



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ. 2018–2019 уч. г.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 10 КЛАСС

Задания и критерии оценивания

Общие указания: если в задаче требуются расчёты, они обязательно должны быть приведены в решении. Ответ, приведённый без расчётов или иного обоснования, не засчитывается.

Задание 1. Правые части с коэффициентами

По правой части уравнения с коэффициентами восстановите формулы веществ и коэффициенты в левой части уравнения реакции.

- 1) ... + ... = HCl + S + H₂O
- 2) ... + ... = 3Cl₂ + KCl + 3H₂O
- 3) ... + ... = CaCl₂ + 2H₂O + 2Cl₂
- 4) ... + ... = 3KHSO₄ + HClO₄ + 2ClO₂ + H₂O
- 5) ... + ... = 2Cl₂O₇ + 4HPO₃

Задание 2. Количественный анализ смеси

Смесь двух солей **А** и **Б** окрашивает пламя в жёлтый цвет. Эту смесь массой 20 г обработали раствором гидроксида бария при нагревании до прекращения выделения газа. При этом выделилось 2,24 л (н. у.) газа **В** и выпал осадок. Газ **В** отлично растворяется в воде, его раствор имеет щелочную среду, а плотность газа равна 0,759 г/л. На осадок действовали избытком соляной кислоты, при этом осадок частично растворился и выделился газ **Г** объёмом 1,12 л (н. у.) и массой, которая в 6,25 раза меньше массы исходной смеси солей. Водный раствор газа **Г** показал слабоокислительную реакцию среды. После реакции с кислотой осталось 23,3 г твёрдого остатка.

- 1) На основании рассуждений и расчётов определите соли **А** и **Б**, газы **В** и **Г**.
- 2) Найдите массы солей в исходной смеси.
- 3) Напишите уравнения всех описанных реакций.

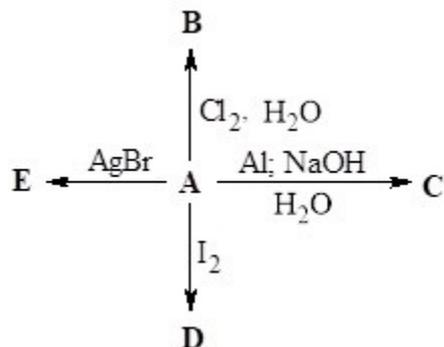
Задание 3. Окисление газа

При окислении неизвестного газообразного (при н. у.) соединения, имеющего резкий запах, водным раствором перманганата калия образовалось 4,60 г карбоната калия, 6,67 г гидрокарбоната калия, 11,60 г оксида марганца(IV) и вода.

- 1) Установите, какое вещество подверглось окислению.
- 2) Приведите уравнение реакции окисления.
- 3) Вычислите, какой объём (н. у.) искомого соединения введён в реакцию.
- 4) Приведите три уравнения реакций окисления этого соединения другими реагентами.

Задание 4. Важная неорганическая соль

Неорганическая натриевая соль **A** имеет много областей применения – удаление избытка хлора при отбеливании тканей, противовоспалительное и дезинтоксикационное действие, окислительно-восстановительное титрование. Ниже представлены некоторые реакции с участием раствора соли **A**:



В таблице ниже приведены некоторые характеристики солей **A–E**:

Соль	$\omega(\text{Na}), \%$	$\omega(\text{O}), \%$	Число элементов, входящих в состав соли
A	29,11	30,38	3
B	32,39	45,07	3
C	58,97	–	2
D	17,04	35,56	3
E	17,21	23,94	4

Определите с помощью расчёта формулы солей **A–E**. Напишите уравнения представленных реакций.

Задание 5. Неорганические изомеры

Явление изомерии очень характерно для органических соединений, но в неорганической химии оно тоже встречается. Одним из ярких примеров являются изомеры **B** и **D**. Ниже представлена схема получения этих изомеров из простого вещества **A**:



- 1) Определите с помощью расчёта формулы веществ **A–D**, если дополнительно известно, что из 1,00 г **A** получается 2,11 г **C**, а вещества **C** и **B** имеют однотипное строение. Для веществ **B** и **D** приведите структурную формулу.
- 2) Напишите уравнения реакций. Примите во внимание, что в превращении $\text{C} \rightarrow \text{D}$ SO_2 является растворителем.
- 3) Каков тип гибридизации центрального атома в молекуле **D**?

Задание 6. Определение молярной массы жидкости

Перед юными химиками была поставлена задача определить молярную массу жидкости X. Им выдали запаянную стеклянную ампулу (см. рисунок 1), содержащую точно измеренную массу исследуемого вещества X. Ампула была помещена в прибор, как показано на рисунке 2.



