 106,4 = 51,9 \text{ а. е. м.}$$

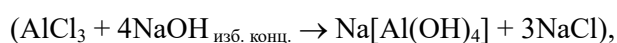
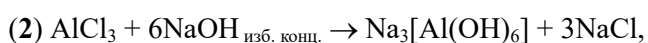
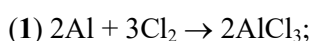
Таким образом, **Y** – Cr.

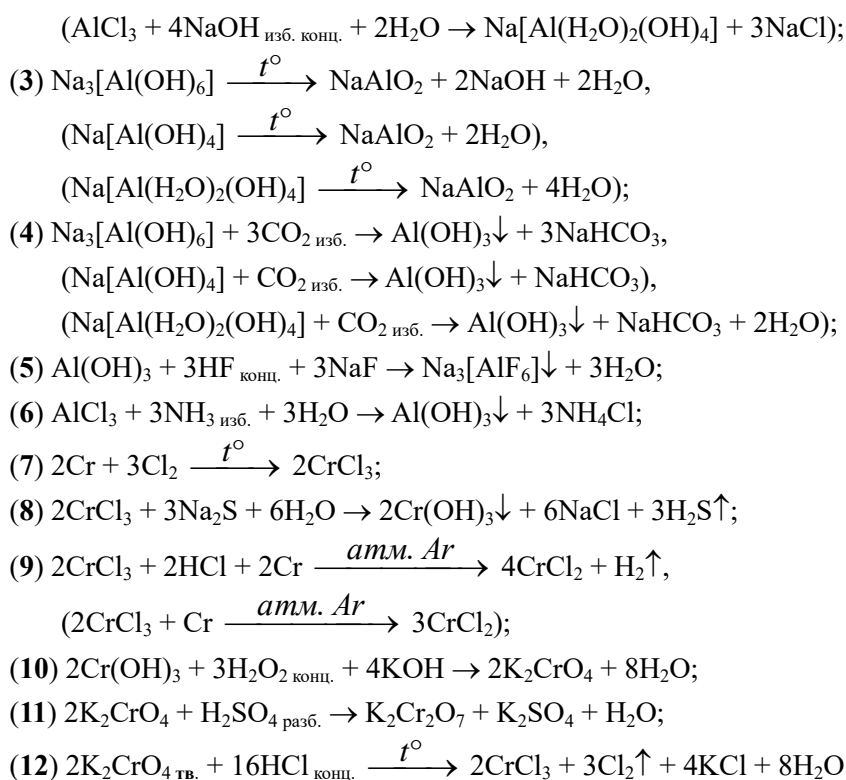
2. При взаимодействии избытка концентрированного раствора щёлочи с хлоридом алюминия в зависимости от pH возможно образование гидроксокомплексов различного состава (реакция 2). Гидроксоалюминаты устойчивы лишь в водных растворах, при упаривании их водных растворов и последующем прокаливании ( $800^\circ\text{C}$ ) происходит образование метаалюминатов (реакция 3). При пропускании избытка углекислого газа через раствор гидроксоалюминатов выпадает студенистый осадок гидроксида алюминия переменного состава (реакция 4), который также образуется при добавлении избытка водного раствора аммиака к раствору хлорида алюминия. При взаимодействии гидроксида алюминия с плавиковой кислотой в присутствии фторида натрия образуется соединение, содержащее устойчивый гексафтороалюминат-ион (реакция 5).

При добавлении водного раствора сульфида натрия к раствору хлорида хрома происходит необратимый гидролиз, в результате чего образуется осадок гидроксида хрома (III) (реакция 8). При добавлении избытка раствора соляной кислоты и металлического хрома в инертной атмосфере образуется раствор хлорида хрома (II) (реакция 9). Концентрированный раствор пероксида водорода в щелочной среде (KOH) приводит к окислению Cr(III), в результате чего образуется хромат калия (реакция 10). Хромат-ионы устойчивы лишь в нейтральной и щелочной среде, при подкислении раствором сильной минеральной кислоты ( $H_2SO_{4 \text{ разб.}}$ ) они довольно быстро превращаются в дихромат-ионы (реакция 11), которые в кислой среде проявляют довольно сильные окислительные свойства (реакция 12). Таким образом, формулы соединений **A–K**:



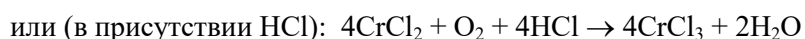
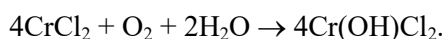
Уравнения реакций (1–12):





3. Тривиальное (оно же минералогическое) название соединения Д – **криолит**. Для получения алюминия используется смесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~10–15 %) и  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  (~85–90 %). Криолит позволяет **существенно понизить температуру проведения электролиза** ( $t_{\text{пл.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 2053 \text{ }^\circ\text{C}$ !), а также **значительно увеличить электропроводность расплава**.

