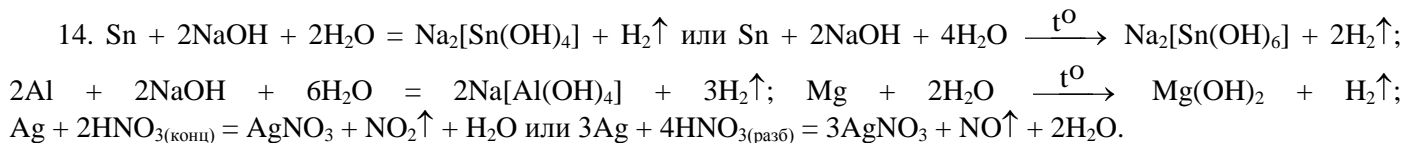


Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии
Решения заключительного этапа 2009-2010 уч. года и система оценивания
9 класс

Задание 1. (автор А.В. Задесенец).

13. Описанные в тексте свойства металлов и указания на положение некоторых из них в Периодической системе позволяют установить следующее соответствие: 1–Na; 2–K; 3–Cu; 4–Sn; 5–Al; 6–Mg; 7–Ag; 8–Au; 9–Pt; 10–Fe; 11–Cr; 12–Ti; 13–U; 14–Pb; 15–Hg.



15. Золото и платина растворяются в «царской водке» (смесь концентрированных HCl и HNO₃ в объемном соотношении 3:1). Au + HNO₃ + 4HCl = H[AuCl₄] + NO↑ + 2H₂O; 3Pt + 4HNO₃ + 18HCl = 3H₂[PtCl₆] + 4NO↑ + 8H₂O.

16. Латунями называются сплавы меди с цинком, иногда с добавками свинца, олова, железа, никеля и других элементов.

17. По определению, сталь – ковкий сплав железа с углеродом (от 0,022 до 2,14 %) и другими элементами. Сплавы с большим содержанием углерода называются чугунами. Процесс добавления в стали и сплавы других элементов называется легирование.

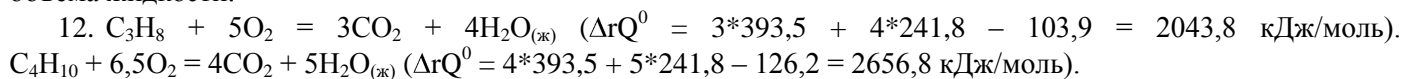
18. Жидкие сплавы – растворы металлов в ртути называют амальгамами.

Система оценивания:

1. Установление металлов	0,5 б. × 15 = 7,5 б. .
2. Уравнения реакций	1 б. × 4 = 4 б.
3. Название, качественный и количественный состав «царской водки»	0,5 б. × 3 = 1,5 б.
Уравнения реакций	1 б. × 2 = 2 б.
4. Указание на цинк	1 б.
5. Углерод, чугун, легирование	1 б. × 3 = 3 б.
6. Амальгамы	1 б.
Всего	20 б.

Задание 2. (автор В.А. Емельянов).

11. Масса смеси составит $3,5 \cdot 10^6 \cdot 0,584 = 2044000$ г или 2044 кг. Пропана в смеси $0,58 \cdot 2044 = 1185,5$ кг или $1185,5/44 = 26,94$ кмоль. Бутана в смеси $0,42 \cdot 2044 = 858,5$ кг или $858,5/58 = 14,80$ кмоль. Мольное отношение пропан/бутан составляет 1,82, общее количество молекул в цистерне газовева ($26,94 + 14,80$) $\cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,51 \cdot 10^{28}$, атомов $(26,94 \cdot 11 + 14,80 \cdot 14) \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,03 \cdot 10^{29}$ шт. Объем газовой смеси при н.у. равен $(26,94 + 14,80) \cdot 10^3 \cdot 22,4 = 935 \cdot 10^3$ л или 935 м^3 , что в $935/3,5 = 267$ раз больше объема жидкости.



13. При сгорании всей смеси, содержащейся в газовева, выделится $26,94 \cdot 10^3 \cdot 2043,8 + 14,80 \cdot 10^3 \cdot 2656,8 = (55060 + 39321) \cdot 10^3$ кДж = $94,4 \cdot 10^6$ кДж тепла.

