

**LXXXII Московская олимпиада школьников по химии**  
**Заключительный этап**                      **Теоретический тур**  
**9 класс**

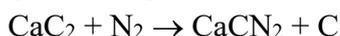
*Из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом!*

**Задача 1**

Соединения углерода и металлов, которые в общем называют карбидами, очень разнообразны и обширны. Рассмотрим трех представителей этого класса соединений:  $Al_4C_3$ ,  $CaC_2$  и  $Mg_2C_3$ .

- 1) Запишите уравнения реакции этих карбидов с избытком разбавленного раствора соляной кислоты, если в результате образуются соответствующие газообразные углеводороды.
- 2) Рассчитайте плотность (н.у.) газовой смеси, которая образуется при обработке соляной кислотой эквимольной смеси исходных карбидов (считайте, что карбиды растворяются полностью и со 100%-ным выходом, возможной реакцией углеводородов с соляной кислотой можно пренебречь).

Карбид кальция ( $CaC_2$ ) применяется в так называемом процессе Франка-Каро – одним из первых промышленных методов фиксации атмосферного азота для производства удобрений. Уравнение реакции соответствующего процесса представлено ниже:



Карбид кальция измельчали и нагревали до высоких температур (около  $1000^\circ C$ ) в атмосфере азота.

Ниже представлены некоторые термодинамические характеристики веществ:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298K}$ , Дж/(моль*К)	$C_p$ , Дж/(моль*К)
$CaC_2$	-59,8	70,0	62,7
$N_2$		191,6	29,1
$CaCN_2$	-350,6	81,6	91,8
C		5,7	8,5

- 3) Рассчитайте изменение энтальпии и энтропии реакции при 298К.
- 4) Рассчитайте изменение энтальпии и энтропии реакции при  $1000^\circ C$ . (Считайте, что теплоёмкости  $C_p$  не зависят от температуры).
- 5) Рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции при 298К, и при  $1000^\circ C$ .

При обработке цианмида кальция ( $CaCN_2$ ) горячей водой при  $70^\circ C$  образуются гидроксид кальция и соединение X с молярной массой 60 г/моль.

- 6) Запишите соответствующее уравнение реакции и назовите вещество X.

**Справочная информация:**

Зависимость изменения энтальпии реакции описывается уравнением Кирхгофа:

$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1);$$

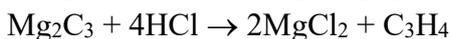
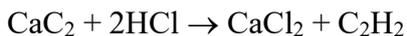
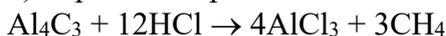
Зависимость изменения энтропии реакции описывается уравнением:

$$\Delta_r S^\circ_{T_2} = \Delta_r S^\circ_{T_1} + \Delta C_p \cdot \ln(T_2/T_1);$$

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \cdot \Delta_r S^\circ_T;$$

## Решение и критерии оценивания

1) Уравнения реакций:



*3 уравнения по 2 балла*

*(в случае неверных коэффициентов – 1 балл)*

*Итого за п.1 – 6 баллов*

2) Расчет плотности (н.у.) образующейся газовой смеси:

Пусть каждого из карбидов было изначально по 1 моль, тогда

$$\rho = \frac{3 \cdot 16 + 26 + 40}{3 \cdot 22,4 + 22,4 + 22,4} \approx 1,02 \text{ г/л}$$

*Расчет плотности смеси – 2 балла*

3)  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = (0 + (-350,6)) - (0 + (-59,8)) = -290,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298\text{K}} = (5,7 + 81,6) - (191,6 + 70) = -174,3 \text{ Дж/К}$$

*Расчет  $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}$  и  $\Delta_r S^\circ_{298\text{K}}$  по 1 баллу*

*(без указания размерности – по 0,5 балла)*

*Итого за п.3 – 2 балла*

4)  $\Delta C_p = (8,5 + 91,8) - (29,1 + 62,7) = 8,5 \text{ Дж/К}$

$$\Delta_r H^\circ_{1273\text{K}} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} + \Delta C_p(1273 - 298) = -290800 + 8,5 \cdot 975 = -282,5 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ_{1273\text{K}} = \Delta_r S^\circ_{298\text{K}} + \Delta C_p \cdot \ln(1273/298) = -174,3 + 8,5 \cdot 1,452 = -162 \text{ Дж/К}$$

*Расчет  $\Delta C_p$ ,  $\Delta_r H^\circ_{1273\text{K}}$  и  $\Delta_r S^\circ_{1273\text{K}}$  по 1,5 балла*

*(без указания размерности для  $\Delta_r H^\circ_{1273\text{K}}$  и  $\Delta_r S^\circ_{1273\text{K}}$  по 1 баллу)*

*Итого за п.4 – 4,5 балла*

5)  $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = -290800 + 298 \cdot 174,3 = -238,86 \text{ кДж}$

$$\Delta_r G^\circ_{1273\text{K}} = -282500 + 1273 \cdot 162 = -76,3 \text{ кДж}$$

*Расчет  $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}}$  и  $\Delta_r G^\circ_{1273\text{K}}$  по 1,5 балла*

*(без указания размерности – по 1 баллу)*

*Итого за п.5 – 3 балла*

6)  $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$  (X)

X – мочеви́на, карба́мид.

*Определение X – 1 балл*

*Уравнение реакции 1 балл*

*(в случае неверных коэффициентов – 0,5 балла)*

*Название X – 0,5 балла*

*Итого за п.6 – 2,5 балла*

## Задача 2

В лабораторию для анализа поступила старинная монета 1830 года номиналом 12 рублей (фото справа). Лаборант аккуратно поместил данную монету в концентрированный раствор азотной кислоты и нагревал достаточно продолжительное время, при этом масса монеты уменьшилась всего на 2,07 г. Поняв, что монета состоит из очень дорогого металла, он аккуратно поместил 1/10 остатка после растворения в  $\text{HNO}_3$ (конц.) в раствор царской водки и замерил объём выделившегося бесцветного газа, бурящего на воздухе. При 23°C и давлении 740 мм. рт. столба он составил – 671 мл.