4. Водный раствор хлорида хрома (II) будет быстро окисляться кислородом воздуха до соединений Cr(III):



**Система оценивания:**

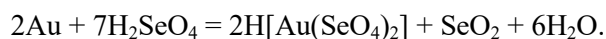
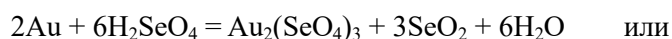
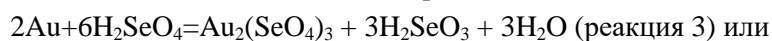
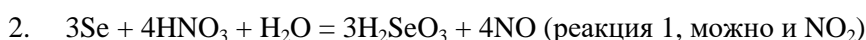
- |  |           |
|--|-----------|
| 1. Металлы X и Y (с расчётами; без расчётов – 0,5 балла)   | 1 балл    |
| 2. Формулы соединений А–К по 0,5 балла;<br>Уравнения реакций 1–12 по 1 баллу   | 17 баллов |
| 3. Тривиальное (минералогическое) название Д – 0,5 балла;<br>Добавление Д (любой из вариантов в решении) – 0,5 балла | 1 балл    |
| 4. Уравнение реакции окисления раствора Z на воздухе   | 1 балл    |
| <b>ИТОГО: 20 баллов</b>  |           |

### Решение Задачи 9-2

1. Из условия задачи видно, что элемент **X** может образовывать по меньшей мере две кислоты, одна из которых очень сильный окислитель. **Кислота 1** получается при действии азотной кислоты на простое вещество. Значит, элемент **X** – неметалл, расположенный в главных подгруппах 6–7 групп. Неметаллы главных подгрупп 4–5 группы могут образовывать несколько кислот. Сильным окислителем, способным растворять золото, может быть только азотная кислота в смеси с соляной (царская водка), но в условии сказано, что в реакции не образуются газообразные продукты. Галогены в природе в виде простых веществ не встречаются, значит, речь может идти только об элементе 6 группы главной подгруппы.

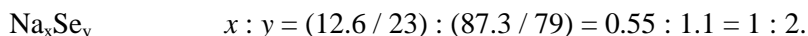
В природе часты минералы, содержащие серу и сера встречается в самородном виде. У элементов 6 группы могут быть кислоты состава  $H_2EO_3$  и  $H_2EO_4$ . ( $E = S, Se, Te, Po$ ).

Элемент **Y** – **сера**. Элемент **X** может быть селен, теллур или полоний. По процентному составу **кислоты 1**  $H_2EO_3$  элемент **X** – **селен** (Se). ( $\omega = M(Se)/M(H_2SeO_3) = 79/129 = 61.2\%$ ). Тогда **кислота 1** –  $H_2SeO_3$  а **кислота 2** –  $H_2SeO_4$ .

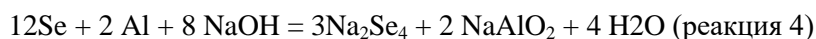


3. Селен от Селены греческой богини луны.

4. Установим состав соединения **Б**. Исходя из того, что оно бинарное и включает селен, можно предположить, что это соединение с водородом, алюминием, натрием или оксид. По процентному содержанию селена с учётом того, что в состав входят цепочки  $Se_4$  можно исключить соединения с водородом и кислородом. Значит, это алюминий или натрий. Рассмотрим соединение с натрием:



Простейшая формула  $NaSe_2$ . Т. к. соединение содержит цепочки  $Se_4$ , то формула **В** =  $Na_2Se_4$ . Для алюминия нет веществ, удовлетворяющих условию.



