

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
Очный тур (решения и разбалловка)
2017-2018 учебный год**

9 класс

I. Задача про коэффициенты реакций (решение и разбалловка)

Уравнения реакций с продуктами и коэффициентами:

1. $10\text{KI} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 5\text{I}_2\downarrow + 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
2. $4\text{Ba} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 4\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
3. $3\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 3\text{S}\downarrow + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
5. $2\text{As} + 6\text{NaOH} + 5\text{NaClO} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
6. $3\text{PBr}_5 + 2\text{P}(\text{красн.}) \rightarrow 5\text{PBr}_3$
7. $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$
8. $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{гор., конц.}) + \text{C}(\text{графит}) \rightarrow 2\text{SO}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
9. $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S}(\text{г.}) \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
10. $\text{OF}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}$

Разбалловка:

За уравнения реакций – 20 баллов (2 балла за каждое уравнение с правильными коэффициентами; если указаны правильные продукты реакции, но коэффициенты расставлены неправильно, или если указаны неправильные продукты реакции (при условии, что это реально существующие вещества), но стехиометрические коэффициенты верны – по 1 баллу за уравнение).

ИТОГО: 20 баллов

II. Задача-угадайка про газы (решение и разбалловка)

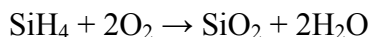
1. Пусть в ходе реакции образовалось 3 г воды. Тогда масса твердого вещества равна 5 г. 3 г воды содержат $3 : 18 = 0,167$ моль вещества. По условию задачи, количество твердого вещества в 2 раза меньше, то есть на 0,167 моль воды приходится 0,0833 моль (или 5 г) твердого вещества. Его молярная масса равна:

$$M = 5 : 0,0833 = 60 \text{ г/моль}$$

Общий элемент, содержащийся в воде и твердой жидкости – вероятно, кислород. Тогда твердое вещество – оксид с молярной массой 60 г/моль. Единственный подходящий вариант – SiO_2 .

Значит, исходные газы могут содержать водород, кремний и кислород. Поскольку молярные массы **A** и **B** равны, то подходят только силан и кислород. В реакции горения силана больше затрачивается кислорода, поэтому **A** – это O_2 , **B** – это SiH_4 .

Уравнение реакции:



2. Найдем молярную массу **Г**: $M = V_m \rho = 1,25 \cdot 22,4 = 28 \text{ г/моль}$. Из газов, которые могут образоваться в ходе реакции окисления, такой молярной массой могут обладать только азот N_2 и угарный газ CO . Однако угарный газ в этой реакции мог получиться только из CO_2 , который не может окислить силан до диоксида кремния и не поддерживает горения. Значит, **Г** – это N_2 , а **В** – один из оксидов азота. Для определения его формулы запишем уравнение реакции с учетом мольного соотношения **B** и **В**:



Простой подсчет атомов дает, что в **В** содержится два атома азота и 1 атом кислорода. Тогда **В** – это **N₂O**.

Уравнение реакции:



3. Найдем молярные массы смесей **Д** и **Е** в соотношениях 1 : 1 и 1 : 2.

$$M_{11} = \rho_{11}V_m = 3,77 \cdot 22,4 = 84,45 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M_{12} = \rho_{12}V_m = 3,08 \cdot 22,4 = 69,00 \text{ г/моль}$$

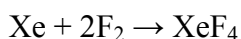
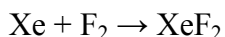
Запишем выражение молярных масс смесей через молярные массы **Д** и **Е** и мольные доли газов в смеси, которые для удобства обозначим x и y .

$$84,45 = 0,5x + 0,5y$$

$$69 = 0,333x + 0,667y$$

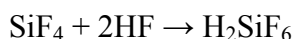
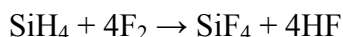
Получили систему из двух уравнений с двумя неизвестными. Решением системы является $x = M(\text{Д}) = 130,7 \text{ г/моль}$ и $y = M(\text{Е}) = 38,2 \text{ г/моль}$. С точностью до целых получим $M(\text{Д}) = 131 \text{ г/моль}$ и $M(\text{Е}) = 38 \text{ г/моль}$. Поскольку получились бинарные вещества, то, вероятно, **Д** и **Е** – простые вещества. Тогда **Д** – это **ксенон, Хе**, а **Е** – это **F₂**.

