

**LXXIV МОСКОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ**  
**ПО ХИМИИ 2017–2018 уч. г.**  
**ОЧНЫЙ ЭТАП**  
**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР**  
**9 класс**

*В зачёт идут только пять задач из шести. Задача с минимальным числом баллов при подсчёте суммы баллов не учитывается.*

### Задача 1

В XX веке неким инженером была разработана парогазотурбинная установка, которую позже использовали в качестве двигателя для подводных лодок. Принцип действия её основывался на том, что водные 80-85% растворы вещества X («оксилин», как его шифровали в секретных документах) неустойчивы: вещество X, содержащее 94,12% кислорода по массе, разлагается с выделением большого количества теплоты (54 кДж/моль), поглощая которую вода испаряется, а под давлением пара начинали двигаться лопасти гребного винта. В модифицированных двигателях продуктами разложения вещества X окисляли так называемое «топливо С» - смесь метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  (57% по массе), гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4$  (30% по массе) и воды (13% по массе), тепловые эффекты окисления метанола и гидразина равны 639 кДж/моль и 535 кДж/моль, соответственно.

- 1) Что такое «оксилин»?
- 2) Какие катализаторы могли использоваться для разложения вещества X? Назовите не менее двух.
- 3) Какая масса «топлива С» может полностью окислиться десятью килограммами 80% раствора вещества X? Сколько при этом выделится теплоты? Какая масса нагретой до  $100^\circ\text{C}$  воды может испариться при поглощении этой теплоты? Считайте, что на испарении воды тратится 60% от всей выделившейся теплоты, теплота парообразования воды равна 40 кДж/моль.

### Решение:

1) Такие двигатели, работающие на «оксилине», были разработаны в 40-х годах XX века немецким инженером Гельмутом Вальтером. Если массовая доля кислорода в веществе X имеет такое большое численное значение, следовательно, кислород соединен с атомами гораздо более легкого элемента (элементов). Учитывая, что вещество X неустойчиво, можем предположить, что это – пероксид водорода. Проверяем:

$$\omega(\text{O}) = \frac{2A_r(\text{O})}{M_r(\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 16}{34} \cdot 100\% \approx 94,12\%$$

Таким образом, «оксилин» - концентрированный раствор пероксида водорода в воде.

*За нахождение пероксида водорода – 4 балла*

2) Для разложения пероксида водорода можно использовать перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  и оксид марганца (IV)  $\text{MnO}_2$ . Так же в реальных двигателях использовали перманганат натрия  $\text{NaMnO}_4$  и перманганат кальция  $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ .

*За каждый катализатор по 1 балле (максимум 2 балла)*

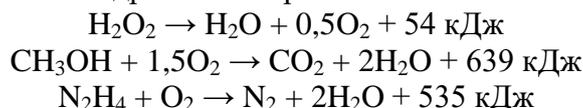
3) При разложении пероксида водорода выделяется кислород и теплота:



В модифицированном двигателе кислород не выбрасывается за борт подводной лодки, а тратится на окисление «топлива С», что дает возможность получать больше теплоты, требуемой для испарения воды, а это в свою очередь позволяет увеличить скорость подводной лодки.

**Примечание 1.** У таких подводных лодок, скорость достигала 25-28 узлов, а у лучших лодок предыдущего поколения не больше 8 узлов (1 узел = 1,852 км/ч).

4) Для расчетов удобнее записать термохимические уравнения реакций разложения пероксида водорода и окисления метанола и гидразина в пересчете на 1 моль вещества:



Найдем массу и количество вещества пероксида водорода:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}_2) &= m^{\text{р-р}}(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot \omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 10000 \text{ г} \cdot 0,8 = 8000 \text{ г} \\ n(\text{H}_2\text{O}_2) &= m(\text{H}_2\text{O}_2) : M(\text{H}_2\text{O}_2) = 8000 \text{ г} : 34 \text{ г/моль} \approx 235,3 \text{ моль} \end{aligned}$$

Кислорода при этом выделяется:

$$n(\text{O}_2) = 0,5 \cdot n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \cdot 235,3 \text{ моль} = 117,65 \text{ моль}$$

**За расчет массы пероксида водорода и количества вещества по 1 баллу (всего 2 балла)**

Количество теплоты  $Q_1$ , которое выделится при разложении перекиси водорода равно:

$$Q_1 = 54 \text{ кДж/моль} \cdot 235,3 \text{ моль} = 12706,2 \text{ кДж} \approx 1,27 \cdot 10^7 \text{ Дж}$$