Рисунок 1.
Ампула с навеской исследуемой жидкости.

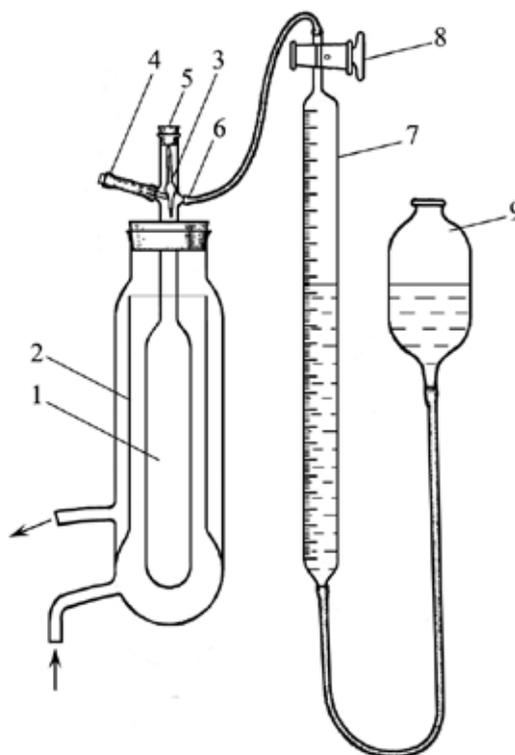


Рисунок 2.
Прибор для определения молярной массы вещества по плотности пара:

- 1 – сосуд для испарения вещества; 2 – паровая баня (стрелками показано направление движения горячего пара);
3 – ампула с исследуемым веществом; 4 – приспособление для сбрасывания ампул; 5 – пробка; 6 – отросток для отвода воздуха; 7 – бюретка; 8 – трёхходовой кран;
9 – уравнительный сосуд.

Прибор состоит из стеклянного сосуда-испарителя 1, помещённого в паровую баню 2. Верхняя часть сосуда 1 имеет приспособление 4 для сбрасывания ампулы и боковой отросток 6 для отвода воздуха, верхнее отверстие сосуда герметично закрывается пробкой 5. Отросток 6 присоединён трубкой к газовой бюретке 7 через трёхходовой кран 8, который позволяет сообщать внутреннее пространство прибора с внешней атмосферой. Газовая бюретка 7 с помощью резиновой трубки соединена с уравнительным сосудом 9.

Горячий пар по трубке поступает снизу во внутренний цилиндр бани 2 (на рисунке показано стрелкой), обогревает сосуд для испарения 1, через верхний

конец внутреннего цилиндра поступает в пространство между внутренним и внешним цилиндрами и вместе с каплями сконденсировавшегося пара выходит по пароотводной трубке.

В процессе нагревания прибора паром следили за изменением уровня воды в бюретке, которую вытеснял расширяющийся воздух из сосуда 1. Когда уровень воды в бюретке 7 перестал изменяться, давление в системе выровняли с атмосферным и, поставив кран бюретки 8 на сообщение с атмосферой, полностью вытеснили из неё воздух, поднимая сосуд 9. После этого вновь установили кран 8 на сообщение с сосудом 1 и с помощью устройства 4 сбросили ампулу 3.

Ампула, упав на дно сосуда 1, разбилась, жидкость X, находившаяся в ней, быстро нагрелась, закипела, и образующийся пар вытеснил в бюретку объём воздуха, равный его собственному объёму. В результате этого уровень воды в бюретке понизился. Уравнительный сосуд постепенно опустили вниз, следя за тем, чтобы уровни воды в нём и в бюретке по возможности находились на одной высоте. Когда объём воздуха в бюретке перестал увеличиваться, т. е. испарение жидкости X завершилось, измерили объём вытесненного воздуха. Результаты измерений приведены в таблице.

Масса навески исследуемой жидкости X, мг	Объём воздуха, вытесненного парами жидкости X, мл	Температура воздуха, °С	Атмосферное давление (барометрическое), мм рт. ст.	Давление паров воды при температуре эксперимента (25°С) ¹ , мм рт. ст.
129	38,5	25	748	23,76

1. Определите значение молярной массы жидкости X, приведите все необходимые расчёты.
2. Принимая, что жидкость X является алканом, установите её молекулярную формулу.
3. Предложите структурные формулы трёх изомеров X, удовлетворяющих условию.
4. Какой из изомеров X имеет наиболее высокую температуру кипения?
5. Через некоторое время после того, как испарение жидкости X в сосуде 1 завершается и объём газа перестаёт увеличиваться, наблюдается обратный процесс, т. е. подъём воды в газовой бюретке 7. Это происходит, несмотря на то что температура в паровой бане 2 не изменяется. Предложите объяснение этому факту.

