

**Всероссийская олимпиада школьников по химии**

**Муниципальный этап 2018-2019 учебного года**

**Решения задач**

**9 класс (общий балл - 85)**

**Задача 9-1.** Газ, распространенный в природе **A** – азот, кислород или водород, т.к. только они имеют изотопы, но только два из них имеют три изотопа (кислород и водород), значит азот исключается. Сильный восстановитель, относится к альтернативной энергии – значит **A** – это водород.

Изотопы: **B** –  $^1\text{H}$  (протий); **C** –  $^2\text{H}$  (дейтерий *D*); **D** –  $^3\text{H}$  (триий *T*).

**E:**  $\text{CuSO}_4$ ; **F:**  $\text{SO}_2$ .



$$n(\text{H}_2) = 5,04/22,4 = 0,225 \text{ моль}$$

Согласно реакции:  $n(\text{H}_2) : n(\text{Cu}) = 1 : 1$ , значит

$n(\text{H}_2) : n(\text{Cu}) = 0,225 : 0,225$ , отсюда  $m(\text{Cu}) = 0,225 \times 64 = 14,4$  г. недостаток твердого вещества, значит твердый остаток состоит из меди и непрореагировавшего оксида меди (**II**), следовательно:



Вычислим массу и количество непрореагировавшего  $\text{CuO}$  (**II**)

$$m(\text{CuO}) = 15,6 - 14,4 = 1,2 \text{ г}$$

$$n(\text{CuO}) = 1,2/80 = 0,015 \text{ моль}$$

Согласно уравнений **II** и **III**  $n(\text{CuSO}_4) = 0,225 + 0,015 = 0,24$  моль

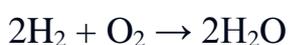
Вычислим массу и объем оксида серы (**IV**)

$$\text{F: } V(\text{SO}_2) = 0,225 \times 22,4 = 5,04 \text{ л.}$$

$$m(\text{SO}_2) = 0,225 \times 64 = 14,4 \text{ г}$$

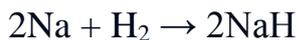
$$\text{отсюда E: } \omega(\text{CuSO}_4) = 0,24 \times 160 / (15,6 + 175 - 14,4) = 0,218 = 21,8 \%$$

**3.** Водород как восстановитель:



$\text{H}_2 - 2e \rightarrow 2\text{H}^+$ , процесс - окисления,  $\text{H}_2$  – восстановитель.

Водород как окислитель:



$\text{H}_2 + 2e \rightarrow 2\text{H}^-$ , процесс - восстановления,  $\text{H}_2$  – окислитель.



Система оценивания:

№пп	Элементы решения	оценка
1	Химические формулы веществ <b>A-F</b> .	6б
2	Массовая доля соли <b>E</b> и объем газа <b>F</b>	10б
3	Уравнения реакций, подтверждающие окислительные и восстановительные свойства вещества <b>A</b>	3б
4	Приведите уравнение реакции вещества <b>A</b> с этиленом.	1б
	Итого	20б

**Задача 9-2.** Учитывая, что все 3 элемента являются р элементами и исходя из схем превращений их оксидов, установлено, что **X** – сера, **Y** – алюминий, **Z** – хлор. (3 балла). Оксид серы (VI) – кислотный, оксид алюминия – амфотерный, оксид хлора (VII) – кислотный (3 балла). Образуются: серная кислота (1 балл), хлорид алюминия (1 балл), перхлорат натрия (2 балла). Всего за задачу 10 баллов.

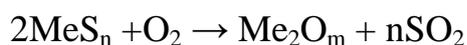
**Задача 9-3.** (автор Маннанов Т.А.) 1.Поскольку простое вещество имеет желтый цвет, и встречается в самородном виде, можно предположить, что **X** - сера. Проверить можно, определив газ **Y**, через формулы плотности, количество вещества найдем молярную массу газа **Y**: при нормальных условиях 1 моль газа имеет массу, равную молярной, и занимает объем 22,4 л, потому  $M(Y) = 22,4 * \rho = 22,4 * 1,52 = 34$  г/моль. Легко понять, что **Y** -  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Оценка: элемент **X** и вещество **Y** – по 1 б.; Всего за пункт: 2 балла**

1. Не составит труда догадаться для всех известной кислоты серы **E** -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для того, чтобы определить минерал **A**, найдем газ **C**. Для этого необходимо выразить плотность из уравнения Менделеева-Клапейрона:  $pV = nRT, n =$