### **Система оценивания:**

- |  |          |
|--|----------|
| 1. Установление элементов <b>X, Y</b> по 2 балла,                | 4 балла  |
| 2. Установление формулы <b>кислоты 1</b> и <b>2</b> по 1.5 балла | 3 балла  |
| 3. Уравнения <b>реакции 1–3</b> по 2 балла                       | 6 баллов |
| 4. Ответ на вопрос 3   | 1 балл   |
| 5. Установление формулы вещества <b>Б</b>                        | 4 балла  |
| 6. Уравнение <b>реакции 4</b>                                    | 2 балла  |

**ИТОГО: 20 баллов**

### Решение Задачи 9-3

1) После первых двух опытов нетронутым осталось вещество **A** массой 0,6005 г. Далее его сожгли и получили газообразный оксид **E**, количество которого равно  $1,12 / 22,4 = 0,05$  моль. Пусть он содержит два атома **A** в молекуле, тогда количество **A** равно 0,1 моль и

$$M(A) = 0,6005 : 0,1 = 6 \text{ г/моль},$$

то есть близко к литию. Но литий газообразных оксидов не образует (к тому же, он растворился бы в предыдущих опытах).

Значит, в молекуле **E** один атом **A**. Тогда количество **A** равно 0,05 моль и

$$M(A) = 0,6005 : 0,05 = 12 \text{ г/моль}.$$

Тогда это углерод и углекислый газ. Итак, **A** – это **C**, **E** – это **CO<sub>2</sub>**.

Значит, в задаче идёт речь об элементах подгруппы углерода.

**Раствор 1** не содержит **A** и **B**, значит в нём содержится только нитрат элемента **B** (так как раствор получен растворением **B** в азотной кислоте). Причём азотная кислота в такой концентрации окисляет элементы группы углерода только до степени окисления +2. В **опыте 4** этот нитрат выделили из раствора и растворили в воде. После этого с помощью сульфида калия был осаждён, вероятно, сульфид. Тогда **З** имеет формулу **BS** (степень окисления равна +2). Если атомная масса **B** равна  $x$ , то массовая доля **B** в соединении **З** равна

$$\omega_1 = \frac{x}{x + 32};$$

а поскольку масса **З** равна 3,5890 г, то масса простого вещества **B** равна

$$m_1 = \omega_1 \cdot 3,5890 = \frac{3,5890x}{x + 32}.$$

Оставшиеся элементы подгруппы углерода при растворении в концентрированной щёлочи окисляются до соединений со степенью окисления +4. Значит, при добавлении кислоты в **опыте 5** выпадает гидратированный оксид вида **BO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O**. Он при прокаливании даст оксид **BO<sub>2</sub>** (он же вещество **И**). Пусть молярная масса **B** равна  $y$ . Тогда, аналогично предыдущим рассуждениям, исходя из того, что масса **И** равна 2,1030 г, масса **B** равна

$$m_2 = \omega_2 \cdot 2,1030 = \frac{2,1030y}{y + 32}.$$

Так как масса исходной смеси равна 4,6915 г, а масса углерода равна 0,6005 г, то

$$m_1 + m_2 = 4,6915 - 0,6005 = 4,0910$$

$$\frac{3,5890x}{x + 32} + \frac{2,1030y}{y + 32} = 4,0910$$

$$x = \frac{4189,184 + 63,616y}{1,601y - 16,064}$$

Рассмотрим все возможные варианты:

Если **B** – это свинец, то  $y = 207,2$ , тогда  $x = 55$ , то есть марганец. Но он находится не в группе углерода.

Если **B** – это олово, то  $y = 118,71$ , тогда  $x = 67,5$ , то есть между галлием и цинком. Но ни тот, ни другой не располагаются в группе углерода.

Если **B** – это германий, то  $y = 72,61$ , тогда  $x = 88$ , то есть стронций. Он тоже не в группе углерода.

Если **B** – это кремний, то  $y = 28,09$ , тогда  $x = 207$ , то есть свинец.

Число рассматриваемых вариантов можно сократить, если знать, что в щёлочи растворяются только кремний и олово, а чёрный сульфид образует свинец.

Значит, **B** – это **Si**, **B** – это **Pb**, **И** – это **SiO<sub>2</sub>**, **З** – это **PbS**.

Газ **Г** – один из оксидов азота, которые обычно выделяются при реакциях металлов с азотной

кислотой. Молярная масса Г при этом равна  $14,88 \cdot 2,02 = 30$  г/моль. Из всех оксидов азота такую молярную массу имеет только NO. Г – это NO.

При реакции кремния с концентрированной щёлочью образуется водород. Значит, газ Д – это  $H_2$ .