1) Определите основной компонент монеты. (Считайте что остаток после растворения в  $\text{HNO}_3$ (конц.) состоит только из искомого металла и в ходе реакции с царской водкой выделяется только исследуемый бесцветный газ). Определите пробу этого металла\* в монете. Запишите уравнение реакции его растворения в царской водке. Все рассуждения подтвердите расчетом.



Современные коллекционные монеты в некоторых странах (на фото слева – австрийская монета посвященная искусственному интеллекту) изготавливают из металла колумбия (Сb). Всё верно! Это устаревшее название и обозначение одного из металлов из таблицы Менделеева, которое он первоначально получил в честь минерала «Колумбит», из которого его получали. Одну из модификаций этого минерала можно выразить формулой  $\text{M}^{\text{II}}\text{Cб}_2\text{O}_6$  ( $\omega_{\text{M}} = 16,6\%$ ). Для получения элементарного Сb руду разлагают плавиковой кислотой в присутствии фторида калия. При этом образуется соль состава  $\text{K}_2[\text{CбOF}_5]$ . Через водный раствор

$\text{K}_2[\text{CбOF}_5]$  затем пропускают аммиак (реакция 1), при этом осаждается  $\text{Cб}_2\text{O}_5$ , который после этого отфильтровывают и прокачивают с избытком углерода (реакция 2). Из 1 кг  $\text{MCб}_2\text{O}_6$  можно получить около 550 г Сb (выход считайте равным 100%).

2) Определите, какой металл раньше обозначали Сb и называли колумбий. Запишите уравнения реакций 1 и 2. Определите металл М в  $\text{MCб}_2\text{O}_6$ . Все рассуждения подтвердите расчетом.

### Справочная информация:

1 золотник (1 зол) = 1/96 фунта = 96 долей (дол.)

1 фунт  $\approx$  409,5 г

Проба - количество граммов чистого металла в 1000 граммах сплава.

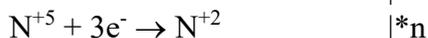
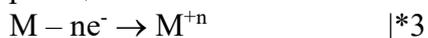
\* - Для чеканки монет использовалась самородная уральская ..., не очищенная от примеси сопутствующих металлов, поэтому надпись на реверсе таких монет «...чистой уральской ...» следует понимать только как свидетельство об отсутствии в металле легирующих присадок.

## Решение и критерии оценивания

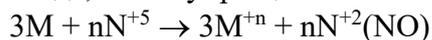
- 1) На монете указана её масса, которую пользуясь справочной информацией, можно перевести в г:

$$9 \text{ зол. } 68 \text{ дол.} = 9 \times \frac{409,5}{96} + \frac{68}{96} \times \frac{409,5}{96} = 41,41 \text{ г}$$

Значит масса нерастворившегося в  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$  металла составляет  $41,41 - 2,07 = 39,34$  г. Значит растворению в царской водке подверглись  $3,934$  г металла. В ходе растворения выделяется бесцветный газ –  $\text{NO}$ , тогда можно составить примерный электронный баланс реакции:



Тогда, очень упрощенная схема реакции будет иметь вид:



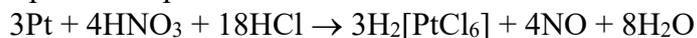
$$p = 101,325 \cdot 740 / 760 = 98,659 \text{ кПа}$$

$$v(\text{NO}) = 0,671 \cdot 98,659 / (8,314 \cdot 296) = 0,0269 \text{ моль}$$

$$M(\text{M}) = 3,934 \cdot n / (3 \cdot 0,0269) = 48,75n$$

При  $n = 4$ , получаем  $M = 195$  г/моль, что соответствует **платине – Pt**.

Уравнение реакции:



$$\text{Проба} = 39,34 / 41,41 \cdot 1000 = 950 \text{ проба.}$$

*Расчет массы монеты в г – 2 балла*

*Определение газа NO – 1 балл*

*Расчет количества вещества NO – 1 балл*

*Вывод металла Pt – 4 балла*

*(без расчета – 0 баллов)*

*Уравнение реакции Pt с царской водкой – 2 балла*

*(в случае неверных коэфф-тов – 1 балл)*

*(уравнение с  $\text{PrCl}_4$  – 1 балл)*

*Расчет пробы металла – 2 балла*

**Итого за п.1 – 12 баллов**

- 2) Для начала определим  $M$  и  $\text{Cb}$ , так как из  $1$  кг  $\text{MCb}_2\text{O}_6$  можно получить около  $550$  г  $\text{Cb}$ , значит  $\omega_{\text{Cb}} \approx 55\%$ . Тогда  $\omega_{\text{O}} = 100 - 16,6 - 55 = 28,4\%$ . Тогда,

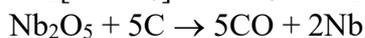
$$M(\text{Cb}) = \frac{16 \cdot 6}{0,284} \times \frac{0,55}{2} = 93 \text{ г/моль}$$

Следовательно,  $\text{Cb}$  – это **ниобий (Nb)**.

$$M(\text{M}) = \frac{16 \cdot 6}{0,284} \times 0,166 = 56 \text{ г/моль}$$

Следовательно,  $\text{MCb}_2\text{O}_6$  – это  **$\text{FeNb}_2\text{O}_6$** .

Уравнения реакций:



*Вывод Nb – 2 балла*

*(без расчета – 0 баллов)*

*Вывод Fe – 2 балла*

*(без расчета – 0 баллов)*

*2 уравнения реакций по 2 балла – 4 балла*

*(в случае неверных коэфф-тов – 1 балл)*

*(уравнения в общем виде с Cb – по 2 балла)*

**Итого за п.2 – 8 баллов**

### Задача 3

Углекислый газ пропустили через 50 г 35%-ного водного раствора гидроксида натрия. Полученный после поглощения  $\text{CO}_2$  раствор количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели дистиллированной водой до метки.

Из приготовленного раствора пипеткой Мора отбирали аликвоту объемом 10,0 мл, переносили её в колбу для титрования, добавляли соответствующий индикатор и титровали 2,023 М раствором соляной кислоты до изменения окраски. Израсходованный объем  $\text{HCl}$  фиксировали. Аналогичным образом готовили и анализировали последующие пробы.

