

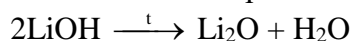
**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии
2015-2016 уч.г.
10 класс.**

Время выполнения заданий - 5 часов.

1. Для полной нейтрализации оставшейся после прокаливания 10 г смеси гидроксидов щелочных металлов **X** и **Y** потребовалось 174 мл 10 %-ного раствора азотной кислоты ($\rho=1,060$ г/см³). Определите металлы **X** и **Y**, если при прокаливании смеси гидроксидов металлов **X** и **Y** потеря массы составила 1,80 г. Какова будет потеря массы при нагревании 10 г смеси нитратов тех же металлов при равном (по массе) содержании солей?

Решение:

1. При прокаливании только гидроксид лития подвергается термическому разложению:



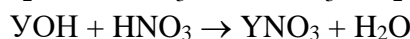
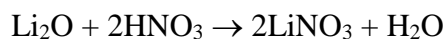
$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1,8}{18} = 0,1 \text{ моль.}$$

Следовательно, $v(\text{LiOH}) = 2v(\text{H}_2\text{O}) = 0,2$ моль, $m(\text{LiOH}) = 4,8$ г

$$v(\text{Li}_2\text{O}) = v(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль, } m(\text{Li}_2\text{O}) = 3,0 \text{ г}$$

Если металл **X** – это литий, то $m(\text{YOH}) = m_{\text{смеси}} - m(\text{LiOH}) = 5,2$ г.

2. Взаимодействие азотной кислоты с остатком после прокаливания гидроксидов металлов происходит согласно уравнениям:



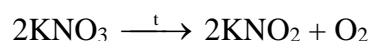
$$v(\text{HNO}_3) = \frac{\omega_{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{HNO}_3}} = \frac{0,1 \cdot 174 \cdot 1,060}{63} = 0,293 \text{ моль}$$

$$v(\text{HNO}_3 \text{ в реакции с } \text{Li}_2\text{O}) = 2v(\text{Li}_2\text{O}) = 0,2 \text{ моль}$$

$$v(\text{HNO}_3 \text{ в реакции с } \text{YOH}) = v(\text{YOH}) = 0,093 \text{ моль.}$$

$$\text{Следовательно, } M(\text{YOH}) = \frac{5,2}{0,093} = 56 \text{ г/моль, а металл } \text{Y} \text{ – это калий.}$$

3. В 10 г смеси нитратов лития и калия содержится 5 г LiNO_3 и 5 г KNO_3 , прокаливание которых происходит согласно уравнениям:



$$v(\text{LiNO}_3) = 0,072 \text{ моль} = v(\text{NO}_2), m(\text{NO}_2) = 3,312 \text{ г}$$

$$v(\text{O}_2) = 0,25 v(\text{LiNO}_3) = 0,018 \text{ моль, } m(\text{O}_2) = 0,576 \text{ г}$$

$$v(\text{KNO}_3) = 0,050 \text{ моль} = 0,5v(\text{O}_2), v(\text{O}_2) = 0,025 \text{ моль, } m(\text{NO}_2) = 0,80 \text{ г}$$

Следовательно, потеря массы составит $3,312 + 0,576 + 0,80 = 4,688$ г.

Система оценивания:

1. Определение лития – 2 балла.

2. Определение калия – 2 балла.

3. За составление уравнений химических реакций разложения нитратов по 2 балла - всего $2 \times 2 = 4$ балла.

4. Расчет потери массы - 2 балла.

Всего: 10 баллов

2. Минеральный пигмент **A** с глубокой древности применяют в живописи в качестве белил. При нагревании 3,000 г пигмента **A** образуется три оксида: твердый (2,6340 г), жидкий (0,1062 г) и газообразный (0,2598 г), причем жидкий и газообразный оксиды образуются в эквимольяр-

ном соотношении, а масса продуктов реакции разложения измерена при температуре 25 °С и давлении 1 атм. Установите формулу пигмента **А** и напишите уравнение реакции его разложения. Старинные картины, написанные на основе таких белил темнеют после длительного пребывания в помещениях в результате взаимодействия с газом **Б**. Один из методов реставрации состоит в обработке потемневших участков жидкостью **В**. Почему краска темнеет со временем и почему снова становится белой при реставрации? Соединение **Г**, образованное входящим в состав пигмента **А** металлом, с органической кислотой **Д** имеет «съедобное» название и широко использовался в древнеримской кулинарии как подсластитель. Однако в настоящее время установлено, что сам металл и все его соединения весьма ядовиты. Определите вещества **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**, составьте уравнения всех описанных в задаче реакций.