14. Масса бензина (октана) $3,5 \cdot 10^6 \cdot 0,703 = 2460500$ г или 2460,5 кг. Его количество $2460,5/114 = 21,58$ кмоль, количество атомов $26 \cdot 21,58 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,38 \cdot 10^{29}$ шт. Теплота сгорания: $\text{C}_8\text{H}_{18} + 12,5\text{O}_2 = 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ($\Delta_r Q^0 = 8 \cdot 393,5 + 9 \cdot 241,8 - 249,9 = 5074,3$ кДж/моль). Количество тепла, которое выделится при сгорании всего бензина $21,58 \cdot 10^3 \cdot 5074,3 = 109,5 \cdot 10^6$ кДж. Получается, что приобретать пропан-бутановую смесь выгоднее в $94,4 \cdot 10^6 / 109,5 \cdot 10^6 = 1,44$ раза.

15. H₃C-CH₂-CH₃ (пропан), H₃C-CH₂-CH₂-CH₃ (н-бутан), CH(CH₃)₃ (изобутан), (CH₃)₃C-C(CH₃)₃ (2,2,3,3-тетраметилбутан).

Система оценивания:

1. Мольное отношение компонентов смеси	2 б.
Количество молекул и атомов в газовева	1 б. × 2 = 2 б.
Расчет объема смеси при н.у.	1 б.
2. Уравнения реакций и тепловые эффекты	1 б. × (2+2) = 4 б.
3. Расчет количества тепла при сгорании всей смеси	2 б.
4. Количество атомов в бензовове	1 б.
Уравнение реакции горения октана, теплота сгорания, общее кол-во тепла ..	1 б. × 3 = 3 б.

Отношение стоимости топлива.....	1 б.
5. Структурные формулы.....	1 б. × 4 = 4 б.
Всего	20 б.

Задание 3. (автор К.А. Коваленко).

Задача решается путём заполнения таблицы в ходе логических рассуждений. Логика примерно следующая (в скобках — соответствующие пункты условия задачи, жирным выделены характеристики, заносимые по итогам рассуждений в таблицу):

1. По условию, в **первом** стаканчике содержится соль **натрия** (I). Из (XI) следует, что во **втором** стаканчике находится **зелёный** раствор и из (XII), что его концентрация **0,001 М**. Какого цвета раствор в первом стаканчике? Он не может быть ни фиолетовым, ни голубым, так как эти растворы располагаются рядом (III), да и в растворе голубого цвета содержится соль меди (II). Тогда в **первом** стаканчике раствор **жёлто-коричневого** цвета, причем его объём **100 мл** (VI). Какой же анион в первом растворе жёлто-коричневого цвета объёмом 100 мл? Это не сульфат, потому что сульфат в одном стаканчике с хромом (IV). И не перманганат, потому что перманганат окрашивает раствор в фиолетовый цвет (XIII). И не **хлорид**, который располагается в **третьем** стаканчике (VIII). Следовательно, в **первом** стаканчике — **триодид**.

Из (IX) следует, что объём **второго** раствора **150 мл**. Какой же катион содержится во втором, зелёном, растворе объёмом 150 мл с концентрацией 0,001 М? Это не натрий - он в первом растворе (I). Не медь - она в растворе голубого цвета. Не калий — объём раствора, содержащего калий, 160 мл (VII). Значит во **втором** растворе соль хрома или более точно **сульфат хрома(III)** $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (IV).

Фиолетовый раствор не может быть третьим, поскольку в нём содержится перманганат, а не хлорид (XIII). Следовательно, **четвёртый** раствор **фиолетовый**, и содержит **перманганат** (XIII). Тогда в **третьем** стаканчике раствор **голубого** цвета, содержащий **медь** (II).

Соль **калия** объёмом **160 мл** (VII) тогда в **четвёртом** стаканчике, а в **третьем** — раствор объёмом **250 мл** с концентрацией **0,004 М** (X).