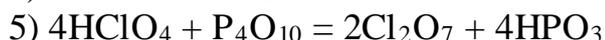
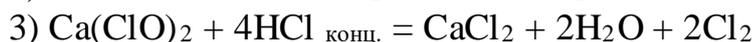
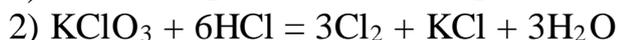
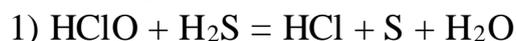
¹ Для расчётов следует учесть, что воздух, находясь в бюретке над водой, насытился парами воды и при неизменном атмосферном давлении увеличил свой объём. Измеренное внешнее атмосферное давление уравнивается и парциальным давлением воздуха, вытесненного в бюретку, и парциальным давлением паров воды.

Решения и критерии оценивания олимпиадных заданий

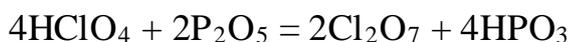
В итоговую оценку из 6 задач засчитываются 5 решений, за которые участник набрал наибольшие баллы, то есть одна из задач с наименьшим баллом не учитывается.

Задание 1. Правые части с коэффициентами

Решение:



или



Критерии оценивания:

За каждое уравнение по 2 балла (если в левой части указаны верные вещества, но пропущен коэффициент – 1 балл)

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 2. Количественный анализ смеси

Решение:

Определение газа В:

$n(\text{В}) = 2,24 / 22,4 = 0,1$ моль.

$M(\text{В}) = 0,759 \cdot 22,4 = 17$ г/моль, это аммиак NH_3 .

При взаимодействии солей аммония с щелочами при нагревании выделяется аммиак. Следовательно, одна из солей – это соль аммония.

Определение газа Г:

$n(\text{Г}) = 1,12 / 22,4 = 0,05$ моль,

$m(\text{Г}) = 20 / 6,25 = 3,2$ г,

$M(\text{Г}) = 3,2 / 0,05 = 64$ г/моль, такая молярная масса подходит для SO_2 , водный раствор которого является слабой кислотой. Отсюда следует, что одна из солей – это сульфит, который растворился в соляной кислоте. Но часть осадка не растворилась, значит, это сульфат бария.

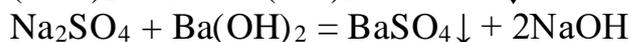
$n(\text{BaSO}_4) = 23,3 / 233 = 0,1$ моль. Предположительно, в исходной смеси было 0,1 моль сульфата.

Из расчётов следует, что в исходной смеси было 0,05 моль сульфита и 0,1 моль сульфата. Так как исходная смесь солей окрашивает пламя в жёлтый цвет, то одна из солей – это соль натрия. Возможны следующие соли (А и Б):

Na_2SO_4 количеством вещества 0,1 моль и массой $142 \cdot 0,1 = 14,2$ г,

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ количеством вещества 0,05 моль и массой $116 \cdot 0,05 = 5,8$ г.

Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

Определение каждого вещества с расчётами – по 1,5 балла, всего – **6 баллов**

За каждое уравнение по 1 баллу, всего – **3 балла**

Массы солей в смеси – **1 балл**

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 3. Окисление газа

Решение:

1. а) Вычисление количества вещества продуктов реакции окисления:

$$n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 4,60 / 138 = 0,0333 \text{ моль}; n(\text{KHCO}_3) = 6,67 / 100 = 0,0667 \text{ моль}; \\ n(\text{MnO}_2) = 11,60 / 87 = 0,1333 \text{ моль}.$$

б) Вычисление молярных соотношений продуктов реакции окисления:

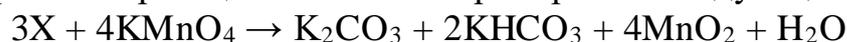
$$n(\text{K}_2\text{CO}_3) : n(\text{KHCO}_3) : n(\text{MnO}_2) = 0,0333 : 0,0667 : 0,1333 = 1 : 2 : 4.$$

в) Полученное соотношение можно использовать для составления предварительной схемы реакции окисления неизвестного соединения:



г) Анализ схемы позволяет определить коэффициент для перманганата калия: он равен 4. Согласно электронному балансу: $\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$, следовательно, коэффициент перед формулой неизвестного соединения равен 3.