Решение:

1. Наиболее вероятным жидким при температуре 25 °С и давлении 1 атм. оксидом, образующимся при разложении пигмента **А**, является вода:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{0,1062}{18} = 0,0059 \text{ моль}$$

Учитывая эквимольное соотношение жидкого и газообразного оксидов определим молярную массу газообразного оксида:

$$M(\text{газа}) = \frac{m}{\nu} = \frac{0,2598}{0,0059} = 44,03 \text{ г/моль}$$

Наиболее вероятный оксид с такой молярной массой - CO_2 . Тогда пигмент **А** является гидроксокарбонатом двухвалентного металла, разлагающимся по уравнению:



Во всех других вариантах состава пигмента **А** либо нарушается условие эквимольности соотношения воды и углекислого газа, либо твердым остатком после разложения не является оксид.

Определим молярные массы твердого оксида и металла:

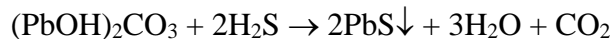
$$\nu(\text{MO}) = 2\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,0118 \text{ моль}, \quad M(\text{MO}) = \frac{m}{\nu} = \frac{2,6340}{0,0118} = 223,22 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{M}) = 223,22 - 16,0 = 207,22 \text{ г/моль}$$

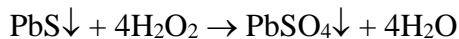
Следовательно, металл – это свинец **Pb**, а пигмент **А** является гидроксокарбонатом свинца $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$ («*свинцовые белила*»), термическое разложение которого соответствует уравнению:



2. Свинцовые белила взаимодействуют с сероводородом (вещество **Б**), при этом образуется черный сульфид свинца:



3. Жидкостью **В** является пероксид водорода, при обработке которым черный сульфид свинца окисляется в белый сульфат:



4. Свинец с уксусной кислотой (вещество **Д**) образует ацетат свинца (вещество **Г**), трехводный кристаллогидрат которого $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ образует прозрачные сладкие на вкус кристаллы и называется «*свинцовый сахар*».

Следовательно, вещество **А** - $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$

вещество **Б** - H_2S

вещество **В** - H_2O_2

вещество **Г** – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

вещество **Д** - CH_3COOH

Система оценивания:

1. Определение формулы пигмента **А** - 3 балла.

2. За каждое уравнение по 1 баллу – всего $1 \times 3 = 3$ балла.

3. За определение формул веществ **Б, В, Г** и **Д** по 1 баллу – всего $1 \times 4 = 4$ балла

Всего: 10 баллов

3. В 1801 году был сформулирован один из известных газовых законов: «Общее давление смеси газов является суммой парциальных давлений всех её компонентов». Парциальным давлением газа называют давление отдельно взятого компонента газовой смеси. Кто является автором этого закона? Величина парциального давления газа пропорциональна его концентрации в газовой смеси, поэтому выражение для константы равновесия реакции в газовой смеси может быть записано как через концентрации компонентов смеси, так и через парциальные давления, причем выражения абсолютно идентичны друг другу.

Для равновесной реакции образования газообразного аммиака из простых веществ:

1. Вычислите мольные доли всех газов в равновесной смеси, образующейся при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $3 \cdot 10^7$ Па, если газообразные водород и азот смешали в мольном соотношении 3:1, а степень превращения азота в аммиак составляет 61%.

2. Запишите выражение для константы равновесия через равновесные парциальные давления трёх газов.

3. Рассчитайте константу равновесия реакции образования аммиака при данных условиях.

4. При $500\text{ }^\circ\text{C}$ константа равновесия реакции образования аммиака равна $2,2 \cdot 10^{-13}$ Па⁻². При каком давлении в системе степень диссоциации аммиака на простые вещества равна 95%?