Уравнения реакций:



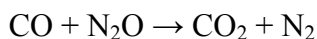
4. При реакции силана с избытком фтора происходит полное фторирование силана с образованием фтороводорода и фторида кремния. Фтороводород в растворе проявляет свойства кислоты средней силы, значит, **З** – это **HF**, **Ж** – это **SiF₄**.

Уравнения реакций:



5. **И** имеет молярную массу 28 г/моль и при реакции с N₂O дает азот и газ **К** с молярной массой 44 г/моль. Такими молярными массами обладают угарный и углекислый газ. Тогда **И** – это **CO**, **К** – это **CO₂**.

Уравнение реакции:



Разбалловка:

1. Ответ на первый вопрос – 4 балла (по 1 баллу за формулы **А** и **Б**; 1 балл за расчет, 1 балл за уравнение реакции взаимодействия **А** и **Б**).

2. Ответ на второй вопрос – 4 балла (по 1 баллу за формулы **В** и **Г**; 1 балл за расчет молярной массы **Г**, 1 балл за уравнение реакции взаимодействия **В** и **Б**).

3. Ответ на третий вопрос – 5 баллов (по 1 баллу за формулы **Д** и **Е**; 1 балл за расчет молярных масс, по 1 баллу за уравнения реакций взаимодействия **Д** и **Е** при соотношениях 1:1 и 1:2).

4. Ответ на четвертый вопрос – 4 балла (по 1 баллу за формулы **Ж** и **З**; по 1 баллу за уравнения реакций взаимодействия **Б** с избытком **Е** и смеси **Ж** и **З** с водой).

5. Ответ на пятый вопрос – 3 балла (по 1 баллу за формулы **И** и **К**; 1 балл за уравнение реакции взаимодействия **И** и **В**).

ИТОГО:

20 баллов

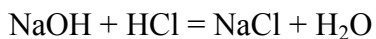
III. Задача про неизвестные вещества (решение и разбалловка)

1. В соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона $v = PV/RT$. 0,854 атмосферы составляет 86,5 кПа, 70°C составляет 343,2 К. Подставляя получаем:

$$v(A) = (86,5 \text{ кПа} \times 1,00 \text{ л}) / (8,314 \text{ Дж/моль} \times \text{К} \times 343,2 \text{ К}) = 0,0303 \text{ моль}$$

$$M(A) = m(A) / v(A) = 3,00 \text{ г} / 0,0303 \text{ моль} = \mathbf{99 \text{ г/моль}}$$

2. Реакция нейтрализации соляной кислоты гидроксидом натрия:

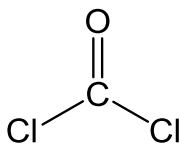


Количество молей кислоты равно количеству молей щелочи:

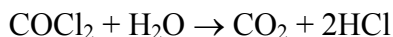
$$v(\text{HCl}) = v(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \times V(\text{p-ра}) = 0,03033 \text{ л} \times 0,20 \text{ моль/л} = 0,06066 \text{ моль NaOH}$$

Таким образом, в растворе содержалось 0,06066 моль хлороводорода, а значит — 0,06066 моль атомов хлора. Вычисляем массу хлора: $m(\text{Cl}) = v(\text{Cl}) \times 35,45 \text{ г/моль} = 0,2150 \text{ г}$. Тогда в образце **A** массой 0,300 грамма содержится 0,2150 грамм хлора. Находим процентное содержание хлора: $\omega(\text{Cl}) = m(\text{Cl}) / m(A) = 0,2150 \text{ г} / 0,300 \text{ г} = 0,717$ или **71,7%**.