По условию (V) раствор с концентрацией 0,03 М находится либо в первом, либо в третьем стаканчике, но мы уже определили, что в третьем стаканчике раствор с концентрацией 0,004 М. Значит концентрация раствора в **первом** стаканчике **0,03 М**.

Итак, раствор с неизвестной концентрацией находится в **четвёртом** стаканчике!

Используя свои химические знания, можно было разгадать эту головоломку быстрее. В первую очередь, здесь помогли бы знания цветов растворов: NaI_3 — жёлто-коричневый, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ — зелёный, CuCl_2 — голубой (для меди известен также хлорид CuCl , однако он белого цвета и нерастворим в воде), KMnO_4 — фиолетовый (разбавленные растворы имеют красный или розовый цвет).

2. Дима к раствору перманганата калия прилил раствор триодида натрия:



Поскольку в результате реакции раствор стал бесцветным, значит, перманганат калия и триодид натрия содержались в стехиометрических количествах. Тогда $C(\text{KMnO}_4) = 0,03 \text{ М} \cdot 0,1 \text{ л} / 3 \cdot 16 / 0,16 \text{ л} = 0,1 \text{ М}$. То есть, раствор перманганата калия в четвёртом стаканчике самый концентрированный!

Расчёт можно уточнить по массе выпавшего в осадок диоксида марганца. Его количество $1,391 \text{ г} / 87 \text{ г/моль} = 0,016 \text{ моль}$. Ровно столько же перманганата калия содержалось в исходном растворе. Тогда его концентрация $C(\text{KMnO}_4) = 0,016 \text{ моль} / 0,16 \text{ л} = 0,1 \text{ М}$.

3. Зная молярные концентрации и формулы солей, вычислим их массовые концентрации: $\omega\% = 100 \cdot m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ра}}$, $m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра(л)}} \cdot 1000\rho$, $m_{\text{в-ва}} = v \cdot M$, $v = C \cdot V_{\text{р-ра(л)}}$, откуда $\omega = C \cdot M / 10\rho$. Для удобства ответы на п.п. 1-3 сведём в общую таблицу.

Стаканчик	1	2	3	4
Катион	Na^+	Cr^{3+}	Cu^{2+}	K^+
Анион	I_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	MnO_4^-
Цвет	Жёлто-коричневый	Зелёный	Голубой	Фиолетовый
Объём	100 мл	150 мл	250 мл	160 мл
Концентрация	0,03 М	0,001 М	0,004 М	0,1 М
Формула соли	NaI_3	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	CuCl_2	KMnO_4
M , г/моль	403,7	392,2	134,5	158,0

$\omega, \%$	1,211	0,039	0,054	1,58
--------------	-------	-------	-------	------

4. Если бы Дима смешивал желто-коричневый раствор с голубым, то он наблюдал бы образование осадка смеси I_2 (буро-черный) + CuI (белый). Последний может быть замечен, только если добавлять голубой раствор к желто-коричневому: $2CuCl_2 + 4NaI_3 \rightarrow 2CuI \downarrow + 5I_2 \downarrow + 4NaCl$.

При добавлении фиолетового раствора к зеленому будет наблюдаться переход от зеленого цвета к оранжевому: $6KMnO_4 + 5Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O \rightarrow 6MnSO_4 + 3K_2Cr_2O_7 + 2H_2Cr_2O_7 + 9H_2SO_4$. Если добавлять зеленый раствор к фиолетовому, то на фоне образующегося оранжевого раствора возможно образование бурого осадка: $2KMnO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow 2MnO_2 \downarrow + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4$.

Система оценивания:

1. Заполнение таблицы с верным отношением	0,5 б. \times 20 = 10 б. .
2. Уравнение реакции	1 б.
Определение концентрации $KMnO_4$	1 б.
3. Расчет массовых концентраций	1 б. \times 4 = 4 б.
4. Уравнения реакций (при любом порядке сливания)	1 б. \times 2 = 2 б.
Описание наблюдений	1 б. \times 2 = 2 б.
Всего	20 б.

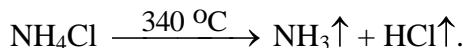
Задание 4. (авторы М.С. Панов, В.А. Емельянов).