Результаты шести титрований (в зависимости от используемого индикатора) приведены ниже:

$V_{\text{ФФ}}^*(\text{HCl})$ , мл
9,27
9,22
9,31

$V_{\text{МО}}(\text{HCl})$ , мл
21,55
21,60
21,73

\* -  $V_{\text{ФФ}}$  – объем соляной кислоты, пошедший на титрование в присутствии фенолфталеина;

$V_{\text{МО}}$  – объем соляной кислоты, пошедший на титрование в присутствии метилового оранжевого;

- 1) Каким может быть состав раствора после поглощения углекислого газа в зависимости от времени его пропускания (растворимостью  $\text{CO}_2$  в воде можно пренебречь). Приведите все возможные составы. Запишите соответствующие уравнения реакций, протекающие в ходе пропускания  $\text{CO}_2$ .
- 2) В зависимости от состава раствора после пропускания  $\text{CO}_2$  на титрование по методике, описанной выше, могут пойти различные объемы  $V_{\text{ФФ}}(\text{HCl})$  и  $V_{\text{МО}}(\text{HCl})$ . Запишите соответствующие уравнения реакций протекающие при титровании\* (обязательно укажите какая реакция при каком индикаторе) и определите соотношения между  $V_{\text{ФФ}}(\text{HCl})$  и  $V_{\text{МО}}(\text{HCl})$  для каждого из составов из п.1 (с помощью знаков  $<$ ,  $>$ ,  $=$ , если  $V$  равен нулю, укажите это)
- 3) Рассчитайте количества веществ (моль, кроме воды) в растворе после пропускания углекислого газа. Приведите необходимые формулы и расчеты.

\* - то есть уравнение реакции, сопровождающееся изменением окраски индикатора.

### Решение и критерии оценивания

- 1) В начальный момент времени пропускания  $\text{CO}_2$  через раствор  $\text{NaOH}$ , последний находится в большом избытке и поэтому возможный

**Состав 1 – смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

**Уравнение 1:  $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$**

Спустя некоторое время  $\text{NaOH}$  полностью перейдет в карбонат натрия и поэтому возможный

**Состав 2 – только  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

При дальнейшем пропускании  $\text{CO}_2$  протекает следующая реакция:

**Уравнение 2:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHCO}_3$**

Пока  $\text{CO}_2$  находится в недостатке по отношению к карбонату, возможный

**Состав 3 – смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$**

Как только карбоната натрия полностью прореагировал с  $\text{CO}_2$ , в растворе останется только гидрокарбонат натрия, поэтому

**Состав 4 – только  $\text{NaHCO}_3$**

*4 состава (по 1 баллу) – 4 балла*

*2 уравнения реакций (по 1 баллу) – 2 балла*

*(в случае неправильных коэффициентов – 0,5 балла)*

*Итого за п.1 – 6 баллов*

- 2) При титровании гидроксида натрия соляной кислотой, как и в присутствии ф/ф, так и в присутствии м/о, протекает одна и та же реакция:

ф/ф, м/о:  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

При титровании карбоната натрия соляной кислотой в присутствии ф/ф обесцвечивание происходит при полном переходе карбоната в гидрокарбонат:

ф/ф:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$

При титровании карбоната натрия соляной кислотой в присутствии м/о изменение окраски раствора происходит при полном переходе карбоната в угольную кислоту:

м/о:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Титрование гидрокарбоната соляной кислотой возможно только в присутствии м/о:

м/о:  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

*2 уравнения в присутствии ф/ф (по 1 баллу) – 2 балла*

*3 уравнения в присутствии м/о (по 1 баллу) – 3 балла*

*(в случае неправильных коэффициентов – 0,5 балла)*

Состав раствора	Соотношение между $V_{\text{фф}}(\text{HCl})$ и $V_{\text{мо}}(\text{HCl})$
<b>NaOH и <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></b>	$2V_{\text{фф}} > V_{\text{мо}} > V_{\text{фф}}$
<b>только <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></b>	$V_{\text{мо}} = 2V_{\text{фф}}$
<b>смесь <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> и <math>\text{NaHCO}_3</math></b>	$V_{\text{мо}} > 2V_{\text{фф}}$
<b>только <math>\text{NaHCO}_3</math></b>	$V_{\text{фф}} = 0, V_{\text{мо}}$

*За каждое соотношение по 1 баллу – 4 балла*

*Итого за п.3 – 9 баллов*

- 3) Для начала найдем средние объемы растворов  $V_{\text{фф}}(\text{HCl})$  и  $V_{\text{мо}}(\text{HCl})$

$V_{\text{фф}}(\text{HCl}), \text{мл}$
9,27
9,22
9,31
$V_{\text{фф}}^{\text{ср}} = 9,27$

$V_{\text{мо}}(\text{HCl}), \text{мл}$
21,55
21,60
21,73
$V_{\text{мо}}^{\text{ср}} = 21,63$

Так как  $V_{\text{МО}} > 2V_{\text{ФФ}}$  следовательно образовалась смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ .

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ в } 100 \text{ мл}) = \frac{C(\text{HCl}) * V_{\text{ФФ}}^{\text{CP}} * V(\text{колбы})}{V(\text{пипетки Мора})} = \frac{2,023 * 0,00927 * 100}{10} = \mathbf{0,1875} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3 \text{ в } 100 \text{ мл}) = \frac{C(\text{HCl}) * (V_{\text{МО}}^{\text{CP}} - 2V_{\text{ФФ}}^{\text{CP}}) * V(\text{колбы})}{V(\text{пипетки Мора})}$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3 \text{ в } 100 \text{ мл}) = \frac{2,023 * (21,63 - 2 * 9,27) * 10^{-3} * 100}{10} = \mathbf{0,0625} \text{ моль}$$