**За расчет количества теплоты, выделившейся при разложении пероксида водорода – 2 балла**

Теперь рассчитаем, сколько кислорода понадобится для окисления метанола и гидразина, если взять 100 г «топлива С». Массы и количества веществ метанола и гидразина равны:

$$\begin{aligned} m(\text{CH}_3\text{OH}) &= m_{\text{топлива С}} \cdot \omega(\text{CH}_3\text{OH}) = 100 \text{ г} \cdot 0,57 = 57 \text{ г} \\ m(\text{N}_2\text{H}_4) &= m_{\text{топлива С}} \cdot \omega(\text{N}_2\text{H}_4) = 100 \text{ г} \cdot 0,3 = 30 \text{ г} \\ n(\text{CH}_3\text{OH}) &= m(\text{CH}_3\text{OH}) : M(\text{CH}_3\text{OH}) = 57 \text{ г} : 32 \text{ г/моль} \approx 1,78 \text{ моль} \\ n(\text{N}_2\text{H}_4) &= m(\text{N}_2\text{H}_4) : M(\text{N}_2\text{H}_4) = 30 \text{ г} : 32 \text{ г/моль} \approx 0,94 \text{ моль} \end{aligned}$$

На окисление 1,78 моль метанола и 0,94 моль гидразина требуется кислорода:

$$n(\text{O}_2) = 1,78 \text{ моль} \cdot 1,5 + 0,94 \text{ моль} \cdot 1 = 3,61 \text{ моль}$$

Теплоты  $Q_2$  при этом выделится:

$$Q_2 = 1,78 \text{ моль} \cdot 639 \text{ кДж/моль} + 0,94 \text{ моль} \cdot 535 \text{ кДж/моль} \approx 1640,3 \text{ кДж} \approx 1,64 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

Найдем какую массу «топлива С» способен окислить 117,65 моль кислорода, выделившегося при разложении перекиси водорода. Для этого составим пропорцию:

$$100 \text{ г «топлива С»} - 3,61 \text{ моль } \text{O}_2$$

$$Y \text{ г «топлива С»} - 117,65 \text{ моль } \text{O}_2$$

$$\text{Отсюда } Y = 3259 \text{ г.}$$

**За нахождение массы «топлива С» – 4 балла**

Теплота  $Q_3$ , которая выделится при окислении такой массы «топлива С», равна:

$$Q_3 = \frac{3259 \text{ г}}{100 \text{ г}} \cdot Q_2 = 32,59 \cdot 1,64 \cdot 10^6 \text{ Дж} \approx 5,35 \cdot 10^7 \text{ Дж}$$

Таким образом, всего при разложении пероксида водорода и окислении «топлива С» теплоты выделяется:

$$Q_1 + Q_3 = 1,27 \cdot 10^7 \text{ Дж} + 5,35 \cdot 10^7 \text{ Дж} = 6,55 \cdot 10^7 \text{ Дж}$$

**За нахождение всей выделившейся теплоты – 2 балла**

Всего на испарение воды тратиться 60% от этой теплоты:

$$Q_{\text{исп}} = (Q_1 + Q_3) \cdot 0,6 = 6,55 \cdot 10^7 \text{ Дж} \cdot 0,6 \approx 3,93 \cdot 10^7 \text{ Дж}$$

**За нахождение теплоты, затраченной на испарение воды – 2 балла**

Количество испарившейся воды  $n_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O})$  равно:

$$n_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{Q_{\text{исп}}}{40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}} = \frac{3,93 \cdot 10^7 \text{ Дж}}{4 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}} = 982,5 \text{ моль}$$

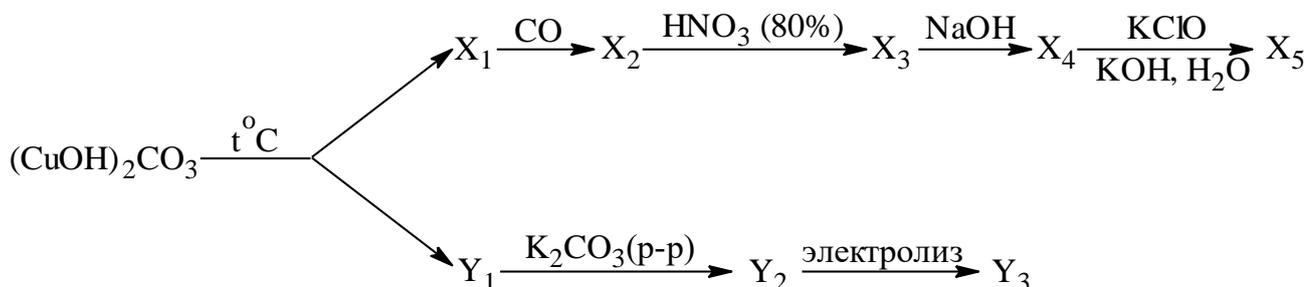
Масса испарившейся воды  $m_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O})$  равна:

$$m_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 982,5 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 17658 \text{ г} \approx 17,7 \text{ кг}$$