$\frac{m}{M}, pV = \frac{m}{M} RT, p = \frac{\rho}{M} RT, M = \frac{\rho RT}{p}$  Важно учесть, что в задаче размерности не указаны напрямую, значит стоит воспользоваться системой СИ, либо же рассмотреть размерность универсальной газовой постоянной, из которой понятно, что давление подставляется в Па:  $p=0,07 \cdot 10^6 = 7 \cdot 10^4$  Па, температура выражается в К:  $T=273+89=362$  К, а плотность в  $\text{г/м}^3$  (либо в  $\text{кг/м}^3$ , размерность плотности определяет размерность рассчитываемой молярной массы):  $\rho = 1,488 \cdot \frac{\text{м}^3}{\text{л}} = 1,488 \cdot 1000 = 1488 \text{ г/м}^3$ . Тогда:  $M(\text{C}) = \frac{1488 \cdot 8,314 \cdot 362}{7 \cdot 10^4} = 64 \text{ г/моль}$ , с учетом молярной массы серы 32 г/моль, находим, что газ **C-SO<sub>2</sub>**. Стоит отметить, что догадаться легко и без расчета. Но, поскольку требуется подтвердить расчетом, без расчета C оценивается частичным баллом.

Нетрудно догадаться, что минерал А является сульфидом металла. Тогда для него можно записать уравнение сгорания в общем виде:



Пусть было 1 моль  $\text{MeS}_n$ , тогда при его сгорании образуется 0,5 моль  $\text{Me}_2\text{O}_m$ .

Примем молярную массу металла за x и составим

уравнение: 
$$\frac{0.5 \cdot (2x + 16m)}{x + 32n} = \frac{2}{3}$$

Выразим x через m и n:  $x = 64n - 24m$

Найдем x при разных значениях m и n:

n	1	2	3	4
m	1	2	3	4
1	40	16	-	-
2	104	80	56	32
3	168	144	120	96
4	232	208	184	160

Единственным подходящим металлом оказывается железо, то есть **A – FeS<sub>2</sub>**, **B – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Уравнение его обжига: **4FeS<sub>2</sub> + 11O<sub>2</sub> = 8SO<sub>2</sub> + 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Опять-таки, реакции получения серной кислоты из серного колчедана включены в школьную программу, и догадаться до него легко. Но необходимо подтверждение расчетом, к примеру, таким:

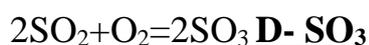
Возьмем 1 моль  $\text{FeS}_2$ ,  $n(\text{FeS}_2)=1$  моль.  $m(\text{FeS}_2)=n(\text{FeS}_2)*M(\text{FeS}_2)=1*120=120$  г.

По уравнению реакции:  $n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=\frac{1}{2}n(\text{FeS}_2)=0,5$  моль.

$m(\text{Fe}_2\text{O}_3)=n(\text{Fe}_2\text{O}_3)*M(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0,5*160=80$  г.

Изначальная масса составляла 120 г, после обжига масса твердых частиц составила 80 г, доля оставшейся массы:  $x=\frac{80}{120}=66,67\%$ , то есть потерянная масса составила:  $100-66,67=33,33\%$ .

На следующей стадии газ С сжигают в кислороде:



Катализатором является неизвестное бинарное вещество, содержащее кислород – скорее всего, оксид, формулу которого в общем виде можно представить, как  $\text{Э}_2\text{O}_z$ . Зная содержание кислорода,  $\frac{16z}{2x+16z} = 0.44$  можно найти сам элемент по уравнению:

Выразим  $x$  через  $z$  и найдем  $x$  при разных  $z$ :

$$z=1 \quad x=10.18$$

$$z=2 \quad x=20.36$$

$$z=3 \quad x=30.54$$

$$z=4 \quad x=40.72$$

$$z=5 \quad x=50.9 \text{ – это ванадий}$$

Следовательно, **F – это  $\text{V}_2\text{O}_5$** . Также, если вещество написано без расчета – частичный балл.

***Оценка: вещества A-F – по 1 б. (если C, A, F не подтверждены тем или иным расчетом – они не оцениваются); уравнение обжига – 1,5 б. Всего за пункт: 6,5 балла***

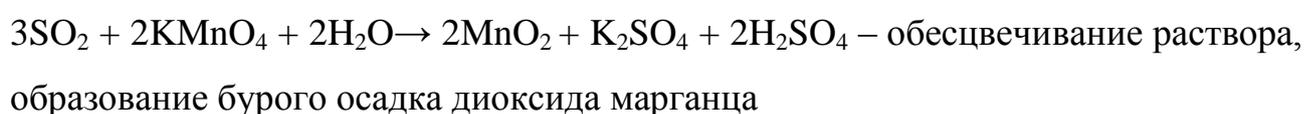
2. К образовавшему оксиду серы VI добавляют воду:



До реакции с водой  $\text{SO}_3$  реагирует с парами воды, образуя тем самым сернокислотный туман, который водой не поглощается. Поэтому в промышленности добавляют 98% раствор серной кислоты, в результате чего образуется олеум, раствор серного ангидрида в серной кислоте. Далее же олеум разбавляется до нужной концентрации.