*Каждая формула по 1 баллу – 2 балла*

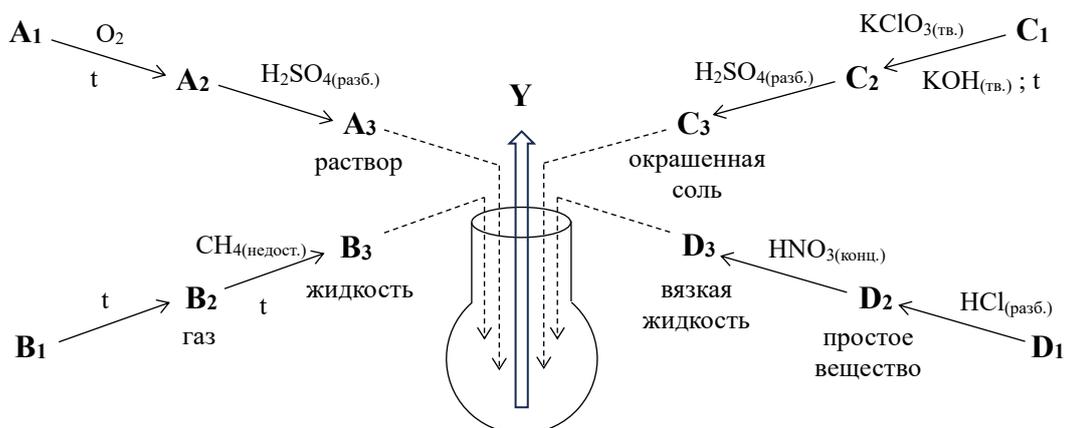
*Расчет количества веществ карбоната и гидрокарбоната по 1 баллу – 2 балла*

*Итого за п.3 – 4 балла*

***Итого за задачу – 20 баллов***

### Задача 4

Ниже приведена схема реакций. В изображенной колбе смешали четыре вещества (на схеме это показано пунктирными линиями), при этом выделился газ **Y**. Данные по агрегатным состояниям остальных веществ и смесей и некоторая другая информация приведены для комнатных условий. В схеме зашифрованы вещества или их водные растворы.



Вещество	Сведения о веществах
<b>A<sub>1</sub></b>	Оксид с массовой долей кислорода равной 10,458%.
<b>B<sub>1</sub></b>	Нитрат с массовой долей азота равной 35,000%.
<b>C<sub>1</sub></b>	Оксид с массовой долей кислорода равной 36,782%.
<b>D<sub>1</sub></b>	Соль кислородсодержащей кислоты, окрашивающая пламя в желтый цвет, массовая доля металла в которой равна 29,114%, а массовая доля кислорода - 30,380%. Ранее использовалась при изготовлении фотографий.

- 1) Определите все зашифрованные вещества. Формулы веществ **A<sub>1</sub>**, **B<sub>1</sub>**, **C<sub>1</sub>**, **D<sub>1</sub>** должны быть выведены, а не угаданы и проверены расчетом массовых долей.
- 2) Напишите уравнения приведенных реакций.
- 3) Укажите, какая роль у веществ, участвующих в протекании реакции в колбе.

#### Решение:

1) Выведем формулу вещества **A<sub>1</sub>**. Это можно сделать, используя закон эквивалентов. Запишем отношение массовых долей элементов, входящих в состав оксида **A<sub>1</sub>** и приравняем к отношению молярных масс эквивалентов элементов:

$$\frac{\omega_{\text{Э}}}{\omega_{\text{O}}} = \frac{M_{\text{Э}}^{\text{ЭКВ}}}{M_{\text{O}}^{\text{ЭКВ}}}$$

Подставим известное значение массовой доли кислорода и значение молярной массы эквивалента кислорода ( $M_{\text{O}}^{\text{ЭКВ}} = 8 \text{ г/моль}$ ):

$$\frac{100 - 10,458}{10,458} = \frac{M_{\text{Э}}^{\text{ЭКВ}}}{8}$$

Найдем значение молярной массы эквивалента элемента:

$$M_{\text{Э}}^{\text{ЭКВ}} = 68,496 \text{ (г/моль)}$$

Далее переберём валентность элемента, найдем значения молярных масс для каждого значения валентности, и определим оксидом какого элемента является вещество **A<sub>1</sub>**:

Валентность элемента	Молярная масса элемента	Элемент
1	68,496	-
2	136,992	Ва

3	205,488	-
4	273,984	-
5	342,480	-
6	410,976	-
7	479,472	-
8	547,968	-

Таким образом,  $A_1$  – оксид бария  $BaO$ . К этому же результату можно было прийти другим путём, записав формулу оксида как  $Э_xO_y$ , и выразив молярную массу неизвестного элемента через отношение  $x$  и  $y$ .

$$\omega_0 = \frac{y \cdot M_O}{x \cdot M_Э + y \cdot M_O}$$

Отсюда:

$$\frac{1}{\omega_0} = \frac{x \cdot M_Э + y \cdot M_O}{y \cdot M_O}$$

$$\frac{1}{\omega_0} = \frac{x \cdot M_Э}{y \cdot M_O} + 1$$

Поставим числа:

$$\frac{1}{0,10458} = \frac{x \cdot M_Э}{y \cdot 16} + 1$$

$$9,562 - 1 = \frac{x \cdot M_Э}{y \cdot 16}$$

$$137 = \frac{x \cdot M_Э}{y}$$

$$M_Э = 137 \cdot \frac{y}{x}$$

Далее необходимо составить таблицу значений молярной массы элемента в зависимости от возможных значений  $x$  и  $y$ . Составим такую таблицу 4 на 7, при необходимости можно расширить её, если решать задачи на вывод формула оксида таким образом.

	$y = 1$	$y = 2$	$y = 3$	$y = 4$	$y = 5$	$y = 6$	$y = 7$
$x = 1$	137,0	274,0	411,0	548,0	685,0	822,0	959,0
$x = 2$	68,5	137,0	205,5	274,0	342,5	411,0	479,5
$x = 3$	45,7	91,3	137,0	182,7	228,3	274,0	319,7
$x = 4$	34,3	68,5	102,8	137,0	171,3	205,5	239,8

По таблице видно, что подходит барий при отношении  $x : y = 1 : 1$ , т.е. также приходим к выводу, что  $A_1$  – оксид бария.