**За нахождение массы испарившейся воды – 2 балла**

## Задача 2

Ниже представлена схема цепочка превращений, которая позволяет получить достаточно интересные соединения  $X_5$  и  $Y_3$ :



Дополнительно известно:

Вещества  $X_1 - X_5$  содержат медь, а  $Y_1 - Y_3$  – углерод;

$X_5$  представляет собой комплексную соль, в которой массовая доля меди составляет 37,43% ( $A_r(\text{Cu}) = 64$  а.е.м.);

Для проведения превращения  $Y_2 \rightarrow Y_3$  проводят электролиз концентрированного раствора соли  $Y_2$  на холоду. Состав соли  $Y_3$  – 39,4% К, 12,1% - С, остальное – кислород. Вещество  $Y_3$  обладает сильнейшей окислительной способностью.

- 1) Определите соединения  $X_1 - X_5$ ,  $Y_1 - Y_3$ .
- 2) Напишите все уравнения реакций.
- 3) Какова степень окисления меди в  $X_5$  и кислорода в  $Y_3$ ?

## Решение:

- 1)  $X_1 - \text{CuO}$ ;  $X_2 - \text{Cu}$ ;  $X_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;  $X_4 - \text{Cu}(\text{OH})_2$ ;  $Y_1 - \text{CO}_2$ ;  $Y_2 - \text{KHCO}_3$   
(за определение веществ  $X_1 - X_4$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$  по 1 баллу, итого – 6 баллов)

Определение  $X_5$ 

Для меди характерно КЧ = 4, в качестве лигандов скорее всего выступают гидроксид-ионы (реакция идёт в присутствии KOH), тогда получаем общую формулу в-ва  $X_5 - \text{K}_x[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ , тогда для нахождения  $x$  можно составить уравнение:

$$0,3743 = \frac{64}{64 + 39x + 4 \times 17} \Rightarrow x = 1, \text{ тогда } X_5 - \text{K}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$$

(за вывод/проверку  $X_5$  – 1 балл  
за формулу  $X_5$  – 1 балл)

Определение  $Y_3$ 

$$\omega(\text{O}/Y_3) = 100 - 39,4 - 12,1 = 48,5\%$$

Для соли состава  $\text{K}_x\text{C}_y\text{O}_z$  имеем:

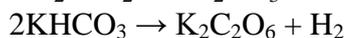
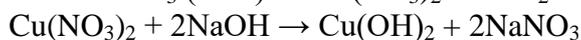
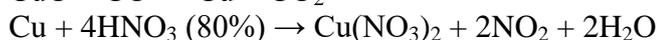
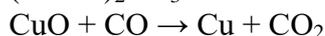
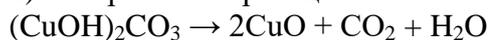
$$x : y : z = \frac{39,4}{39} : \frac{12,1}{12} : \frac{48,5}{16} = 1 : 1 : 3$$

Тогда простейшая формула  $Y_3 - \text{KCO}_3$ , но в этом соединении степень окисления углерода равна +5, что крайне нехарактерно.  $Y_3$  получают в условиях электролиза гидрокарбоната калия, следовательно  $Y_3 - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$  или  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{O}_2)^-$  – пероксокарбонат калия.

(простейшая формула  $Y_3$  – 1 балл  
истинная формула  $Y_3$  – 2 балла)

всего за определение  $Y_3$  и  $X_5$  – 5 баллов)

2) Уравнения реакций:



(за каждое уравнение – 1 балл, всего – 7 баллов  
если неверно расставлены коэффициенты – 0,5 балла)

3)  $\text{K}[\text{Cu}^{+3}(\text{OH})_4]$ ;  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4^{-2}(\text{O}_2)^-$

(за каждое вещество – 1 балл, всего – 2 балла)

**Итого – 20 баллов**

### Задача 3

К противоположным плечам рычага подвешены на одинаковом расстоянии от оси вращения кадмиевая и алюминиевые пластинки. Одновременно кадмиевую пластинку опускают в избыток 10% раствора нитрата серебра (плотность 1,09 г/мл), а алюминиевую в избыток 10% раствора соляной кислоты (плотность 1,05 г/мл). В первый момент времени (когда пластины уже опущены в растворы) рычаг находится в равновесии. Пластинки выдерживали в растворах, пока их массы не стали равны, причем все время пластинки были полностью погружены в растворы. Известно, что за единицу времени алюминия реагирует в три раза больше (по количеству вещества), чем кадмия. Исходная масса кадмиевой пластинки равна 50 г. Определите её массу после протекания реакции и массу осевшего серебра. Напишите уравнения протекающих реакций. Плотность кадмия равна 8,65 г/см<sup>3</sup>, плотность алюминия равна 2,70 г/см<sup>3</sup>.