В 99,0 граммах (1 моле) **A** присутствует 71 грамм хлора, это соответствует двум атомам хлора, на кислород и углерод приходится остаток от молекулярной массы — 28 грамм. Единственная комбинация атомов углерода и кислорода, которой может соответствовать такая масса — CO. Тогда искомое соединение **A** — **COCl₂** (фосген), структура которого:

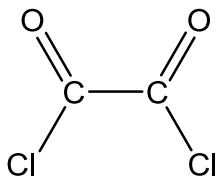


3. Реакция **A** с водой:

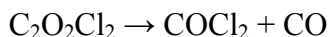


4. Барботирование азотом нужно для удаления остатков углекислого газа, который образовался в результате взаимодействия вещества **A** с водой (основная часть образовавшегося CO₂ удаляется из раствора во время реакции).

5. Относительная плотность по воздуху — это отношение молярной массы вещества к молярной массе воздуха (29 г/моль): $D_{\text{возд.}}(\mathbf{B}) = Mr(\mathbf{B}) / Mr(\text{возд.})$, откуда $Mr(\mathbf{B}) = Mr(\text{возд.}) \times D_{\text{возд.}}(\mathbf{B}) = 29 \text{ г/моль} \times 4,38 = \mathbf{127 \text{ г/моль}}$. Эта молярная масса на 28 г/моль больше молярной массы **A**. Эта разница соответствует группе CO, кроме того, в условии задачи сказано, что **B** разлагается на **A** и угарный газ. Т.о. молекулярная формула **B** — **C₂O₂Cl₂**. Эта формула соответствует хлорангидриду щавелевой кислоты:



6. Реакция термического разложения **B**:



Разбалловка:

1. Определение молярной массы вещества **A** – 3 балла.
2. Ответ на второй вопрос – 5 баллов (2 балла за расчет процентного содержания хлора, 1 балл за формулу, 2 балла за структуру).
3. Уравнение реакции **A** с водой – 2 балла.
4. Объяснение причины барботирования азотом – 2 балла.
5. Ответ на пятый вопрос – 6 баллов (определение молярной массы вещества **B** – 1 балл, 2 балла за молекулярную формулу **B**, 3 балла за структурную формулу **B**).
6. Уравнение реакции термического разложения **B** – 2 балла.

ИТОГО:**20 баллов****IV. Задача про цепочку превращений (решение и разбалловка)**

1. В 4 периоде есть лишь три неметалла, которые образуют соединения: бром, селен и мышьяк. Рассчитаем молярную массу **X** для трех случаев:

а) **Y** – это бром.

$$M(\text{XY}) = M(\text{X}) + 80 = \frac{80}{w(\text{Br})} = 154,44 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{X}) = 74,44 \text{ г/моль}$$

Такая молярная масса соответствует мышьяку, однако не существует соединения AsBr .

б) **Y** – это селен.

$$M(\text{XY}) = M(\text{X}) + 79 = \frac{79}{w(\text{Br})} = 152,51 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{X}) = 73,5 \text{ г/моль}$$

Элемента с близкой к этому значению молярной массой нет.

в) **Y** – это мышьяк.

$$M(\text{XY}) = M(\text{X}) + 75 = \frac{75}{w(\text{Br})} = 144,80$$

$$M(\text{X}) = 69,80 \text{ г/моль}$$

Такая молярная масса соответствует галлию. Тогда **XY** – это **GaAs**. Это **арсенид галлия**.

2. Цепочка превращений легко разгадывается только с использованием общих свойств неметаллов и металлов.

При хлорировании галлия получается X_1 – GaCl_3 . При реакции хлорида галлия со щелочью получается гидроксид галлия X_2 – $\text{Ga}(\text{OH})_3$. При его нагревании получается оксид галлия X_3 – Ga_2O_3 . Галлий – амфотерный элемент. При реакции гидроксида галлия с избытком щелочи образуются гидроксидные комплексы. В вопросе сказано, что его радиус атома достаточно велик для образования шестикоординированных комплексных соединений. Тогда Y_4 – $\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]$. Принимается также вариант $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ или $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]$.