Реакции:

- 1)  $2BaO + O_2 \rightarrow 2BaO_2$
- 2)  $BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$

Таким образом, **A2** – пероксид бария BaO<sub>2</sub>, **A3** – пероксид водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

2) Выведем формулу вещества **B1**. Так как это нитрат, то логично попробовать представить его формулу, как Me(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, где Me – металл, x – валентность металла. Запишем, чему равна массовая доля азота в этом соединении:

$$\omega_N = \frac{x \cdot M_N}{M_{Me} + x \cdot M(NO_3)}$$

Отсюда:

$$M_{Me} = \frac{x \cdot M_N - \omega_N \cdot x \cdot M(NO_3)}{\omega_N}$$

$$M_{Me} = x \cdot \frac{M_N - \omega_N \cdot M(NO_3)}{\omega_N}$$

$$M_{Me} = x \cdot (-22)$$

Очевидно, получается противоречие, т.к. молярная масса металла не может принимать отрицательные значения. Вернемся к нашему исходному предположению, что весь азот в соединении **C1** содержится в кислотных остатках. Предположим, что в катионе есть один атом азота (будем обозначать катион по-прежнему как «Me»). Тогда:

$$\omega_N = \frac{(x + 1) \cdot M_N}{M_{Me} + x \cdot M(NO_3)}$$

Отсюда:

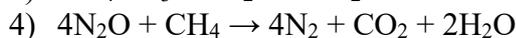
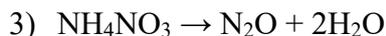
$$M_{Me} = \frac{(x + 1) \cdot M_N - \omega_N \cdot x \cdot M(NO_3)}{\omega_N}$$

Начнем перебирать различные значения «x». Перебор логично вести от 1 до 4, т.к. заряды катионов принимают обычно такие значения:

Значения x	Молярная масса катиона	Катион
1	18	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
2	-4	-
3	-26	-
4	-48	-

Приходим к выводу, что **B1** – нитрат аммония NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

Реакции:



Таким образом, **B2** – оксид азота N<sub>2</sub>O, **B3** – вода H<sub>2</sub>O.

3) Выведем формулу вещества **C1**. Это можно сделать, используя метод эквивалентов. Запишем отношение массовых долей элементов, входящих в состав оксида **C1** и приравняем к отношению молярных масс эквивалентов элементов:

$$\frac{\omega_{\text{Э}}}{\omega_{\text{O}}} = \frac{M_{\text{Э}}^{\text{ЭКВ}}}{M_{\text{O}}^{\text{ЭКВ}}}$$

Подставим известное значение массовой доли кислорода и значение молярной массы эквивалента кислорода ( $M_{\text{O}}^{\text{ЭКВ}} = 8$  г/моль):

$$\frac{100 - 36,782}{36,782} = \frac{M_{\text{Э}}^{\text{ЭКВ}}}{8}$$

Найдем значение молярной массы эквивалента элемента:

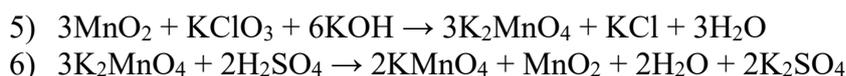
$$M_{\text{Э}}^{\text{ЭКВ}} = 13,75 \text{ (г/моль)}$$

Далее переберём валентность элемента, найдем значения молярных масс для каждого значения валентности, и определим оксидом какого элемента является вещество С<sub>1</sub>:

Валентность элемента	Молярная масса элемента	Элемент
1	13,75	-
2	27,50	-
3	41,25	-
4	55,00	Mn
5	68,75	-
6	82,50	-
7	96,25	-
8	110,00	-

Таким образом, С<sub>1</sub> – оксид марганца(IV) MnO<sub>2</sub>. К этому же результату можно было прийти другим путём, записав формула оксида как Э<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, и выразив молярную массу неизвестного элемента через отношение x и y (см. пункт 1).

Реакции:



Таким образом, С<sub>2</sub> – манганат калия K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, С<sub>3</sub> – перманганат калия KMnO<sub>4</sub>.

4) Выведем формулу вещества D<sub>1</sub>. Эта соль содержит натрий, т.к. на это есть прямое указание (желтая окраска пламени). Представим формулу соли как Na<sub>x</sub>A<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, где A – атомы неизвестного элемента, x – число атомов натрия, y – число атомов неизвестного элемента, z – число атомов кислорода в формульной единице соли. Чтобы вывести формулу соли, будем перебирать число ионов натрия в формульной единице соли, скорее всего, нужно будет перебирать от 1 до 4. Рассчитаем молярную массу соли по формуле:

$$M_{\text{Na}_x\text{A}_y\text{O}_z} = \frac{x \cdot M_{\text{Na}}}{\omega_{\text{Na}}}$$

Затем можно найти, сколько атомов кислорода приходится на формульную единицу. Для этого умножим найденное значение молярной массы соли на массовую долю кислорода и поделим на молярную массу одного атома кислорода:

$$z = \frac{M_{\text{Na}_x\text{A}_y\text{O}_z} \cdot \omega_{\text{O}}}{M_{\text{O}}}$$

Найдем массу атомов неизвестного элемента по формуле:

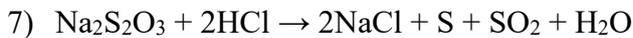
$$y \cdot M_A = M_{Na_xA_yO_z} - x \cdot M_{Na} - z \cdot M_O$$

Далее, перебирая значения у можно получить возможные значения молярной массы А:

	$M(Na_xA_yO_z)$	$z \cdot M(O)$	$z$	$y \cdot M(A)$	$M(A)$ , при $y = 1$	$M(A)$ , при $y = 2$	$M(A)$ , при $y = 3$
$x = 1$	79	24	1,5	32,00	32,00	16,00	10,67
$x = 2$	158	48	3,0	64,00	64,00	32,00	21,33
$x = 3$	237	72	4,5	96,00	96,00	48,00	32,00
$x = 4$	316	96	6,0	128,00	128,00	64,00	42,67

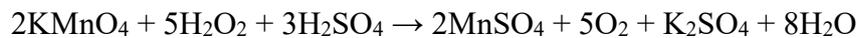
Анализируя полученную таблицу, понимаем, что подходит вариант, когда в формульной единице соли два катиона натрия, два атома серы и три атома кислорода, т.е. соль **D1** – тиосульфат натрия  $Na_2S_2O_3$ , что также соответствует условию про применение ранее при изготовлении фотографий и образованию простого вещества при действии кислоты.

