

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ. 2018–2019 уч. г. МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 9 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. Превращения барита

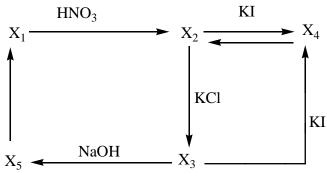
Для получения растворимых солей бария используют природный минерал барит, состоящий в основном из сульфата бария. Тонко измельчённый минерал смешивают с коксом и нагревают в течение некоторого времени при температуре около 900 °C. При этом образуются два продукта: твёрдое вещество и газ, горящий на воздухе голубым пламенем.

После охлаждения твёрдого продукта реакции его растворяют в разбавленной соляной кислоте. Растворение сопровождается выделением бесцветного газа, который можно поглотить раствором едкого натра до получения средней соли. При добавлении к полученной соли раствора иода выделяется осадок, приобретающий при стоянии желтоватый цвет.

Запишите уравнения всех описанных химических процессов.

Задание 2. Цепочка реакций

Один из оксидов, образованных элементом X (вещество X_1), содержит 7,17 % кислорода по массе. Он представляет собой жёлто-коричневый порошок, нерастворимый в воде. При действии на него азотной кислоты образуется бесцветный раствор вещества X_2 . Прибавление к этому раствору насыщенного раствора хлорида калия приводит к образованию белого осадка X_3 , а действие на раствор X_2 раствора иодида калия приводит к жёлтому осадку X_4 . Вещество X_3 малорастворимо на холоде, но хорошо растворяется в кипящей воде. Если к горячему раствору X_3 прибавить раствор гидроксида натрия, образуется белый осадок X_5 . При действии на белый осадок X_3 раствора иодида калия цвет осадка изменяется на жёлтый. Все описанные реакции представлены на схеме:



- 1) Определите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций.
- 2) Предложите способы получения вещества X_1 из вещества X_5 и вещества X_2 из вещества X_4 .

Задание 3. Расчёт состава растворов

Какую массу фосфорного ангидрида надо внести в воду для получения 98 г раствора ортофосфорной кислоты, в котором массовые доли веществ равны? В полученный раствор добавили 25 г мела и нагрели до кипения. Образования осадка не наблюдалось. Найдите массовую долю растворённого вещества после завершения реакции.

Задание 4. Очень тяжёлый газ

Очень тяжёлый газ X образуется при взаимодействии двух простых веществ, Y и Z, взятых в мольном соотношении 1:24. Он тяжелее воздуха в 5 с небольшим раз, а массовая доля одного из элементов в нём примерно равна 22%. Газ X — очень инертный, он не реагирует ни с кислородом, ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами, но способен взаимодействовать с сильными восстановителями. С активными металлами X вступает в реакцию замещения, а реакция X с сероводородом даёт простое вещество Y и газ, который почти в 1,5 раза легче воздуха.

- 1. Определите молекулярную формулу газа \mathbf{X} . Составьте его структурную формулу.
- 2. Запишите уравнения реакции синтеза ${\bf X}$ и его реакций с литием и с сероводородом.

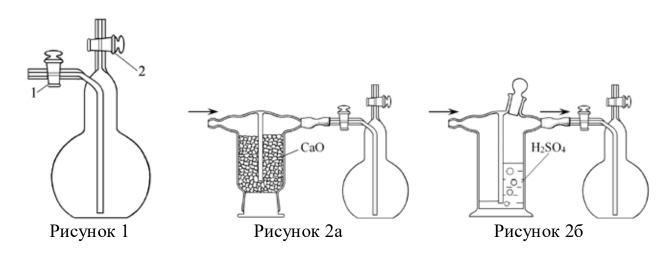
Задание 5. Неорганическая соль

Неорганическая соль \mathbf{A} представляет собой чёрные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Свежеприготовленный раствор соли \mathbf{A} окрашен в малиново-фиолетовый цвет. При действии разбавленного раствора щёлочи на раствор соли \mathbf{A} появляется резкий запах из-за образования газа \mathbf{b} , который легче воздуха и окрашивает влажную лакмусовую бумажку в синий цвет. При кипячении раствора соль \mathbf{A} разлагается с образованием чёрно-коричневого осадка \mathbf{B} и выделением газа $\mathbf{\Gamma}$, который, как и \mathbf{b} , легче воздуха, но не взаимодействует с водой и плохо в ней растворяется. Как соль \mathbf{A} , так и вещество \mathbf{B} реагируют с концентрированной соляной кислотой; в обоих случаях выделяется жёлто-зелёный газ и образуется бесцветный раствор. Вещество \mathbf{B} представляет собой оксид, содержащий 36,8 % кислорода по массе.