### Решение:

1) Найдем исходную массу алюминиевой пластинки. Для этого запишем выражение для сил, действующих на пластинки. На каждую пластинку действует сила тяжести и сила Архимеда со стороны раствора. Из условий, что плечи рычага равны и рычаг при погружении в первый момент времени находится в равновесии, делаем вывод, что равнодействующие сил, действующих на пластинки, равны между собой. Запишем уравнение связи между этими силами:

$$m_{\text{Cd}} \cdot g - \rho_{\text{AgNO}_3}^{\text{p-p}} \cdot V_{\text{Cd}} \cdot g = m_{\text{Al}} \cdot g - \rho_{\text{HCl}}^{\text{p-p}} \cdot V_{\text{Al}} \cdot g$$

**За запись условия равновесия рычага – 2 балла.**

Упрощаем:

$$m_{\text{Cd}} - \rho_{\text{AgNO}_3}^{\text{p-p}} \cdot V_{\text{Cd}} = m_{\text{Al}} - \rho_{\text{HCl}}^{\text{p-p}} \cdot V_{\text{Al}}$$

Выразим объёмы алюминиевой и кадмиевой пластинок через их массу и плотности металлов:

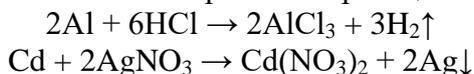
$$m_{\text{Cd}} - \rho_{\text{AgNO}_3}^{\text{p-p}} \cdot \frac{m_{\text{Cd}}}{\rho_{\text{Cd}}} = m_{\text{Al}} - \rho_{\text{HCl}}^{\text{p-p}} \cdot \frac{m_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Al}}}$$

Выразим и найдем массу алюминиевой пластинки:

$$m_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Cd}} - \rho_{\text{AgNO}_3}^{\text{p-p}} \cdot \frac{m_{\text{Cd}}}{\rho_{\text{Cd}}}}{1 - \frac{\rho_{\text{HCl}}^{\text{p-p}}}{\rho_{\text{Al}}}}$$
$$m_{\text{Al}} = \frac{50 - 1,09 \cdot \frac{50}{8,65}}{1 - \frac{1,05}{2,70}} = 71,5 \text{ (г)}$$

**За запись нахождения начальной массы алюминия – 2 балла  
(если формула написана правильно, но приведен неверный расчет – 1 балл).**

2) Найдем, сколько кадмия растворилось и сколько на кадмиевую пластинку осело серебра. Для этого составим пропорцию. Из условия ясно, что если растворяется 1 моль кадмия, то за это же время растворится 3 моль алюминия. Так как протекают реакции:



**За каждое уравнение реакции по 2 балла (вместе 4 балла),  
если неправильно стоят коэффициенты, то по 1 баллу (вместе 2 балла)**

то можно сделать вывод, что масса алюминиевой пластинки уменьшается, а масса кадмиевой пластинки увеличивается за счет осаждающегося серебра. Если количество вещества растворившегося кадмия равно 1 моль, то количество осевшего серебра равно 2 моль, и изменение массы кадмиевой пластинки равно:

$$\Delta m_{\text{кадмиевой пластинки}} = 2 \text{ моль} \cdot 108 \frac{\text{г}}{\text{моль}} - 1 \text{ моль} \cdot 112 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 104 \text{ г}$$

**За нахождение изменения массы кадмиевой пластинки  
(при растворении 1 моль кадмия) – 1 балл**

При этом количество вещества растворившегося алюминия равно 3 моль и изменение массы алюминия равно:

$$\Delta m_{\text{Al}} = -3 \text{ моль} \cdot 27 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = -81 \text{ г}$$

(знак «минус» возникает из-за уменьшения массы пластинки).

**За нахождение изменения массы алюминиевой пластинки  
(при растворении 3 моль алюминия) – 1 балл**

В итоге имеем следующее: если начальная масса алюминия больше начальной массы кадмия (как в нашем случае), и после реакции массы пластинок становятся равными, то начальная разница масс пластинок «компенсируется» за счет увеличения массы кадмиевой пластинки и уменьшения массы алюминиевой пластинки. Можем составить пропорцию по количеству реагирующего кадмия:

1 моль реагирующего Cd – разница масс пластинок (104 + 81) г

X моль реагирующего Cd – разница масс пластинок (71,5 - 50) г

**За составление пропорции – 4 балла**

Отсюда:

$$X = n_{\text{Cd}}^{\text{реак}} = \frac{21,5 \text{ г} \cdot 1 \text{ моль}}{185 \text{ г}} \approx 0,116 \text{ моль}$$