Теперь схема реакции окисления приобретает следующий вид:



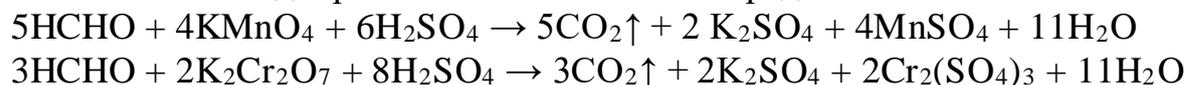
д) Как видно из уравнения реакции, в состав неизвестного соединения входит углерод, водород и кислород. Степень окисления углерода в искомом соединении должна быть равна нулю. Этому значению и стехиометрическим коэффициентам в уравнении соответствует только формальдегид (метаналь).



$$3. \quad n(\text{HCHO}) = n(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 3 = 0,0333 \cdot 3 \approx 0,1 \text{ моль}, V(\text{HCHO}) = 0,1 \cdot 22,4 = 2,24 \text{ л}.$$

4. Окисление формальдегида различными реагентами:

а) перманганатом или дихроматом калия в кислой среде:



б) гидроксидом меди(II) при нагревании:



Можно принять уравнение, в котором в этой реакции образуется муравьиная кислота, так как в целом ряде учебных пособий это считается допустимым.

в) аммиачным раствором оксида серебра:



Критерии оценивания:

1. Вычисление молярных соотношений продуктов реакции окисления и использование их для составления уравнения реакции окисления искомого соединения. **1 балл**
 2. Определение стехиометрического коэффициента перед формулой искомого соединения и определение степени окисления углерода в нём. **1 балл**
 3. Установление качественного состава искомого соединения. **1 балл**
 4. Определение формулы искомого соединения. **2 балла**
 5. Уравнение реакции окисления формальдегида водным раствором перманганата калия. **1 балл**
 6. Вычисление объёма формальдегида, введённого в реакцию. **1 балл**
 7. Уравнения реакций окисления формальдегида другими реагентами – по 1 баллу за уравнение, всего **3 балла**
- Всего за задачу – 10 баллов.**

Задание 4. Важная неорганическая соль

Решение и критерии оценивания:

Рассмотрим соль **С**. Так как в её состав входят два элемента, её можно представить формулой $\text{Na}_x\text{Э}$, тогда

$$\omega(\text{Na}) = 0,5897 = \frac{23x}{23x + A(\text{Э})} \quad \text{и} \quad A(\text{Э}) = 16x$$

При $x = 2$, $A(\text{Э}) = 32$ г/моль, что соответствует сере (S), следовательно,



Таким образом, в состав солей **А**, **В** и **Д** входят три элемента – S, O и Na.

Найдём эти соли:

Соль	$\omega(\text{Na}), \%$	$\omega(\text{O}), \%$	$\omega(\text{S}), \%$	$\text{Na}_x\text{S}_y\text{O}_z$
А	29,11	30,38	40,51	Na₂S₂O₃
В	32,39	45,07	22,54	Na₂SO₄
Д	17,04	35,56	47,41	Na₂S₄O₆

3 балла

(за каждую соль – 1 балл, без расчёта – 0 баллов, за формулу NaS_2O_3 – 0 баллов)

В состав соли **Е** входят 4 элемента – S, Na, O и Ag. Пусть формула **Е** – $\text{Na}_k\text{Ag}_l\text{S}_m\text{O}_n$, тогда

$$k : n = \frac{\omega(\text{Na})}{A(\text{Na})} : \frac{\omega(\text{O})}{A(\text{O})} = \frac{17,21}{23} : \frac{23,94}{16} = 1 : 2, \text{ следовательно}$$

$$M(\text{Е}) = \frac{23k}{0,1721} = 133,64k \text{ г/моль, так как молярная масса не является целым}$$

числом, вероятно, в состав вещества **Е** входит большее количество атомов натрия, а точнее – 3, тогда

$$k : n = 3 : 6, M(\text{Е}) = 401 = 108l + 32m + 69 + 96, \\ 108l + 32m = 236$$

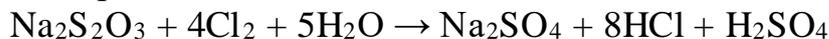
Единственное решение: $l = 1, m = 4$, тогда формула



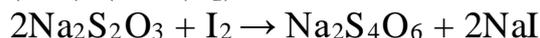
2

балла

Уравнения реакций:



(также засчитывать уравнение с образованием $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ или $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$)