- 1. Установите формулы веществ **A**– Γ , напишите уравнения всех перечисленных реакций.
- 2. Предположите, что произойдёт, если к раствору **А** добавить концентрированную щёлочь. Напишите уравнение возможной реакции.

Задание 6. Определение молярной массы газа

Перед юными химиками была поставлена задача — определить молярную массу газа **X**. Для решения задачи каждый из них взял колбу с двумя кранами (см. рисунок 1), вымыл и высушил её, затем взвесил с открытыми кранами (на рисунке 1 показаны цифрами 1 и 2).



Для набора исследуемого газа \mathbf{X} боковую трубку колбы присоединили к источнику газа через склянку Тищенко с различными осушителями (см. рисунки 2a, 2б) и продули через установку большой избыток \mathbf{X} (направление движения газа показано стрелками). Первый химик использовал в качестве осушителя негашёную известь (см. рисунок 2a), а второй – концентрированную серную кислоту (см. рисунок 2б). Однако собрать в колбу исследуемый газ \mathbf{X} удалось только одному из экспериментаторов, у другого в склянке Тищенко вместе с парами воды поглощался и сам газ \mathbf{X} .

После заполнения колбы газом юный химик, сумевший удачно провести эксперимент, закрыл сначала боковой кран 1, а затем кран 2, отсоединил колбу и взвесил её. Затем продул её чистым воздухом и заполнил дистиллированной водой так, чтобы ни в трубках, ни на стенках колбы не оставалось пузырьков воздуха, затем взвесил колбу с водой. Результаты его измерений приведены в таблице ниже.

Масса колбы	Масса колбы	Масса колбы
с воздухом ¹ , г	с газом X ¹ , г	с водой, г ² **
72,58	72,88	520,0

- 3 -

¹ Масса колбы с газами измерена при температуре 0 °С и давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.).

² Для расчётов можно принять, что плотность воды в условиях эксперимента равна 1 г/мл.

- 1. На основании анализа представленных данных, не проводя вычислений, сделайте вывод о том, тяжелее или легче воздуха исследуемый газ.
- 2. Определите значение молярной массы газа X, приведите все необходимые расчёты.
- 3. Приведите три примера газообразных веществ, имеющих вычисленное значение молярной массы.
- 4. Почему для проведения данного эксперимента газ \mathbf{X} предварительно должен быть хорошо осушен?
- 5. Какой газ **X** исследовали юные химики? Почему в одном из экспериментов вместе с парами воды поглотился анализируемый газ?
- 6. Предложите лабораторный способ получения газа X, проиллюстрировав ответ уравнением реакции.

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. Превращения барита Решение и критерии оценивания:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO \uparrow$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

$$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S \uparrow$$

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O$$

$$Na_2S + I_2 = 2NaI + S \downarrow$$

Каждое уравнение – 2 балла

(1 балл, если правильные вещества, но неверные коэффициенты)

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 2. Цепочка реакций Решение:

При добавлении к раствору нитрата X_2 хлорида и иодида калия выпадают белый и жёлтый осадки. Таким образом, элементом X может быть серебро или свинец, хлориды которых белые, а иодиды — жёлтые. Однако X_5 , образующийся при добавлении щёлочи к нитрату X_2 , белого цвета. Оксид серебра по цвету не подходит, остаётся гидроксид свинца.

Подтвердим расчётом: 16 / 0.0717 = 223 г/моль, что соответствует оксиду свинца(II).