**За нахождение количества вещества реагирующего кадмия – 2 балла**

Следовательно:

$$m_{\text{Cd}}^{\text{реак}} = 0,116 \text{ моль} \cdot 112 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \approx 13 \text{ г}$$
$$m_{\text{Ag}}^{\text{осад}} = 2 \cdot 0,116 \text{ моль} \cdot 108 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \approx 25 \text{ г}$$

**За нахождение массы реагирующего кадмия  
и осажденного серебра по 1 баллу (вместе 2 балла)**

Масса изначально кадмиевой пластинки после реакции равна:

$$m_2 = 50 \text{ г} + 25 \text{ г} - 13 \text{ г} = 62 \text{ г}$$

**За нахождение массы изначально кадмиевой  
пластинки после протекания реакции - 2 балла**

**Итого – 20 баллов**

**Примечание 1.** Возможны и другие варианты решения.

**Примечание 2.** При неправильном нахождении начальной массы алюминия составление пропорции и последующие расчеты оценивать таким образом, чтобы максимальное количество баллов за эти расчеты было равно половине от указанных в инструкции.

#### Задача 4

Бесцветную смесь газов **А**, **Б** и **В** нагрели, в результате реакции (реакция 1) образовалась газовая смесь, в состав которой входят газы **Б**, **В** и **Г**. Относительная плотность начальной газовой смеси по гелию равна 9,4. Плотность конечной газовой смеси равна 1,6786 г/л (н.у.). Если одинаковые объёмы начальной и конечной смесей газов пропустить через избыток баритовой воды (в обоих случаях поглощается только один газ), то во втором случае образуется в два раза больше осадка (реакция 2). Известно, что:

- в конечной газовой смеси горящая лучина гаснет
- газы **А** и **Г** получаются при разложении солей, не содержащих металлов (реакция 3 и реакция 4)
- молекулярная масса газа **В** больше молекулярной массы газа **Б**

Определите вещества **А-Г** (обоснуйте свой ответ), напишите уравнения упомянутых реакций. Определите состав (в объёмных процентах) конечной газовой смеси.

#### Решение:

1) Учтем несколько соображений для расшифровки веществ:

- 1) Если в конечной смеси не остается газа **А**, то он реагирует с газом **Б** или **В**, в результате образуется газ **Г**.
- 2) Если в газах **Б**, **В** и **Г** гаснет горящая лучина, следовательно, они не поддерживают горение. Если начальную смесь необходимо нагреть, чтобы прошла реакция, то газ **А** является газом-окислителем, например, это могут быть  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $N_2O$ . Другие газы-окислители ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $NO_2$ ) не подходят, так как они имеют окраску.

*За вывод о том, какие газы могут быть окислителями – 1 балл*

- 3) Если при пропускании через баритовую воду образуется осадок, то скорее всего газовые смеси содержат или углекислый газ  $CO_2$ , или сернистый газ  $SO_2$  (оба газа они содержать не могут, т.к. по условию поглощается только один газ). Этими газами могут быть или **Б**, или **В**. Причем, если при пропускании второй газовой смеси, образуется в два раза больше осадка, то это значит, что газ, вступающий в реакцию с гидроксидом бария, образуется в ходе реакции.

*За обоснованный вывод о том, что газами **Б** и **В** могут быть  $CO_2$  и  $SO_2$  – 1 балл*

*За вывод, что в ходе реакции 1 образуется **Б** или **В** – 1 балл*

Проанализируем значения средних молярных масс двух газовых смесей:

$$M(\text{смесь1}) = d_{He}(\text{смесь1}) \cdot M(He) = 9,4 \cdot 4 \text{ г/моль} = 37,6 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{смесь2}) = \rho(\text{смесь2}) \cdot V_m = 1,6786 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 37,6 \text{ г/моль}$$

*За расчет молярных масс газовых смесей – по 1 баллу (всего 2 балла)*

Если молярные массы начальной и конечной газовых смесей равны, то это означает следующее:

а) среди газов **А-Г** есть две пары газов, молярные массы которых в паре равны между собой

*За вывод о том, что есть пары газов с равными молярными масса – 2 балла*

б) протекающая реакция окисления является реакцией, в которой происходит обмен атомами между молекулами газов, а не реакция соединения, т.к. при этом будет меняться молярная масса смеси. Это исключает кислород и озон из рассмотрения на роль газа-окислителя. Таким образом, газом-окислителем (газом **А**) является  $N_2O$ , который можно получить при разложении нитрата аммония.