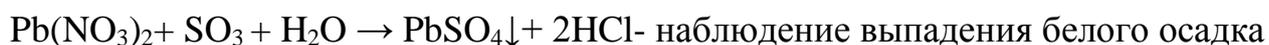
**Оценка: причина – 1 б Всего за пункт: 1 балл**

3. Возможные уравнения реакций газа  $\text{C}(\text{SO}_2)$  с нейтральным раствором перманганатом калия:



**Оценка: уравнение реакции – 1,5 б, соответствующий ему визуальный признак – 0,5 б. Всего за пункт: 2 балла**

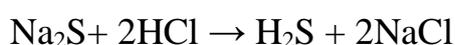
4. Реакции на обнаружение газа  $\text{D}(\text{SO}_3)$ :



Также могут быть предложены и другие реакции, сопровождающиеся визуальными признаками (либо достаточным пояснением, почему реакция позволяет обнаружить  $\text{SO}_3$ ).

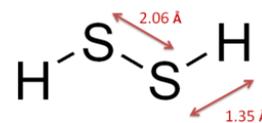
**Оценка: уравнение реакции (без визуального признака или обоснования не засчитывается) – 1 б; визуальный признак – 0,5. Всего за пункт: 1,5 балла**

5. Начать расшифровывать схему можно, к примеру, с вещества  $\text{G}$ , при добавлении к которому соляной кислоты происходит образование  $\text{H}_2\text{S}$  (вещество  $\text{Y}$ ) – очевидно, что **G - Na<sub>2</sub>S**:



Далее сульфид натрия сплавляют с серой, а затем при действии кислоты выделяется газ, сопутствующий сероводороду и явно на него по свойствам

похожий. Можно сделать вывод о том, что это какой-то сероводород состава  $H_xS_y$ . При этом на один атом серы в



составе приходится  $M = \frac{32}{0,9697} = 33$  г/моль, что соответствует составу HS. При

этом, однако, учитывая, что для серы характерно двухвалентное состояние, связанное с полным заполнением валентного слоя электронов до 8, выбрать стоит дисульфид **J -  $H_2S_2$**  (**HS не засчитывается**), и, соответственно, дисульфид **I -  $Na_2S_2$** . В таком случае процессы описываются уравнениями:  $Na_2S + S \rightarrow Na_2S_2$ ;  $Na_2S_2 + 2HCl \rightarrow H_2S_2 + 2NaCl$

Далее растворение серы в щелочи – известная реакция диспропорционирования:



А вот при дальнейшем кипячении с серой образуется вещество К, которое при действии кислоты образует элементарную серу (желтая взвесь) и диоксид серы в равных количествах:  $n(S) = \frac{0,405}{32} = 0,01266$  моль,  $n(SO_2) = \frac{0,2836}{22,4} =$

0,01266 моль. Логично предположить, что в реакции диспропорционирования, о которой сказано в условии, сера является окислителем и восстановителем, переходя из некоторой степени окисления в  $S^{IV}$  и  $S^0$ . Раз количества моль S и  $SO_2$  равны, степень окисления серы в К равна их среднему:  $S^{II}$ . В таком случае можно предположить соль  $Na_2SO_2$ , но она не подходит по расчету молярной массы, да и вообще степень окисления серы +2 кажется малореальной. Но, если предположить наличие двух атомов серы в веществе, то подходит формула **К -  $Na_2S_2O_3$** :

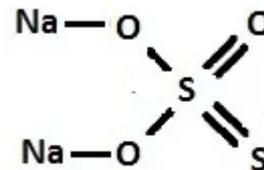
$$M = \frac{2}{0,01266} = 158 = 23 * 2 + 32 * 2 + 16 * 3$$

Уравнения реакций:



**Оценка: вещество I – 1 б, вещества G,H,J – по 1,5 б. (J без расчета - 0,5 б);  
 вещество K – 2 балла (без расчета 1 б); уравнение реакции растворения  
 серы в щелочи – 1,5 б; Всего за пункт: 9 баллов  
 Всего за задачу: 22 балла.**

Справка:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – тиосульфат натрия, условно (если рассматривать все связи как ионные) содержит серу в степенях окисления +6 и -2, что суммарно дает +2 в среднем на атом серы (также рассматривают как совокупность серы +4 и 0). По строению близок с сульфат иону.