Ж кристаллизовалось из раствора, полученного пропусканием через щёлочь углекислого газа. Значит, это карбонат натрия. Но массовая доля кислорода в Ж равна 72,68 % (в безводном карбонате – 45,28 %). Значит, это кристаллогидрат вида  $Na_2CO_3 \cdot nH_2O$ . Массовую долю кислорода в нём можно выразить:

$$\omega(O) = \frac{48 + 16n}{106 + 18n} = 0,7268. \text{ Значит } n = 10,0$$

Значит, Ж – это  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ .

## 2) Уравнения реакций

1.  $3 Pb + 8 HNO_3 = 3 Pb(NO_3)_2 + 2 NO \uparrow + 4 H_2O$
2.  $Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2 H_2$
3.  $C + O_2 = CO_2$
4.  $CO_2 + 2 NaOH + 9 H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
5.  $Pb(NO_3)_2 + K_2S = 2 KNO_3 + PbS \downarrow$
6.  $Na_2SiO_3 + 2 HCl + (n-1) H_2O = SiO_2 \cdot nH_2O \downarrow + 2 NaCl$
7.  $SiO_2 \cdot nH_2O = SiO_2 + n H_2O$

3) Массы углерода и свинца рассчитаны ранее. Теперь довольно легко найти массовые доли веществ в исходной смеси:

$$\omega(C) = \frac{0,6005}{4,6915} = 0,1280 = 12,80\%$$

$$\omega(Pb) = \frac{3,1080}{4,6915} = 0,6625 = 66,25\%$$

$$\omega(Si) = 100 \% - 12,80 \% - 66,25 \% = 20,95 \%$$

Количество выделенного из раствора гидрата карбоната натрия:

$$\nu(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = \frac{8,5637}{286,17} = 0,030 \text{ моль}$$

Т. к. на 1 формульную единицу  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  приходится 1 моль углерода, максимальное количество  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  равно исходному количеству моль углерода, т. е. 0,05 моль.

$$\text{Выход } \eta = \frac{\nu}{\nu_{\text{теор}}} = \frac{0,03}{0,05} = 0,6 = 60\%$$

### Система оценивания:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1. Определение веществ А – И по 0,5 балла  |                   |
| Расчёты NO, CO <sub>2</sub> , PbS, SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O по 1 баллу | <b>9,5 баллов</b> |
| 2. Уравнения реакций по 1 баллу  | <b>7 баллов</b>   |
| 3. Расчёт массовых долей веществ в исходной смеси – 2,5 балла  | <b>3,5 балла</b>  |
| (верные массовые доли для любых 2-х по 1 баллу, третий – 0,5 балла)  |                   |
| Расчёт выхода Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O – 1 балл   |                   |

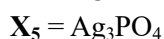
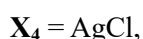
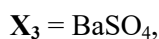
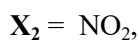
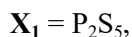
**ИТОГО: 20 баллов**

### Решение Задачи 9-4

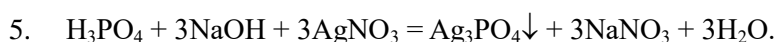
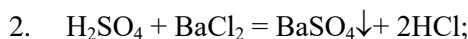
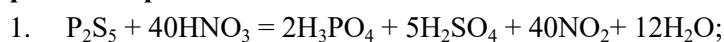
Бурый газ, выделяющийся при реакции неизвестного вещества с концентрированной азотной кислотой – это оксид азота (IV) NO<sub>2</sub>. Осадок X<sub>3</sub>, образующийся при действии раствора хлорида бария на азотнокислый раствор, полученный при растворении X<sub>1</sub>, это сульфат бария BaSO<sub>4</sub>,

нерастворимый в кислотах (фосфат бария в этих условиях не образуется, т. к. в растворе кислая среда из-за большого избытка азотной кислоты). Осадок  $X_4$ , полученный при добавлении нитрата серебра, это хлорид серебра  $AgCl$ . Жёлтый осадок  $X_5$ , образующийся при осторожном добавлении щёлочи, может представлять собой оксид ртути  $HgO$  или фосфат серебра  $Ag_3PO_4$ . Массовое отношение  $X_3 : X_5 = 1,074$  для  $BaSO_4 : HgO$ , что не соответствует приведённому в условии. В случае фосфата серебра мольное отношение  $Ag_3PO_4 : BaSO_4 = 419 \cdot 1,39 : 233 = 1 : 2,5$ , то есть  $2Ag_3PO_4 : 5BaSO_4$ , что соответствует соотношению элементов  $P : S = 2 : 5$  и формуле  $X_1 P_2S_5$ .