*За обоснованный вывод о том, что газом-окислителем является  $N_2O$  – 2 балла*

- 4) Газом с такой же молярной массой как у  $N_2O$  (44 г/моль) является углекислый газ  $CO_2$ , который может получаться при окислении угарного газа  $CO$  оксидом азота (I)  $N_2O$ . При этом образующийся газ  $Г$  является азотом  $N_2$ , а его можно получать при разложении нитрита аммония. При этом условии, что молярные массы газов во второй паре должны быть одинаковы выполняется (молярная масса угарного газа и азота равны 28 г/моль). Веществом  $В$  является углекислый газ, т.к. у него больше молекулярная масса, газом  $Б$  – угарный газ  $CO$ .

*За идентификацию газов Б, В, Г – по 1 баллу (всего 3 балла)*

Таким образом, имеет следующее:

Газы:

$A - N_2O$ ,  $Б - CO$ ,  $В - CO_2$ ,  $Г - N_2$

Реакции:

- 1)  $N_2O + CO \rightarrow N_2 + CO_2$
- 2)  $CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + H_2O$
- 3)  $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$
- 4)  $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$

Все реакции, кроме второй, протекают при повышенной температуре.

*За каждую реакцию по 1 баллу (всего 4 балла),  
если реакции не уравнены, то 0,5 балла*

II) Расчет состава начальной и конечной смесей газов:

- 5) Так как в смеси не осталось газа окислителя ( $N_2O$ ), то его взято в недостатке. При этом если осадка образуется в два раза больше в случае пропускания конечной смеси через баритовую воду, то это означает, что оксида азота и углекислого газа в начальной смеси одинаковое количество (см. уравнение реакции 1). Запишем выражение, для средней молярной массы начальной смеси, обозначив за «X» объёмные доли оксида азота и углекислого газа:

$$44 \cdot X + 44 \cdot X + 28 \cdot (1-2X) = 37,6$$

Решая, находим, что  $X = 0,3$ . Следовательно, объёмная доля угарного в начальной смеси равна 0,4.

*За расчет состава начальной смеси – 2 балла*

- 6) Пусть количество вещества начальной смеси равно 1 моль. Тогда начальные количества веществ оксида азота (I), углекислого газа и угарного газа равны 0,3 моль, 0,3 моль и 0,4 моль, соответственно. Тогда после протекания реакции в смеси останутся 0,6 моль углекислого газа, 0,1 моль угарного газа и 0,3 моль азота. Объёмные доли газов имеют те же численные значения.

Ответ:  $\varphi(CO_2) = 0,6$ ;  $\varphi(CO) = 0,1$ ;  $\varphi(N_2) = 0,3$ .

*За расчет состава конечной смеси – 2 балла*

*Итого – 20 баллов*

## Задача 5

В феврале 2018 года всё внимание общественности направлено на XXIII Олимпийские Игры в Пхёнчхане, Южная Корея.

И даже сегодня, 18 февраля, наши спортсмены будут бороться за награды в таких видах спорта, как биатлон, гигантский слалом, лыжных гонках, фристайлинге и конькобежном спорте.

Всего изготовлено 259 медалей, которые



разыграют в 15 дисциплинах. Дизайнеры не стали экспериментировать с формой медалей - они привычно круглые. В дизайне медалей, как это принято в последнее время, использованы элементы местной культуры. На лицевой стороне награды диагональные линии, символизирующие в динамике историю Олимпиад, а также стремление к победе. Главная их изюминка в том, что все надписи нанесены на хангыле - национальном корейском алфавите. Как отмечают организаторы, это символизирует труд спортсменов ради достижения цели.

Вес золотой медали равен 586 г, серебряной – 580, а бронзовой – 493 г.

Если серебряная медаль полностью состоит из серебра, то золотая и бронзовая представляют собой сплав нескольких металлов. Вам предстоит определить состав последних двух на основании проведённого химического анализа.

#### Анализ бронзовой медали

Для проведения анализа 10,00 г бронзовой медали аккуратно растворили в избытке концентрированного раствора азотной кислоты, при этом наблюдалось выделение бурого газа, а кусочек медали растворился полностью. К образовавшемуся раствору добавили большой избыток гидроксида натрия, при этом выпал осадок голубого цвета. Осадок отфильтровали и прокалили, при этом получили 11,25 г чёрного остатка, в котором массовая доля кислорода составляет 20%. К фильтрату добавили избыток сульфида натрия, при этом выпал осадок белого цвета. Осадок отфильтровали и подвергли обжигу на воздухе, при этом образовалось 1,26 г остатка, в котором массовая доля кислорода составляет 19,75%.

#### Анализ золотой медали

Для проведения анализа 10,00 г золотой медали аккуратно растворили в избытке концентрированного раствора азотной кислоты, при этом наблюдалось выделение бурого газа, а кусочек медали растворился неполностью. К образовавшемуся раствору добавили избыток хлорида натрия, при этом выпало 13,15 г белого творожистого осадка. Не растворившийся в концентрированной азотной кислоте остаток представлял собой простое вещество, растворимое в царской водке.