**Задача 9-4. Особенности оценки:** 1) Расчет ученика может не совпадать с приведенным, может не включать все шаги. Главное – факт расчета, наличие пути расчета. 2) Если в уравнении реакции нет коэффициентов, либо они неверны, но все вещества правильны – такое уравнение оценивается половиной возможных баллов.

При возникновении вопросов по особенностям оценки автор просит обращаться по адресу [tim.mann@yandex.ru](mailto:tim.mann@yandex.ru): Маннанов Тимур Ахатович

1. Задача по математике  $m(33\% \text{ р – ра } \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\rho \cdot V \cdot 0,68}{0,36} = \frac{159 \cdot 0,68}{0,36} = 300,3 \text{ г.}$

Тогда  $V(33\% \text{ р – ра } \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{300,3}{1,27} \approx 236,5 \text{ мл.}$  Вероятнее всего, что Булат раздобыл кислоту в автомобильном магазине, или на заправке, так как именно серная кислота с плотностью 1,27 используется в качестве автомобильного электролита.

**Оценка: объем – 1 (без расчета – 0) б.; происхождение кислоты – 1 б. Всего за пункт: 2 балла**

2. Пусть А-масса 68% раствора, Б-масса 40% олеума. Тогда  $A+B=150$ . При смешении протекает реакция образования серной кислоты:  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ . Тогда масса серной кислоты, образовавшейся по этой реакции:  $\frac{B \cdot 0,4 \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{SO}_3)} = 0,49B$ . Тогда всего масса серной кислоты:  $0,49B + 0,68A = 150 \cdot 0,92$ . Решая систему уравнений, получаем: масса 68% раствора – 62,21 г.; масса олеума – 87,79 г.

**Оценка: составление верной системы уравнений – 2 балла; две массы – по 0,5 б.; молярная концентрация – 1 б. Всего за пункт: 4 балла**

3. 1) Zn является активным металлом, поэтому возможно образование смеси продуктов:  $\text{SO}_2$ , S,  $\text{H}_2\text{S}$ . Принимается уравнение реакции с любым из этих продуктов:  $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{ZnSO}_4 + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

2) В случае разбавленной кислоты, окислителем является не  $S^{VI}O_4^{2-}$ , а  $H^+$ .  $H^+$  недостаточно сильный окислитель, чтобы окислить железо до +3, поэтому:



3) В случае алюминия тоже самое:  $2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$  .

Алюминий и железо не растворяются в концентрированной серной кислоте из-за образования пленки медленно растворяющихся оксидов на поверхности. Это явление называется пассивацией. А вот разбавленная кислота растворяет металлы.

**Оценка: уравнения реакций 1,2 – по 1,5 б.; уравнение реакции 3 – 1 б.; упоминание пассивации – 1 б.**

**Всего за пункт: 5 баллов**

4. В результате реакции образовывается азотная кислота, что свидетельствует о реакции замещения. Однако если обратить внимание на пропорции, то станет ясно, что на образование сульфата нитрата не хватит, поэтому концентрированная кислота в избытке, и следует ожидать образования гидросульфата:  $KNO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{vt} KHSO_4 + HNO_3 \uparrow$   $v(KNO_3) = \frac{86,3}{(39+14+16*3)} = 0,85$  моль,  $v(H_2SO_4) = \frac{55*1,82*0,92}{(2+32+16*4)} = 0,94$  моль. То есть нитрат калия в недостатке, и выход надо рассчитывать по нему.  $v(HNO_3) = \frac{1,31*0,48*56}{(1+14+16*3)} = 0,56$  моль. Тогда выход  $\mathcal{L} = \frac{0,56}{0,85} = 65,8\%$ . Нитрат калия, как и все домашние химики, Булат определенно нашел в садовом магазине, ведь это – удобрение.

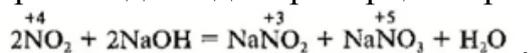
**Оценка: уравнение реакции – 1,5 б. (с образованием средней соли – не засчитывается); расчет выхода – 1 (без расчета – 0) б.; происхождение нитрата калия – 1 б. Всего за пункт: 2,5 балла**

5. Раз Булат избегал перегрева, скорее всего это приводит к какому-либо нежелательному процессу. Ответ напрашивается сам собой – это разложение искомого продукта, азотной кислоты:  $4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 \uparrow + 2H_2O + O_2 \uparrow$