1. Посчитаем состав вещества А (N – число атомов хлора, M – молярная масса катиона)

N \ M	1	2	3	4	5	6
M, г\моль	18.04 (NH_4^+)?	36.08 ?	54.12 (Mn^{+3})?	72.15 (Ge^{+4})?	90.19 ?	108.23 ?

По условию, **хлорид А** – белый порошок, поэтому коричневый $MnCl_3$ и жидкий $GeCl_4$ здесь не подходят. Остается лишь один вариант – NH_4Cl – хлорид аммония. Это и есть **хлорид А**.

2. При нагревании NH_4Cl разлагается с образованием смеси аммиака и хлороводорода:



3. При понижении температуры аммиак и хлороводород должны вновь взаимодействовать с образованием хлорида аммония: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$. На мокрой индикаторной бумаге, температура которой, очевидно, ниже $100\text{ }^\circ C$, хлорид аммония должен показать кислую реакцию за счет частичного гидролиза по катиону: $NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_3(\text{водн}) + H_3O^+ + Cl^-$. ЮХ удивился, потому что вместо красного увидел сине-зеленый цвет. По-видимому, аммиак, как заметно более легкий газ, имеет большую скорость диффузии и быстрее поднимается вверх. Если в первое время подносить бумажку недостаточно глубоко, то мы её окунем в газовую смесь с повышенным содержанием аммиака, что, собственно и проделал ЮХ. Водный раствор аммиака имеет заметно щелочную реакцию, что и привело к окрашиванию бумаги в соответствующий цвет: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$. Но потом, когда пробирка полностью заполняется продуктами разложения, мы видим уже вполне ожидаемый результат – на мокрой бумажке образуется раствор хлорида аммония со слабокислой реакцией.

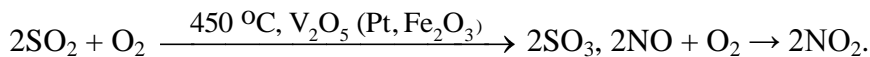
4. $NH_4Cl + H_2SO_4 = NH_4HSO_4 + HCl \uparrow$; в реакции с азотной кислотой уже при комнатной температуре идет окисление хлорид-иона: $3NH_4Cl + 4HNO_3 = 2H_2O + 3NH_4NO_3 + NOCl \uparrow + Cl_2 \uparrow$, а при нагревании – разложение нитрата аммония: $NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O \uparrow$ или суммарно: $3NH_4Cl + 4HNO_3 = 8H_2O + 3N_2O \uparrow + NOCl \uparrow + Cl_2 \uparrow$; $NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 \uparrow + H_2O$; $2NH_4Cl + Mg = MgCl_2 + 2NH_3 \uparrow + H_2 \uparrow$; $2NH_4Cl + ZnO = ZnCl_2 + 2NH_3 \uparrow + H_2O$; $2NH_4Cl + 4CuO = 3Cu + CuCl_2 + 4H_2O + N_2 \uparrow$; $2NH_4Cl + CaCO_3 = CaCl_2 + 2NH_3 \uparrow + H_2O + CO_2 \uparrow$; $NH_4Cl + NaNO_2 = NaCl + 2H_2O + N_2 \uparrow$.

Система оценивания:

1. Формула, расчет, название	1 б. \times 3 = 3 б.
2. Уравнение реакции, 2 названия продуктов	1 б. \times 3 = 3 б.
3. Уравнения реакций	1 б. \times 3 = 3 б.
Красный цвет, объяснение результатов 1 и 2	1 б. \times 3 = 3 б.
4. Уравнения реакций	1 б. \times 8 = 8 б.

Задание 5. (авторы Д.Г. Трофимов, В.А. Емельянов).