- 1) Определите состав золотой и бронзовой медалей (массовые доли металлов в сплаве). Приведите все необходимые расчёты.
- 2) Напишите все упомянутые в тексте уравнения химических реакций, включая уравнение растворения простого вещества в царской водке.
- 3) Напишите уравнение реакции растворения простого вещества в царской водке. Как ещё можно перевести это вещество в растворимое соединение?

#### **Решение:**

- 1) Определение состава бронзовой медали:

Определим для начала формулы оксидов:

Для оксида состава  $A_2O_n$  имеем:

$$0,2 = \frac{16n}{2A + 16n} \Rightarrow A = 32n$$

При  $n = 2$ ,  $A = 64$  г/моль, что соответствует меди

Для другого оксида состава  $B_2O_m$  имеем:

$$0,1975 = \frac{16m}{2B + 16m} \Rightarrow B = 32,5m$$

При  $m = 2$ ,  $B = 65$  г/моль, что соответствует цинку

Следовательно, бронзовая медаль представляет собой сплав меди и цинка.

Определим состав сплава:

Чёрный остаток, образовавшийся после прокаливания голубого осадка – это оксид меди (II), тогда

$$\nu(\text{Cu/сплав}) = \nu(\text{CuO}) = \frac{11,25}{80} = 0,14 \text{ моль}$$

$$M(\text{Cu}) = 0,14 \text{ моль} \times 64 \text{ г/моль} = 8,96 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Cu/сплав}) = 89,6\%, \text{ тогда } \omega(\text{Zn/сплав}) = 10,4\%$$

(Более точные данные -  $\omega(\text{Cu}) = 90\%$ ,  $\omega(\text{Zn}) = 10\%$ )

Определение состава золотой медали:

Не растворившийся остаток золотой медали – это золото.

Белый творожистый осадок – это хлорид серебра.

Следовательно, в состав золотой медали входят золото и серебро.

Определим состав золотой медали:

$$m(\text{Ag}) = \nu(\text{Ag}) \times M(\text{Ag}) = \nu(\text{AgCl}) \times M(\text{Ag}) = \frac{13,15 \times 108}{143,5} = 9,9 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Ag}) = 99\%, \text{ тогда } \omega(\text{Au}) = 1\%$$

(В золотой медали массой 586 г содержится всего 6 г золота!!!)

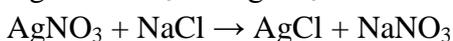
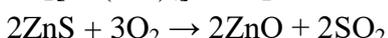
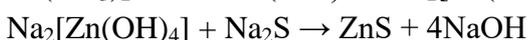
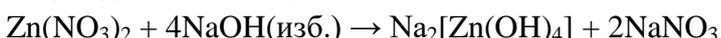
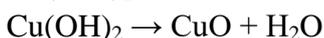
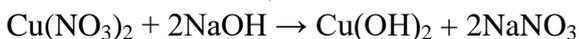
(определение Zn и Cu по 1 баллу (без расчёта 0 баллов), всего 2 балла

определение состава бронзовой медали – 2 балла

определение Ag и Au по 0,5 баллов, всего 1 балл

определение состава золотой медали – 2 балла)

2) Уравнения реакций:



(за каждое уравнение по 1 баллу, итого – 9 баллов,

за уравнение без правильно расставленных коэффициентов – 0,5 баллов)

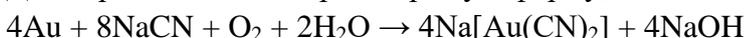
3) Уравнение реакции растворения золота:



(за уравнение растворения (засчитывать варианты с  $\text{AuCl}_3$  и  $\text{NO}_2$ ) – 2 балла,

за уравнение без правильно расставленных коэффициентов – 1 балл)

Для перевода золота в растворимую форму, можно использовать цианидный способ:



Или использовать селеновую кислоту:



(засчитывать уравнения с образованием как  $\text{SeO}_2$ , так и  $\text{H}[\text{Au}(\text{SeO}_4)_2]$ )

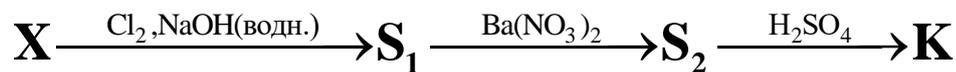
(за любую реакцию растворения – 2 балла)

за уравнение без правильно расставленных коэффициентов – 1 балл)

**Итого – 20 баллов**

### Задача 6

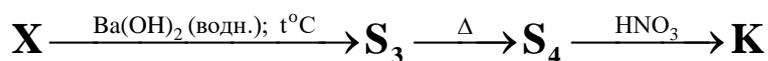
Простое вещество **X** впервые было выделено и получено в начале XIX века. Интересной особенностью **X** является возможность образовывать многоосновную кислоту **K**. Ниже представлена схема синтеза кислоты **K** из **X**:



**S**<sub>1</sub> представляет собой кислую соль, в которой содержание натрия и водорода составляет 23,47% и 0,68% соответственно. Превращения **S**<sub>1</sub> → **S**<sub>2</sub> → **K** представляют собой простейшие реакции обмена.