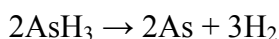
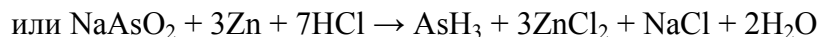
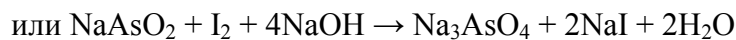
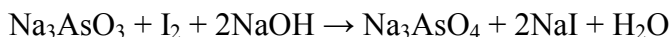
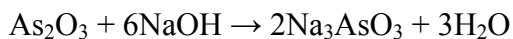
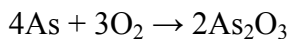
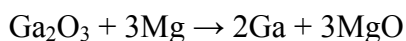
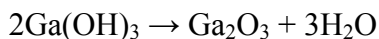
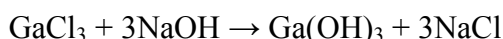
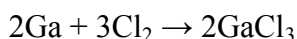
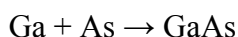
При окислении мышьяка кислородом получается один из оксидов мышьяка. Однако если это оксид мышьяка(V), то получающийся из него при реакции со щелочью арсенат натрия не будет

окисляться йодом в щелочи. Значит, $Y_{1,2}$ содержат мышьяк в степени окисления +3. Тогда $Y_1 - As_2O_3$, $Y_2 - Na_3AsO_3$ (либо $NaAsO_2$).

Цинк в соляной кислоте – сильный восстановитель, который используют для получения водородных соединений тяжелых элементов. Качественному описанию удовлетворяет арсин. То есть, $Y_3 - AsH_3$.

Йод в щелочной среде является сильным окислителем. Поэтому арсенит натрия окисляется до арсената натрия. $Y_4 - Na_3AsO_4$.

Уравнения реакций:



3. Температура кипения Ga_2O_3 выше, чем температура кипения As_2O_3 . Данный факт легко объясняется на основе их строения: оксид галлия имеет ионное строение, а оксид мышьяка(III) – молекулярное. Вещества молекулярного строения имеют более низкие температуры кипения, чем вещества, обладающие ионным строением.

Разбалловка:

1. Ответ на первый вопрос – 5 баллов (по 2 балла за определение элементов X и Y, если ответ не подтвержден расчетом – по 1 баллу за элемент; 1 балл за название вещества XY).
2. Формулы веществ и уравнения реакций – 13,5 баллов (по 1 баллу за вещество (8 веществ), по 0,5 балла за уравнение реакции (11 реакций)).
3. Ответ на последний вопрос – 1,5 балла (0,5 балла за правильное сравнение, 1 балл за объяснение).

ИТОГО:

20 баллов

V. Задача про теплоту растворения (решение и разбалловка)

1. Исходя из данных таблицы в условии задачи, при растворении хлоридов и нитратов натрия и калия в воде тепло поглощается, следовательно, для этих четырех соединений теплота разрушения кристаллической решетки по абсолютной величине больше, чем теплота

гидратации ионов. При растворении гидроксидов натрия и калия в воде тепло выделяется, значит, абсолютная величина теплоты гидратации больше, чем теплота разрушения кристаллической решетки.

2. На основе текста задачи можно выделить две причины большей величины тепловых эффектов растворения солей калия по отношению к соответствующим солям натрия: более прочная кристаллическая решетка солей калия, чем солей натрия; меньшая теплота гидратации иона калия, чем иона натрия. Оба этих фактора будут приводить к увеличению поглощения тепла при растворении солей калия по сравнению с солями натрия.

Гидроксид калия растворяется с выделением большего количества тепла, чем гидроксид натрия. Данный факт не может быть объяснен теплотой гидратации, т.к. в случае гидратации иона калия выделяется меньшее количество теплоты, чем для иона натрия. Следовательно, причиной большей экзотермичности растворения гидроксида калия является менее прочная кристаллическая решетка, из-за чего затраты энергии на ее разрушение меньше, чем для гидроксида натрия.

3. Количество солей массой 20 г каждая будут следующими:

$$n(\text{NaCl}) = 20 \text{ г} / 58,44 \text{ г/моль} = 0,3422 \text{ моль}$$

$$n(\text{KCl}) = 20 \text{ г} / 74,55 \text{ г/моль} = 0,2683 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaNO}_3) = 20 \text{ г} / 84,99 \text{ г/моль} = 0,2353 \text{ моль}$$

$$n(\text{KNO}_3) = 20 \text{ г} / 101,10 \text{ г/моль} = 0,1978 \text{ моль}$$

Тогда теплоты, поглощающиеся при растворении 20 г этих солей в 200 мл воды, будут следующими:

$$Q(\text{NaCl}) = 0,3422 \text{ моль} \times 3,89 \text{ кДж/моль} = 1,331 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{KCl}) = 0,2683 \text{ моль} \times 17,23 \text{ кДж/моль} = 4,623 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{NaNO}_3) = 0,2353 \text{ моль} \times 20,94 \text{ кДж/моль} = 4,927 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{KNO}_3) = 0,1978 \text{ моль} \times 35,62 \text{ кДж/моль} = 7,046 \text{ кДж}$$