Решение:

1. Автором газового закона является английский химик Джон Дальтон, в честь которого назван закон (**закон Дальтона**).

2. Пусть исходное количество азота составляет 1 моль, а исходное количество водорода - 3 моль.

В результате реакции израсходуется: 0,61 моль азота и $3 \times 0,61 = 1,83$ моль водорода и образуется аммиака $2 \times 0,61 = 1,22$ моль.

В равновесной смеси газов равновесные количества веществ будут составлять:

$$[\text{N}_2] = 1 - 0,61 = 0,39 \text{ моль}, [\text{H}_2] = 3 - 1,83 = 1,17 \text{ моль} \text{ и } [\text{NH}_3] = 1,22 \text{ моль}.$$

Общее количество газов составляет $0,39 + 1,17 + 1,22 = 2,78$ моль газов.

$$\text{Тогда мольная доля азота } 0,39/2,78 = 0,14;$$

$$\text{мольная доля водорода } 1,17/2,78 = 0,42$$

$$\text{мольная доля аммиака } 1,22/2,78 = 0,44.$$

3. Константа равновесия реакции образования аммиака имеет вид:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

4. Парциальное давление газа в газовой смеси пропорционально его мольной доле, поэтому парциальное давление аммиака может быть рассчитано через общее давление:

$$p_{\text{NH}_3} = 0,44 \cdot p_{\text{общ.}}$$

Аналогичным образом рассчитываются парциальные давления азота и водорода, которые используются для определения константы равновесия реакции:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{(0,44 \cdot p_{\text{общ.}})^2}{(0,14 \cdot p_{\text{общ.}}) \cdot (0,42 \cdot p_{\text{общ.}})^3} = \frac{18,67}{p_{\text{общ.}}^2} = \frac{18,67}{9 \cdot 10^{14}} = 2,07 \cdot 10^{-14} \text{ Па}^{-2}$$

5. Мольная доля аммиака, разложившегося на простые вещества равна 0,95, следовательно, в равновесной смеси газов парциальное давление аммиака составляет:

$$p_{\text{NH}_3} = (1 - 0,95) \cdot p_{\text{общ.}} = 0,05 \cdot p_{\text{общ.}}$$

Учитывая мольное соотношение веществ в реакции выразим парциальные давления азота и водорода:

$$p_{N_2} = \frac{1}{2} p_{\text{разл.}NH_3} = \frac{1}{2} \cdot 0,95 \cdot p_{\text{общ.}} = 0,475 \cdot p_{\text{общ.}}$$

$$p_{H_2} = \frac{3}{2} p_{\text{разл.}NH_3} = \frac{3}{2} \cdot 0,95 \cdot p_{\text{общ.}} = 1,425 \cdot p_{\text{общ.}}$$

Подставляя парциальные давления газов в выражение для константы равновесия, рассчитываем общее давление в системе:

$$K_{\text{равн}} = \frac{(0,05 \cdot p_{\text{общ.}})^2}{(0,475 \cdot p_{\text{общ.}}) \cdot (1,425 \cdot p_{\text{общ.}})^3} = \frac{1,82 \cdot 10^{-3}}{p_{\text{общ.}}^2} = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ Па}^{-2}$$

$$p_{\text{общ.}} = 9,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Система оценивания:

1. Указание автора газового закона – 1 балл.
2. Расчет мольных долей газов – 2 балла.
3. Запись выражения для константы равновесия через парциальные давления газов – 1 балла.
4. Расчет константы равновесия – 2 балла.
5. Расчет общего давления в системе – 4 балла.

Всего: 10 баллов

4. Известно, что некоторое органическое вещество **A** не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а при взаимодействии с водородом в присутствии платины дает смесь двух веществ. Определите структуру **A** и дайте название этому веществу, если известно, что при сгорании 2,8 г его образуется 4,48 л (н.у.) углекислого газа и 3,6 г воды, а плотность вещества **A** при нормальных условиях равна 2,5 г/л. Запишите уравнения реакций взаимодействия с водородом вещества **A**.