Итак,



## 2) Уравнения реакций:



### Система оценивания:

- |   |           |
|---|-----------|
| 1. Определение веществ $X_1 - X_5$ по 2 балла | 10 баллов |
| 2. Уравнения реакций по 2 балла               | 10 баллов |
| <b>ИТОГО: 20 баллов</b>                       |           |

### Решение Задачи 9-5

- Найдём молярную массу смеси.

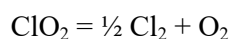
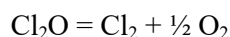
$$M = \frac{\rho RT}{P} = \frac{0,968 \cdot 8,314 \cdot 288}{30} = 77,3 \text{ г/моль}$$

Оба газа поглощаются щёлочью, поэтому логично предположить, что это – кислотные оксиды, поэтому один из двух элементов – кислород.

Один из газов имеет молярную массу больше, чем 77,3 г/моль, и представляет собой кислотный оксид. Можно предположить  $Cl_2O$ , тогда второй газообразный оксид –  $ClO_2$ . Из условия  $N(Cl) = N(O)$  находим, что  $N(Cl_2O) = N(ClO_2)$ , т. е. газ представляет собой эквимольную смесь  $Cl_2O$  и  $ClO_2$ . Проверим:

$$M_{cp}(Cl_2O, ClO_2) = 0,5M(Cl_2O) + 0,5M(ClO_2) = 77,25 \text{ г/моль} - \text{подходит.}$$

- а) При освещении давление увеличивается в 1,5 раза. Это соответствует полному разложению обоих оксидов на простые вещества:



В результате разложения образуется эквимольная смесь  $Cl_2$  и  $O_2$ . При добавлении щёлочи весь хлор поглощается, окраска исчезает, и давление уменьшается в 2 раза:

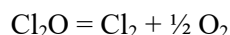


(газ – холодный, поэтому образуется гипохлорит).

- б) При нагревании давление меняется как вследствие увеличения температуры, так и за счёт химической реакции. Пересчитаем давление на исходную температуру 15 °С:

$$39.5 \text{ кПа} \cdot 288 \text{ К} / 303 \text{ К} = 37.5 \text{ кПа}.$$

Это означает, что за счёт химической реакции оно увеличилось на  $\frac{1}{4}$  по сравнению с первоначальным. Следовательно, при  $30^\circ\text{C}$  разложился только один из двух оксидов. Какой именно? Допустим, исходная смесь содержала по  $x$  моль  $\text{Cl}_2\text{O}$  и  $\text{ClO}_2$ , всего  $2x$  моль. После нагревания общее количество вещества увеличилось на  $\frac{1}{4}$  и составило  $2.5x$  моль, а после добавления щёлочи осталось всего  $0.5x$  моль газа (давление уменьшилось в 5 раз). И хлор, и неразложившийся оксид хлора поглощаются раствором щёлочи, следовательно остался кислород  $\text{O}_2$ . В таком количестве ( $0.5x$  моль) он образуется при разложении  $\text{Cl}_2\text{O}$ :



Реакции со щёлочью:



(в этом случае можно принимать и образование  $\text{KClO}_3$ , так как температура более высокая),



*Ответы.*

1. По 50 %  $\text{Cl}_2\text{O}$  и  $\text{ClO}_2$ .
2. а) При освещении оба оксида разложились на простые вещества.  
б) При нагревании разложился только  $\text{Cl}_2\text{O}$ .

**Система оценивания:**

- |   |          |
|---|----------|
| 1. Расчёт молярной массы газа   | 2 балла  |
| Определение формул газов  | 2 балла  |
| Определение соотношения<br>(по молярной массе или по мольной доле)  | 2 балла  |
| 2. 4 Уравнения реакций по 2 балла<br>(2 реакции разложения, реакции $\text{Cl}_2$ и $\text{ClO}_2$ со щёлочью)<br>если продукты правильные, но реакция не уравнена – 1 балл за каждую реакцию | 8 баллов |
| Объяснение эксперимента с освещением, с расчётами<br>(идея полного разложения без расчётов – 1 балл)  | 2 балла  |
| Объяснение эксперимента с нагреванием   | 4 балла  |
| Из них<br>за идею разложения только одного из оксидов – 1 балл<br>за пересчёт давления к исходной температуре – 1 балл  |          |

**ИТОГО: 20 баллов**