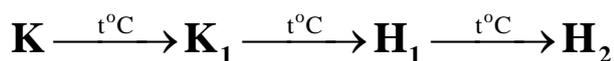
1) Определите вещества **X**, **S**<sub>1</sub>, **S**<sub>2</sub>, **K**. Ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнения реакций.

Другой способ получения **K** заключается в следующем – простое вещество **X** обрабатывают горячим раствором гидроксида бария, образовавшуюся соль **S**<sub>3</sub> выделяют и прокаливают, при этом образуются соль **S**<sub>4</sub>, **X** и простое газообразное вещество **Y**, поддерживающее горение. Соль **S**<sub>4</sub>, представляющую собой среднюю соль кислоты **K**, обрабатывают концентрированной азотной кислотой, а затем из образовавшегося раствора выделяют белые кристаллы кислоты **K**:



2) Определите вещества **S**<sub>3</sub>, **S**<sub>4</sub> и **Y**. Напишите уравнения реакций.

Дегидратация кислоты **K** при пониженном давлении ведёт к отщеплению 2 молекул воды и образованию одноосновной кислоты **K**<sub>1</sub>. Попытки дальнейшей дегидратации не позволяют получить оксид **H**; при нагревании начинается выделение **Y** с образованием двойного оксида **H**<sub>1</sub>, (ω(O) = 27,43%) и в конечном итоге – оксида **H**<sub>2</sub> (ω(O) = 23,95%):



3) Определите вещества **K**<sub>1</sub>, **H**<sub>1</sub>, **H**<sub>2</sub>. Ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнения реакций. Какой оксид **H** хотели получить разложением кислоты **K**?

### Решение:

Определение элемента **X** через **S**<sub>1</sub>:

Согласно условию задачи в состав **S**<sub>1</sub> входят натрий, водород, **X** и кислород, тогда **S**<sub>1</sub> будет иметь общую формулу Na<sub>k</sub>H<sub>l</sub>X<sub>m</sub>O<sub>n</sub>. Найдём k : l.

$$k : l = \frac{23,47}{23} : 0,68 = 3 : 2, \text{ тогда } \mathbf{S}_1 \text{ будет иметь формулу } \text{Na}_3\text{H}_2\text{X}_m\text{O}_n.$$

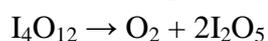
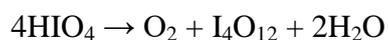
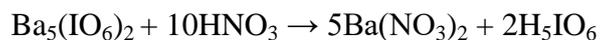
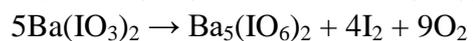
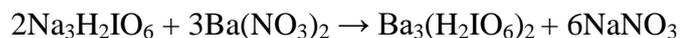
Рассмотрим вариант с m = 1, так как в большинстве солей, обычно, число атомов центрального неметалла равняется единице. Тогда, для **S**<sub>1</sub> состава Na<sub>3</sub>H<sub>2</sub>XO<sub>n</sub> имеем:

$$0,2347 = \frac{23 \times 3}{23 \times 3 + 2 + X + 16n} \Rightarrow X = 223 - 16n$$

При n = 6, X = 127 г/моль, что соответствует йоду, следовательно, **S**<sub>1</sub> – это Na<sub>3</sub>H<sub>2</sub>IO<sub>6</sub>

<b>X</b>	I <sub>2</sub>	<b>K</b>	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>
<b>Y</b>	O <sub>2</sub>	<b>K<sub>1</sub></b>	HIO <sub>4</sub>
<b>S<sub>1</sub></b>	Na <sub>3</sub> H <sub>2</sub> IO <sub>6</sub>	<b>H</b>	I <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<b>S<sub>2</sub></b>	Ba <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	<b>H<sub>1</sub></b>	I <sub>4</sub> O <sub>12</sub> или I <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>S<sub>3</sub></b>	Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>H<sub>2</sub></b>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>S<sub>4</sub></b>	Ba <sub>5</sub> (IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>		

Уравнения реакций:



(за вывод/проверку йода (засчитывать и варианты с H<sub>1</sub> и H<sub>2</sub>) – 1 балл  
за формулу каждого зашифрованного вещества – 1 балл, всего – 10 баллов  
за каждое уравнение – 1 балл, всего – 9 баллов  
если неверно расставлены коэффициенты – 0,5 баллов)

**Итого – 20 баллов**