Решение:

1. Количество вещества углекислого газа и воды:

$$\nu(CO_2) = 4,48/22,4 = 0,2 \text{ моль}, \quad \nu(H_2O) = 3,6/18 = 0,2 \text{ моль}$$

Количество атомов углерода и водорода соответственно равны 0,2 моль и 0,4 моль.

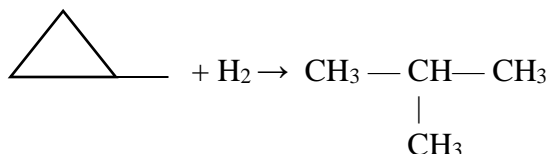
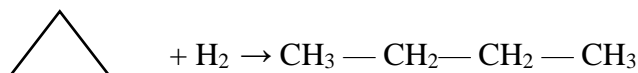
Их масса составляет 2,4 г и 0,4 г соответственно, что в сумме равно 2,8 г, следовательно, вещество **A** – углеводород.

2. Соотношение атомов углерода и водорода равно 1:2, простейшая формула вещества C_nH_{2n} .

3. Исходя из плотности вещества, его молярная масса равна $2,5 \times 22,4 = 56$ г/моль. Следовательно, истинная формула вещества **A** – C_4H_8 .

4. Исходя из условия – это может быть только циклоалкан, а смесь двух веществ при гидрировании даст метилциклопропан.

5. Уравнения реакций гидрирования метилциклопропана:



Система оценивания:

1. Расчет количеств веществ углекислого газа и воды – 1 балл.

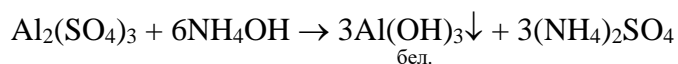
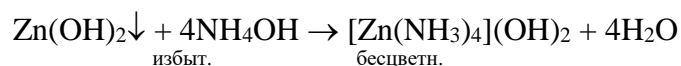
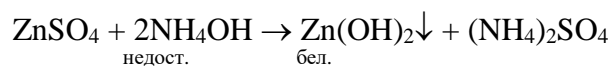
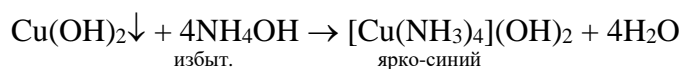
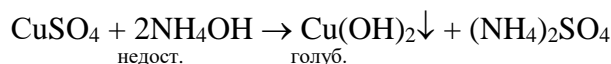
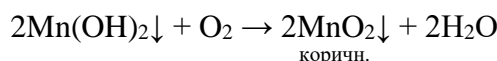
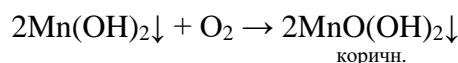
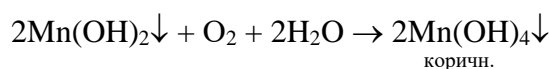
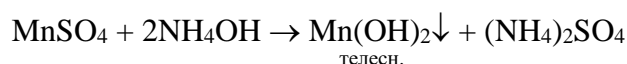
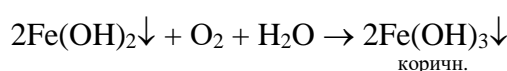
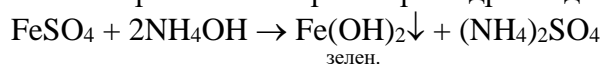
2. Установление принадлежности А к углеводородам – 1 балл.
3. Нахождение простейшей формулы -1 балл.
4. Установление истинной формулы – 1 балл.
5. Установление класса циклоалканов и название вещества – 2 балла.
6. За каждое уравнение реакции по 2 балла – всего $2 \times 2 = 4$ балла.

Всего – 10 баллов

5. В пяти пробирках находят водные растворы сульфатов железа(II), марганца(II), меди(II), цинка и алюминия. Как с помощью одного реактива определить состав солей? Составьте уравнения химических реакций и укажите наблюдаемые явления.

Решение:

Идентифицировать соли можно с применением раствора гидроксида аммония:



Система оценивания:

1. Определение реагента - 1 балл.
2. За каждое уравнение по 1 баллу – всего $1 \times 9 = 9$ баллов.

Всего: 10 баллов

Максимальное количество баллов за все задачи – 50 баллов