1. В задаче много выходов на элементы **X** и **Y**, но самый надежный – внимательно посмотреть на п.3. Если одно и то же вещество образуется при взаимодействии одного оксида с серной кислотой, а другого – с азотной, логично предположить, что **A** и **B** – оксиды **азота** и **серы**. Поскольку они могут еще реагировать с кислородом, это **NO** и **SO₂**, а вещества **B** и **Г** – **NO₂** и **SO₃**, плотность паров по водороду которых как раз 46/2 и 80/2. В принципе эти цифры можно было использовать, чтобы выйти вообще на элементы **X** и **Y**, но это потребовало бы куда более серьезных усилий. Уравнения реакций оксидов с кислородом:



В промышленности монооксид азота получают каталитическим окислением аммиака на платино-родиевом катализаторе: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{800\text{ }^\circ\text{C, Pt/Rh}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$. В лаборатории его можно получить действием избытка разбавленного раствора азотной кислоты на металлическую медь, либо взаимодействием подкисленного раствора нитрита с такими восстановителями, как иодид-ион или соли железа(II): $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$. Диоксид серы в промышленности получают сжиганием серы в кислороде, либо обжигом сульфидных минералов: $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$, а в лаборатории – взаимодействием разбавленных кислот с сульфитом натрия, либо концентрированной серной кислоты с той же медью: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Поскольку две молекулы каждого из оксидов реагируют с одной молекулой кислорода, требующийся объём кислорода не зависит от состава смеси. Для реакции с 1 л любой смеси оксидов **A** и **B** его потребуется $\frac{1}{2} = 0,5$ л. Теперь вычислим объёмный состав смеси **NO** и **SO₂**, в которой $\omega(\text{N}) = \omega(\text{S})$. $\omega(\text{N}_{\text{в смеси}}) = \frac{\varphi \cdot A_r(\text{N})}{\varphi \cdot M_r(\text{NO}) + (1-\varphi) \cdot M_r(\text{SO}_2)} = \omega(\text{S}_{\text{в смеси}}) = \frac{(1-\varphi) \cdot A_r(\text{S})}{\varphi \cdot M_r(\text{NO}) + (1-\varphi) \cdot M_r(\text{SO}_2)}$. Знаменатели дробей равны, приравняем числители: $14\varphi = 32 \cdot (1-\varphi)$, откуда $\varphi = \varphi(\text{NO}) = 0.696 = 69,6\%$, $\varphi(\text{SO}_2) = 1-\varphi = 30,4\%$.

3. Понятно, что осадок – сульфат бария. Его получается $4,67/233,4 = 0,02$ моль. При нагревании раствора происходит окислительно-восстановительное превращение, в ходе которого выделяется **NO** – оксид **A**. Заметим, что вещество **Б** можно получить восстановлением азотной кислоты и окислением **NO**, поэтому степень окисления азота в нём может быть равна +3, либо +4. Молярная масса **Б** в расчете на атом серы составит $2,54/0,02 = 127$. За вычетом предполагаемого сульфат-иона (96) остается 31, что соответствует остатку $(\text{NOH})^{2+}$, в котором степень окисления азота как раз +3. Таким образом, соединение **Б** – **NOHSO₄** - гидросульфат нитрозония, или нитрозилсерная кислота – промежуточный продукт нитрозного способа получения серной кислоты. Уравнения реакций ее образования: $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{NOHSO}_4$, $4\text{NO} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{NOHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. При ее гидролизе образуется неустойчивая азотистая кислота **HNO₂** (**Б**), водные растворы которой имеют голубоватый оттенок: $\text{NOHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$. При нагревании азотистая кислота диспропорционирует: $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$, причем по объему выделившегося газа мы можем проверить правильность наших выводов. $v(\text{HNO}_2) = \frac{3}{2}v(\text{NO}) = \frac{3}{2} \cdot \frac{0,299 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,02$ моль, что совпадает с количеством полученного сульфата бария: $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$.

Система оценивания:

1. Элементы X и Y , вещества A-Г	0,5 б. × 6 = 3 б.
Уравнения реакций.....	1 б. × 2 = 2 б.
Способы получения.....	1 б. × 4 = 4 б.
2. Объем кислорода и объёмный состав.....	2 б. × 2 = 4 б.
3. Вещества Б и Б	1 б. × 2 = 2 б.
Уравнения реакций.....	1 б. × 5 = 5 б.
Всего	20 б.