**Оценка: уравнение реакции разложения – 2 б. Всего за пункт: 2 балла**

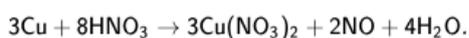
6. Вещество А – бурый газ, обладающий резким запахом и полученный при действии азотной кислоты на медь. Очевидно, что это диоксид азота,  $NO_2$ .  $(4)Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$ . Вспыхивание уголька в среде диоксида азота – горение, ведь  $NO_2$  обладает окислительными свойствами. При этом логично ожидать образования  $N_2$ ,  $CO$  или  $CO_2$ .  $(5)2C + 2NO_2 \rightarrow 2CO_2 + N_2$  или  $4C + 2NO_2 \rightarrow 4CO + N_2$ . Оксид азота обладает кислотными свойствами, однако азоту в степени окисления IV не соответствует устойчивой кислоты, поэтому

происходит диспропорционирование: из  $N^{IV}$  получается  $N^{III}$  и  $N^V$ : (6)



Вещество Б – тоже газ, причем буряющий на воздухе. Логично предположить, что это происходит в результате окисления Б до  $NO_2$  кислородом воздуха.  $0^\circ C$  и атмосферное давление – нормальные условия, поэтому молярную массу газа можно найти как массу 22,4 л газа:  $M(Б) = 22,4 * 1,34 = 30$  г/моль. Это соответствует оксиду азота II, NO.

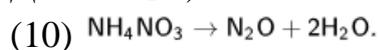
Разбавленная азотная кислота с медью восстанавливается до NO: (7)



На воздухе NO быстро окисляется (8)  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ .

Вещество В – синяя жидкость, получаемая при охлаждении смеси  $NO_2$  и NO. Судя по всему, 5 соединений, которые получает Булат, – оксиды азота. Тогда логично предположить, что из смеси оксида азота IV и оксида азота II образуется оксид азота III,  $N_2O_3$ . (9)  $NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$

Вещество Г получено при разложении какой-то селитры с содержанием азота 34,4 %. Если бы селитра содержала большое количество примесей, и массовая доля в удобрении не соответствовала доле в селитре (как иногда бывает), автор не дал бы нам эту долю. Логично предположить, что эта доля азота в неизвестном нитрате. При разложении не осталось твердого остатка (небольшой остаток – технические примеси). Тогда в составе наверняка не содержалось металла, потому что большинство соединений металлов не летучи. То есть, нитрат не содержит металла. Нам известно не так много катионов, не содержащих металл. Логично предположить, что это соль аммония. Подтвердим расчетом:  $\omega(N) = \frac{2 * 14}{(4 + 16 * 3 + 14 * 2)} = 34,4\%$ . Это действительно аммиачная селитра. Её разложение – классический способ получения оксида азота I, а капельки жидкости на стенках – вода. Такой же вывод можно сделать, если предположить, что ряд соединений – оксиды азота, и вычеркнуть уже известные (можно подтвердить расчетом, что Д – не  $N_2O$ ).



**Оценка: формулы А-Г, неизвестного порошка – по 1 б.; реакции 4,6,7,10 – по 1,5 б; реакции 5,8,9 – по 1 б. Всего за пункт: 14 баллов (Если не указано, под какой буквой какое вещество, но уравнения реакции верны, ставится полный балл)**

7. Вероятнее всего, Д –  $N_2O_5$ . Это можно выяснить исходя из расчета. Если молекула состоит из n атомов, то число моль вещества:  $\nu(X) = \frac{3,9 * 10^{22}}{n * 6,02 * 10^{23}} = 0,0647/n$  моль. Тогда молярная масса:  $M(X) = n * 1/0,0647 = 15,44n$ . При n=7, получаем целочисленный результат 108, что соответствует  $N_2O_5$ . Классический способ получения кислотного оксида – обезвоживание кислоты, принимаются

разные способы записи:  $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{HPO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{HNO}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{P}_2\text{O}_5} \text{N}_2\text{O}_5$ , а также образование ортофосфорной кислоты. Принимаются и другие работающие способы.

**Оценка: формула оксида – 1 б; способ получения – 1,5 б. Всего за пункт: 2,5 балла**

8. Способ получения оксида азота III, который использовал Булат, требует низких температур (от  $-36^\circ\text{C}$ , в разных источниках). Обычного льда уже не хватает для такого охлаждения. Добавляя соли ко льду, Булат уменьшил его температуру плавления, и лед начал таять. Однако на растворение соли и таяние льда нужно тепло, которое забирается у смеси. Булат хотел охладить реакционную смесь. Правда, обычная соль тоже охлаждает недостаточно. Ему следовало почитать литературу, и найти смесь солей, охлаждающую в необходимой степени.

**Оценка: упоминание охлаждения смеси – 1 б.; Всего за пункт: 1 балл  
Итого за задачу: 33 балла**