Реакции:



Таким образом, **D2** – сера S, **D3** – серная кислота  $H_2SO_4$ .

5) Найдем газ **Y**. Для этого запишем уравнение реакции, протекающей при смешении в колбе всех четырёх веществ:



Вода (**B3**) в реакции не участвует, но является растворителем.

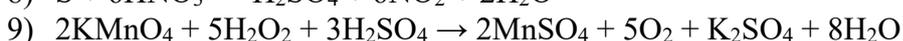
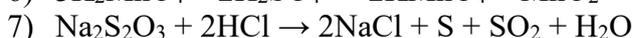
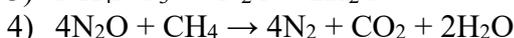
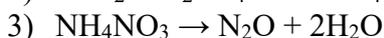
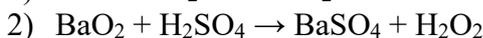
Роли веществ:

$H_2O_2$	восстановитель
$H_2O$	растворитель
$KMnO_4$	окислитель
$H_2SO_4$	среда

ИТОГО:

<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>D1</b>	<b>D2</b>	<b>D3</b>	<b>Y</b>
BaO	BaO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>

Реакции:



Роли веществ:

$\text{H}_2\text{O}_2$	восстановитель
$\text{H}_2\text{O}$	растворитель
$\text{KMnO}_4$	окислитель
$\text{H}_2\text{SO}_4$	среда

**Критерии оценивания:**

*Каждое верное определенное вещество из веществ **A**<sub>1</sub>, **B**<sub>1</sub>, **C**<sub>1</sub>, **D**<sub>1</sub> и **Y** – по 1 баллу, остальные вещества – по 0,5 балла, всего 9 баллов.*

*Каждая верно написанная реакция – по 1 баллу, всего 9 баллов (если не стоит хотя бы один коэффициент – 0,5 балла за уравнение реакции).*

*Каждая верно написанная роль вещества – по 0,5 баллов, всего 2 балла.*

*Итого: 20 баллов*

## Задача 5

С буро-оранжевым раствором соли **X** провели ряд опытов.

**Серия опытов №1.** К раствору соли **X** добавили стружку металла **A** и оставили на некоторое время без доступа кислорода. В итоге раствор обесцветился. Также известно, что в конечном растворе имеются только катионы, содержащие атомы металла с соотношением числа протонов и нейтронов равным 0,867 (в самом распространенном в природе изотопе).

**Серия опытов №2.** К одной порции раствора соли **X** добавили недостаток натриевой соли **B** (массовая доля натрия равна 15,333%), выпал темный осадок **C**, если его отфильтровать и растворить в бензине, то образуется окрашенный раствор.

1) Каков цвет раствора **C** в бензине?

Если к такой же порции раствора **X** добавить избыток соли **B**, то образуется интенсивно окрашенный раствор, окраска которого обусловлена наличием соединения **D** (массовая доля натрия равна 5,693%).

**Серия опытов №3.** При добавлении к раствору соли **X** комплексной натриевой соли **E** (массовая доля натрия равна 19,492%) выпадает окрашенный осадок. При добавлении избытка 5% раствора гидроксида натрия масса осадка уменьшается, но часть осадка остается, и образуется соль **E**.

2) Каков состав осадка до добавления щелочи?

**Серия опытов №4.** К первой порции раствора соли **X** в пробирке добавили несколько капель соляной кислоты (полученный раствор содержит только один тип анионов), цвет раствора стал желтым. Вторую такую же порцию раствора соли **X** налили в другую пробирку. Обе пробирки нагревали на водяной бане в течении нескольких минут. В одной из пробирок образовался осадок **F**, в другой только изменился цвет раствора.

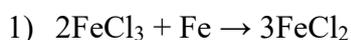
3) Чем обусловлено изменение цвета раствора при добавлении соляной кислоты? В пробирке с какой порцией (первой или второй) раствора соли **X** выпал осадок? Почему в этой пробирке он образуется, а в другой нет? Каков стал цвет раствора в пробирке, в которой осадок не выпал?

Определите все упомянутые в тексте задачи вещества (и приведите необходимые расчеты для вывода формулы), напишите уравнения всех описанных химических реакций, ответьте на вопросы.

### Решение:

1) Из описания серия опытов №4 становится ясно, что **X** – какой-то хлорид. Судя по описанию цвета раствора **X**, скорее всего это хлорид железа(III)  $\text{FeCl}_3$ . Проверим это расчетом. В атоме железа 26 протонов и 30 нейтронов, отношение их количеств равно 0,867, что соответствует условию задачи. Тогда металл **A** – железо  $\text{Fe}$ , при его взаимодействии с хлоридом железа(III)  $\text{FeCl}_3$  образуется хлорид железа(II)  $\text{FeCl}_2$ . Катионы, которые есть в растворе этой соли, это катионы железа(II), а также продукты их гидролиза ( $\text{FeOH}^+$ ).

Реакция:



2) Выведем формулу соли **B**. Для этого переберем возможное число атомов натрия в формульной единице соли, формулу соли представим как  $\text{Na}_x\text{A}$ , где **A** – кислотный остаток. Молярную массу

всех атомов натрия поделим на массовую долю натрия, чтобы найти молярную массу соли. Вычитая из неё массу атомов натрия, найдем молярную массу кислотного остатка.

x	x · M(Na)	M(Na <sub>x</sub> A)	M(A)
1	23	150	127
2	46	300	254
3	69	450	381
4	92	600	508

Если молярная масса кислотного остатка равна 127 г/моль, то это соответствует иодиду натрия NaI. Тогда темный осадок С – иод I<sub>2</sub>, который образуется при окислении иодида натрия хлоридом железа(III).

При растворении неполярного иода в неполярном бензине образуется раствор фиолетового (малинового) цвета, что хорошо соотносится с тем фактом, что пары иода фиолетового цвета.