Массы конечных растворов равны 220 г (20 г соли и 200 мл воды, плотность воды 1 г/мл). Т.к. теплообмен с окружающей средой во время приготовления отсутствует (по условию задачи), то теплота, необходимая для растворения, будет поглощаться из раствора, тем самым охлаждая его. Понижение температуры может быть рассчитано как $\Delta T = Q / (c \times m)$, поэтому для каждого случая получается:

$$\Delta T(\text{NaCl}) = 1,331 \text{ кДж} / (4200 \text{ Дж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \times 0,22 \text{ кг}) = 1,44 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T(\text{KCl}) = 4,623 \text{ кДж} / (4200 \text{ Дж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \times 0,22 \text{ кг}) = 5,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T(\text{NaNO}_3) = 4,927 \text{ кДж} / (4200 \text{ Дж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \times 0,22 \text{ кг}) = 5,33 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T(\text{KNO}_3) = 7,046 \text{ кДж} / (4200 \text{ Дж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \times 0,22 \text{ кг}) = 7,63 \text{ }^\circ\text{C}$$

4. Для ответа на последний вопрос нужно определить конечные температуры растворов. Для простоты расчета примем массу приготавливаемых растворов за 1 кг. Тогда массы гидроксидов равны 400 г, что соответствует количествам:

$$n(\text{NaOH}) = 400 \text{ г} / 40,00 \text{ г/моль} = 10,00 \text{ моль}$$

$$n(\text{KOH}) = 400 \text{ г} / 56,11 \text{ г/моль} = 7,13 \text{ моль}$$

Тогда количества выделившейся теплоты будут равны:

$$Q(\text{NaOH}) = 10,00 \text{ моль} \times 44,45 \text{ кДж/моль} = 444,50 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{KOH}) = 7,13 \text{ моль} \times 55,65 \text{ кДж/моль} = 396,78 \text{ кДж}$$

Этим количествам соответствуют следующие изменения температуры:

$$\Delta T(\text{NaOH}) = 444,50 \text{ кДж} / (4200 \text{ Дж/кг}\cdot^\circ\text{C} \times 1 \text{ кг}) = 105,80 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T(\text{KOH}) = 396,78 \text{ кДж} / (4200 \text{ Дж/кг}\cdot^\circ\text{C} \times 1 \text{ кг}) = 94,47 \text{ }^\circ\text{C}$$

При этом конечные температуры будут равны 130,80 °С и 119,47 °С для гидроксидов натрия и калия соответственно. Полученные значения выше, чем температура кипения воды (даже с учетом повышения температуры кипения при растворении веществ), т.е. в приведенных случаях произойдет вскипание получающихся растворов гидроксидов (чего никак нельзя допускать как с точки зрения техники безопасности, так и для получения нужных количеств растворов заданной концентрации). Таким образом, сильная экзотермичность растворения щелочей в воде не позволяет приготовить 40%-ные растворы этих веществ единовременным смешением компонентов без охлаждения.

Разбалловка:

- 1. Соотношения между теплотами разрушения кристаллической решетки и гидратации ионов – 2 балла (по 1 балла за соотношение для солей/гидроксидов).*
- 2. Причины большей величины теплоты растворения для солей и гидроксида калия – 3 балла (по 1,5 балла за объяснение для солей и гидроксидов).*
- 3. Расчет изменения температур при растворении солей – 8 баллов (по 2 балла за расчет для каждой соли).*
- 4. Ответ на последний вопрос – 7 баллов (по 3,5 балла за объяснение для каждого из гидроксидов, если ответ не подтвержден расчетами – по 1 баллу на соединение).*

ИТОГО:

20 баллов