Неизвестные вещества и уравнения реакций:

```
X_1 - PbO

X_2 - Pb(NO_3)_2

X_3 - PbCl_2

X_4 - PbI_2

X_5 - Pb(OH)_2

PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O

Pb(NO_3)_2 + 2KCl = PbCl_2 \downarrow + 2KNO_3

Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2 \downarrow + 2KNO_3

PbCl_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 \downarrow + 2NaCl

PbCl_2 + 2KI = PbI_2 \downarrow + 2KCl

PbCl_2 + 2KI = PbI_2 \downarrow + 2KCl
```

Критерии оценивания:

Элемент X и вещества $X_1 - X_5$

 $6 \cdot 1 = 6$ баллов

Уравнения реакций

 $5 \cdot 0,5 = 2,5$ балла

Дополнительные уравнения:

 $X_5 \rightarrow X_1$ $X_2 \rightarrow X_4$

0,5 балла 1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 3. Расчёт состава растворов

Решение:

При внесении фосфорного ангидрида в воду образуется раствор ортофосфорной кислоты, который состоит из воды и кислоты, массовые доли которых равны. Значит, в растворе равны и массы веществ:

$$m(H_2O) = m(H_3PO_4) = 98 / 2 = 49 \Gamma$$
.

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

$$n(H_3PO_4) = 49 / 98 = 0,5$$
 моль

$$n(P_2O_5) = n(H_3PO_4) / 2 = 0.5 / 2 = 0.25$$
 моль

$$m(P_2O_5) = 0.25 \times 142 = 35.5 \text{ }\Gamma$$

После добавления мела и при кипячении протекает реакция:

$$2H_3PO_4 + CaCO_3 = Ca(H_2PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

 $n(CaCO_3) = 25 / 100 = 0,25$ моль, в этой реакции реагенты взяты в стехиометрическом количестве.

0.25

$$n(Ca(H_2PO_4)_2) = n(CaCO_3) = 0.25$$
 моль

$$m(Ca(H_2PO_4)_2) = 0.25 \times 234 = 58.5 \Gamma$$

$$m(CO_2) = 0.25 \times 44 = 11 \text{ }\Gamma$$

$$m(p-pa) = m_{p-pa}(H_3PO_4) + m(CaCO_3) - m(CO_2) = 98 + 25 - 11 = 112 \Gamma$$

$$\omega(Ca(H_2PO_4)_2) = 58,5 / 112 = 0,522 (52,2 \%)$$

Критерии оценивания:

Уравнения реакций

 $2 \times 1,5 = 3$ балла

Расчёт массы оксида фосфора(V)

3 балла

Расчёт массовой доли дигидрофосфата кальция

4 балла

(расчёт без учёта улетучившегося $CO_2 - 2$ балла)

Задание 4. Очень тяжёлый газ

Решение и критерии оценивания:

1. Начнём с молярной массы: $M(\mathbf{X})$ » $5 \times 29 = 145$ г/моль. Масса одного из элементов в моле \mathbf{X} : $145 \times 0,22$ » 32 г. Можно предположить, что это – сера. Тогда оставшиеся 113 г приходятся на долю второго элемента. Небольшим перебором легко убедиться, что это – фтор, а формула газа – SF_6 (M = 146 г/моль).

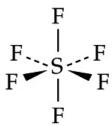
(из них – 1 балл за примерную молярную массу)

Проверка:

 $D_{\text{возд.}}(\text{SF}_6) = 146 / 29 = 5.03 \text{ » 5}.$

$$W(S) = 32 / 146 = 0.219 > 0.22 = 22 %.$$

Структурная формула SF₆:



1 балл

2. Уравнения реакций.

1) Мольное соотношение 1 : 24 требует записать формулу серы как S₈:

$$S_8 + 24F_2 = 8SF_6$$

2 балла

(1 балл за уравнение с формулой S)

2) Реакция замещения приводит к образованию простого вещества – это сера (не фтор!):

$$SF_6 + 6Li = S + 6LiF$$

2 балла

3) При восстановлении SF₆ сероводородом образуются сера (вещество **Y**) и HF, который легче воздуха почти в 1,5 раза (M(возд.) / M(HF) = 29 / 20 = 1,45 » 1,5):

$$SF_6 + 3H_2S = 4S + 6HF$$

2 балла

(здесь писать формулу S₈ не требуется)

Задание 5. Неорганическая соль

Решение:

1. Реакция соли со щёлочью говорит о том, что \mathbf{A} – соль аммония, а цвет раствора наводит на мысль о перманганат-ионе. \mathbf{A} – NH_4MnO_4 . Это подтверждается реакцией с образованием вещества \mathbf{B} , которое представляет собой диоксид марганца MnO_2 (w(O) = 32 / 87 = 0,368). Газ \mathbf{B} , окрашивающий лакмус в синий цвет, – аммиак NH_3 . Соль содержит анион-окислитель, поэтому при разложении NH_3 окисляется, в данном случае до N_2 (газ $\mathbf{\Gamma}$).

 ${f A}-{
m NH_4MnO_4},\ {f F}-{
m NH_3},\ {f B}-{
m MnO_2},\ {f \Gamma}-{
m N_2}.$ Уравнения реакций:

$$NH_4MnO_4 + KOH = KMnO_4 + NH_3 - + H_2O$$

$$2NH_4MnO_4 \frac{3}{4} \frac{t}{2} 2MnO_2 + N_2 + 4H_2O$$

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$$2NH_4MnO_4 + 16HCl = 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2NH_4Cl + 8H_2O$$

2. В сильнощелочной среде перманганат-ион самопроизвольно восстанавливается до манганат-иона:

$$4NH_4MnO_4 + 8KOH = 4NH_3 - + 4K_2MnO_4 + O_2 - + 6H_2O$$
.

Критерии оценивания:

Формулы веществ

 $4 \times 1 = 4$ балла

(формулу MnO_2 не требуется подтверждать расчётом, массовая доля дана только как дополнительная подсказка).

Уравнения реакций в п. 1)

 $4 \times 1 = 4$ балла

Уравнение реакции с концентрированной щёлочью

2 балла

(из них – 1 балл за идею о самопроизвольном восстановлении перманганата)

Задание 6. Определение молярной массы газа Решение и система оценивания:

1. Из таблицы видно, что масса колбы с газом \mathbf{X} больше массы колбы с воздухом. Следовательно, \mathbf{X} тяжелее воздуха.

1 балл

2. Пусть масса колбы (без воздуха, газа или воды, т. е. масса только стеклянной оболочки, трубок и кранов) равна a г, а её объём – b мл. Плотность воды 1 г/мл, тогда её масса составляет b г. Масса колбы с водой – (a+b) г. Количество воздуха в колбе (по условию объёмы газов измерены при н. у.) составляет

$$\frac{b}{22400}$$
 моль, а его масса — $\frac{b}{22400}$ ×29 г . Масса колбы с воздухом равна

 $a+\frac{b}{22400}\!\!\times\!\!\!29$ г. Составляем систему двух уравнений:

$$\begin{vmatrix} a+b=520 \\ a+\frac{b}{22400} \times 29 = 72,58 \end{vmatrix}, \text{ решая которую, получаем } \begin{vmatrix} a=72,0 \\ b=448 \end{vmatrix}.$$

Таким образом, масса газа \mathbf{X} в колбе составляет 72,88-72,0=0,88 г, а его количество -0,02 моль, т. е. молярная масса \mathbf{X} равна 44 г/моль.

Примечание. При решении задачи допускается пренебрежение массой воздуха при определении объёма колбы. Масса воды в этом случае будет равна $520-72,58 \approx 447,4$ г, а её объём – 447,4 мл.

3 балла за любое верное решение

3. Молярную массу 44 г/моль имеют три газа: CO_2 , N_2O и C_3H_8 .

По 1 баллу за каждый верный вариант, всего максимум 3 балла

4. Для проведения данного эксперимента газы должны быть хорошо очищены, в том числе от паров воды. В противном случае значение измеренной молярной массы будет ошибочным.

1 балл

5. Из трёх газов (CO_2 , N_2O и C_3H_8) условию удовлетворяет только углекислый газ. Именно он, кислотный оксид, поглощается негашёной известью:

$$CO_2 + CaO = CaCO_3$$

1 балл

6. Для получения CO_2 можно, например, подействовать соляной кислотой на мрамор:

$$2HC1 + CaCO_3 = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

1 балл за любой верный вариант