Если взять избыток иодида натрия, то образуется продукт взаимодействия иода с иодидом натрия Na<sub>a</sub>I<sub>b</sub> (соединение D). Чтобы вывести его формулу, найдем сколько атомов иода приходится на один натрия. Пусть в формульной единице окрашенного соединения один атом натрия, тогда его молярная масса равна:

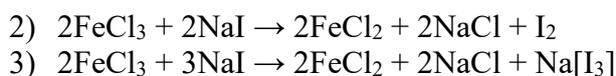
$$M(NaI_b) = \frac{23 \text{ г/моль}}{0,05693} \approx 404 \text{ г/моль}$$

Вычитаем молярную массу одного атома натрия и делим на молярную массу атома иода, что найти значение b:

$$b = \frac{(404 - 23) \text{ г/моль}}{127 \text{ г/моль}} = 3$$

Таким образом окрашенное соединение D – трииодид натрия Na[I<sub>3</sub>], придающий раствору интенсивную бурю окраску.

Реакции:

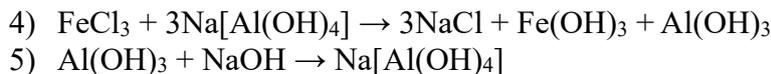


3) Выведем формулу соли E. Учтем, что она является комплексной и образуется из осадка при добавлении раствора разбавленной щелочи. Скорее всего, анион в этой соли является гидроксокомплексом, а формулу соли можно представить как Na<sub>x</sub>[Э(OH)<sub>y</sub>]. Чтобы вывести его формулу, переберем число атомов натрия, найдем значения молярных масс соли и центрального атома в комплексе (для этого из значения молярной массы комплексной соли вычтем молярные массы атомов натрия и гидроксогрупп):

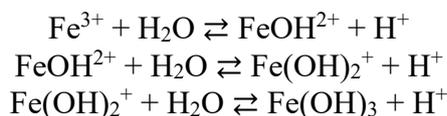
x	x · M(Na)	M(Na <sub>x</sub> [Э(OH) <sub>y</sub> ])	M(Э), при y = 1	M(Э), при y = 2	M(Э), при y = 3	M(Э), при y = 4	M(Э), при y = 5	M(Э), при y = 6
1	23	118	78	61	44	27	10	-7
2	46	236	173	156	139	122	105	88
3	69	354	268	251	234	217	200	183
4	92	472	363	346	329	312	295	278

Анализируя полученную таблицу, делаем вывод что комплексная соль **Е** – тетрагидроксоалюминат натрия  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ . Тогда в состав осадка до добавления щелочи входят гидроксид железа(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Реакции:



4) В растворе хлорида железа(III) протекают процессы гидролиза, вследствие чего раствор имеет явно выраженную кислотную среду (даже можно определить универсальным индикатором):



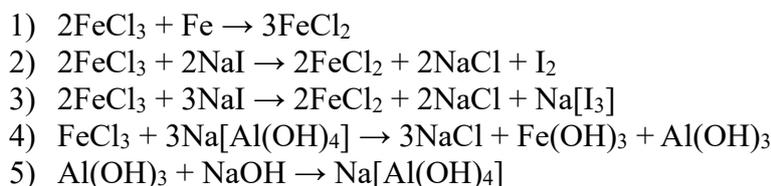
Добавление кислоты ( $\text{HCl}$ ) смещает эти равновесия влево, поэтому бурая окраска, характерная для гидролизированных форм железа(III) сменяется на жёлтую.

При нагревании гидролиз усиливается. Но, так как в одной из пробирок уже есть кислота, то в этой пробирке гидролиз усиливается не так сильно, как в пробирке без кислоты. Поэтому осадок образуется в пробирке без добавления кислоты (вторая), этим осадком является гидроксид железа(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (вещество **F**). В пробирке же с кислотой гидролиз при нагревании протекает, но не до конца, поэтому цвет раствора становится опять оранжево-бурым.

ИТОГО:

<b>X</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
$\text{FeCl}_3$	$\text{Fe}$	$\text{NaI}$	$\text{I}_2$	$\text{Na}[\text{I}_3]$	$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$

Реакции:



**Критерии оценивания:**

*Каждое верное определенное вещество из веществ X, A - F – по 1 баллу, всего 7 баллов.*

*Каждая верно написанная реакция – по 1 баллу, всего 5 баллов (если не стоит хотя бы один коэффициент – 0,5 балла за уравнение реакции).*

*Цвет раствора вещества C – 1 балл.*

*Состав осадка до добавления щелочи – 1 балл.*

*Объяснение изменения цвета раствора при добавлении соляной кислоты – 1 балл.*

*Верно указано, в какой пробирке образовался осадок – 1 балл.*

*Объяснение предыдущего пункта – 1 балл.*

*Реакции гидролиза катиона железа(III) – 2 балла.*

*Цвет раствора соли X с соляной кислотой после нагревания – 1 балл.*

*Итого: 20 баллов*

## Задача 6

Учитель химии Колбочкин начал писать стихи. К сожалению, он не был опытным поэтом, поэтому иногда его стихи были, честно говоря, не очень складными. Но нашего начинающего стихотворца это не останавливало, и современный последователь Александра Сергеевича начал сочинять для своих учащихся задания в стихотворной форме. Ниже приведено одно из произведений Колбочкина, посвященное своему лаборанту Аппарат-Киппову. Надписи, выделенные **жирным шрифтом**, не входят в стихотворение, но нужны для решения задачи.