4 балла

(за каждое уравнение – 1 балл,

в случае неправильных коэффициентов – 0,5 балла)

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 5. Неорганические изомеры

Решение:

1) Так как вещество **A** простое, то вещество **C** представляет собой хлорид неизвестного элемента – ЭCl_n . Тогда

$$M(\text{Э} / \text{ЭCl}_n) = \frac{1}{2,11} = 0,4739 = \frac{A(\text{Э})}{A(\text{Э}) + 35,5n} \quad \text{и} \quad A(\text{Э}) = 32n \quad \text{1 балл}$$

При $n = 1$, $A(\text{Э}) = 32$, что соответствует сере (S), но соединения SCl не существует, а существует S_2Cl_2 , следовательно,



1 балл

(за формулу SCl – 0,5 балла, за CuCl_2 – 0 баллов)

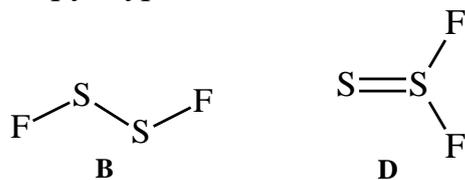
Вещество **A** – сера.

1 балл

Так как вещества **C** и **B** имеют одноклассное строение, а **B** и **D** изомеры, то формула веществ **B** и **D** – S_2F_2 .

1 балл

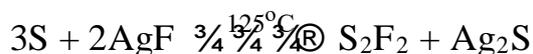
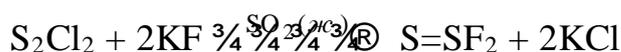
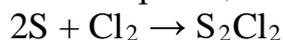
Структуры веществ:



2 балла

(по 1 баллу за структуру)

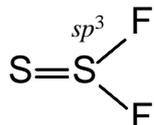
2) Уравнения реакций:



3 балла

(за каждое уравнение – 1 балл, без правильных коэффициентов – 0,5 балла)

3) Центральный атом серы в молекуле **D** имеет валентность IV. Он находится в возбуждённом состоянии, поэтому электронная конфигурация внешнего слоя – $3s^2 3p^3 3d^1$. Электрон с $3d$ -орбитали участвует в образовании π -связи, три электрона с $3p$ -подуровня участвуют в образовании трёх σ -связей. В гибридизации участвуют неподделённая пара $3s$ и три $3p$ -орбитали, тип гибридизации – sp^3 .



1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 6. Определение молярной массы жидкости

Решение и система оценивания:

1. Удобно начать решение с приведения объёма паров вещества **X** к н. у. V_0 (температуре 273 К и давлению 760 мм рт. ст.):

$$V_0 = \frac{T_0 p V}{p_0 T} = \frac{273 \times (748 - 23,76) \times 38,5}{760 \times (273 + 25)} = 33,6 \text{ мл}$$

Количество вещества в парах **X** равно: $n_X = \frac{33,6}{22400} = 0,0015$ моль

Молярная масса **X**: $M_X = \frac{0,129}{0,0015} = 86$ г/моль

4 балла за любое верное решение

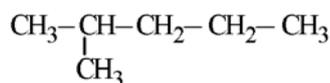
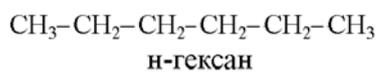
2. Алканы имеют состав $C_n H_{2n+2}$, поэтому

$$\begin{aligned} 12n + 2n + 2 &= 86 \\ n &= 6 \end{aligned}$$

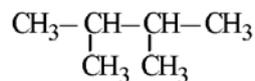
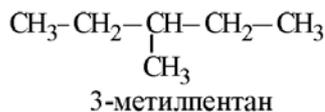
Состав вещества **X** – $C_6 H_{14}$

1 балл

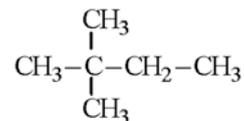
3. Составу $C_6 H_{14}$ соответствует пять изомеров:



2-метилпентан



2,3-диметилбутан



2,2-диметилбутан

По 1 баллу за каждую верную формулу, максимально 3 балла

4. Наиболее высококипящими являются изомеры с неразветвлённой углеродной цепью. Следовательно, самую высокую температуру кипения из всех изомеров будет иметь *n*-гексан. **1 балл**

5. Через некоторое время после испарения исследуемой жидкости пары **X** диффундируют в верхнюю, холодную, часть сосуда 1 и начинают там конденсироваться, что приводит к уменьшению объёма в системе. Уровень воды в бюретке 7 начинает подниматься. **1 балл**

Всего за задачу – 10 баллов.