*Работал лаборантом  
Герой бесстрашный наш,  
Но вот в нём зародился  
Ученого кураж.*

*Таинственный прибор разбил,  
Что Галилей соорудил,  
Частиц порыв тот мерять мог,  
Но не сдержал удара в бок.*

*Извлек герой наш каплю  
Жидкости, и в тигль её залил.  
И огонёк не очень жаркий  
Под тиглем запалил.*

*Прошло немного времени,  
И в тигле – порошок (**вещество А**).  
Что цветом, как моркови  
Созревший в земле плод.*

*Герой подумал наш чуток:  
Не сделать больше ль огонёк?  
Нагрел цветной свой порошок,  
И получил отца кислот (**вещество В**).*

*А к серебру же жидкому (**вещество С**),  
Что тянет вниз сосуд,  
Добавил жидкость едкую,  
Что царской назовут  
(раствор двух веществ **D и E**).*

*Бесцветный дух вознесся (**вещество F**),  
Схватил отца кислот,  
Тотчас всем показался,  
Спугнув честной народ.*

*В сосуд, откуда вышел дух,  
Залили едкий щелок,  
Узрели в миг осадок там,  
Он желтый, яд, и тонок.*

*Осадок сей подобен порошку,  
Тому, что красен и нагрет в начале,  
Но цвет иной, и это непонятно,  
К общественной досаде.*

*И как понять, что здесь к чему?  
Попробуй разобраться.  
А вам, друзья, осталось только  
Задачей наслаждаться.*

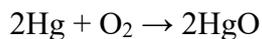
Помогите учащимся Колбочкина решить задание, которое он им задал. Для этого необходимо:

- 1) Определить формулы веществ **A – F**.
- 2) Написать уравнения всех упомянутых в тексте стихотворения реакций.
- 3) Ответить на приведенные ниже вопросы.
  - Какой прибор разбил лаборант Аппарат-Киппов?
  - Что значит, что «бесцветный дух показался всем»?
  - Почему цвета красного порошка и желтого осадка отличаются несмотря на то, что они «подобны»? Почему в разных условиях образуются разные по цвету твердые субстанции?
  - Какая была фамилия у персонажа серии романов рубежа XX – XXI веков, который являлся учителем «химии» и также сочинил загадку в стихах?

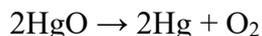
### Решение:

1) Одним из приборов, сооруженных Галилеем, является термометр (термоскоп Галилея). Этот прибор измеряет температуру веществ, которая является мерой кинетической энергии частиц тела («...*Частиц порыв тот мерять мог...*»). Поэтому жидкость из прибора – ртуть Hg.

2) При умеренном нагревании ртути на воздухе образуется красный (оранжевый) оксид ртути(II) HgO – вещество **A** по реакции:

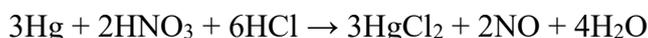


3) При более сильном нагревании оксид ртути(II) разлагается и протекает обратная реакция:



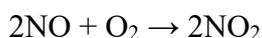
Т.е. вещество **B** («отец кислот») – кислород O<sub>2</sub>.

4) «Жидкое серебро» - старое название ртути (одно из английских названий ртути – «quicksilver»), т.е. вещество **C** – ртуть Hg (его же извлекли из прибора, сооруженного Галилеем). «...*Едкая жидкость, что царской назовут...*» - очевидный намек на царскую водку – смесь концентрированных азотной и соляной кислот (вещества **D** и **E**). При растворении ртути в царской водке протекает реакция:



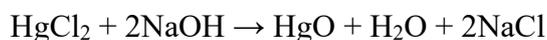
«Бесцветный дух» - бесцветный газ, т.е. оксид азота(II) NO (вещество **F**).

5) Фраза «бесцветный дух хватает отца кислот» – поэтическое описание реакции соединения NO и O<sub>2</sub>:



Оксид азота(II) бесцветен, в отличие от оксида азота(IV), который имеет бурую окраску. Колбочкин фразой «*тотчас всем показался*» намекал на то, что по образованию бурого газа над раствором при выделении бесцветного газа можно судить о том, что в ходе реакции образуется именно NO, который очень быстро окисляется в NO<sub>2</sub>, являющийся ядом, поэтому «*спугнул честной народ*».

6) При добавлении щелочи в сосуд, «*откуда вышел дух*», протекает реакция образования осадка оксида ртути(II) при взаимодействии щелочи (NaOH или KOH) с хлоридом ртути(II):



Также могут протекать реакции нейтрализации азотной и соляной кислот, но в стихотворении нет прямого указания на это, поэтому эти реакции не будут оцениваться.

7) Красный (оранжевый) оксид ртути(II) характеризуется большим размером частиц, желтый – меньшим (в стихотворении один из эпитетов желтого осадка – «*тонок*»). Разница в окрасках объясняется именно этим, а не тем, что это две разные модификации оксида ртути (желтый и красный оксиды ртути не являются разными модификациями). При высокой температуре более интенсивно протекают процессы диффузии в твердом теле, поэтому более мелкие частицы твердого вещества соединяются в более крупные (также можно объяснить, используя понятие «термодинамический контроль» и понимание того, что более мелкие частицы менее устойчивы из-за большей площади

поверхности). При осаждении щелочью реакция протекает во всем растворе одновременно, что приводит к возникновению большего числа более мелких частиц осадка.

8) Упомянутым персонажем является профессор зельеварения Северус Снейп (Снегг, в зависимости от перевода). В первом романе серии книг о Гарри Поттере он придумал стихотворение, верно проанализировав которое, можно было сделать правильный выбор и, как следствие, не выпить яду.

ИТОГО:

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D и E</b>	<b>F</b>
HgO	O <sub>2</sub>	Hg	HNO <sub>3</sub> и HCl	NO

### **Критерии оценивания:**

*Каждое верное определенное вещество из веществ A - F – по 2 балла, всего 12 баллов.*

*Каждое верно написанное уравнение реакция – по 1 баллу, всего 4 балла (если не стоит хотя бы один коэффициент – 0,5 балла за уравнение реакции). РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЛИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА РТУТИ СЧИТАТЬ ЗА ОДНУ, т.е. при записи обоих этих уравнений реакций оценивать максимум 1 баллом.*

*Верно определенный прибор – 0,5 балла.*

*Объяснение фразы «бесцветный дух показался всем» - 1 балл.*

*Объяснение того, чем обусловлено отличие цветов частиц красного порошка и желтого осадка – 1 балл.*

*Объяснение того, что в разных условиях образуются разные по цвету твердые субстанции – 1 балл.*

*Фамилия персонажа – 0,5 балла.*

*Итого: 20 баллов*