



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020-2021 учебный год. Отборочный этап

Решения задач для 9 класса с критериями

Задача 9.1

Пункт 1. Установим формулу соли **А**. Поскольку при добавлении хлорида бария к раствору этой соли выпадает осадок, а атомные массы всех элементов в **А** лежат в интервале от 15 до 36 а.е.м. остается не так много вариантов – силикат, фосфат, сульфат или сульфит, при этом катион металла, входящий в состав соли – Na, Mg или Al. Зная массовую долю металла легко установить соль. Запишем формулу в общем виде: $\text{Na}_x\text{ЭО}_y$, $\text{Mg}_x(\text{ЭО}_y)_2$ или $\text{Al}_x(\text{ЭО}_y)_3$ в случае алюминия.

$$\text{Для первого случая: } w(\text{Na}) = \frac{M(\text{Na}) \cdot x}{M(\text{соли})} = \frac{23x}{23x + 9 + 16y} = 0,3651$$

$x=1$ или 2, перебирая y находим молярную массу элемента. Решение получается в случае $y=3$: Na_2SO_3

Пункт 2. Теперь установим формулу антидота **Х**. Центральный элемент в **А** – сера, ее массовая доля 25,4% в сульфите натрия, следовательно, массовая доля серы в **Х** 40,5%. Тогда аналогично можно формулу **Х**:

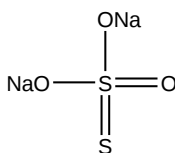
$$w(\text{S}) = \frac{M(\text{S})}{M(\text{соли})} = \frac{32 \cdot x}{23} = 0,3651$$

При $x=2$ получаем формулу **Х** – $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$, тиосульфат натрия.

Определим формулу кристаллогидрата **Х**₁. Количество вещества **У** (серы): $4,16/32 = 0,13$ моль. По реакции 2 количество тиосульфата натрия такое же, так как Петя получил по массе больше, то излишек – это масса воды в кристаллогидрате, ее количество $11,7/18 = 0,65$ моль.

Отношение количеств тиосульфата натрия к воде составляет $0,13:0,65 = 1:5$, то есть формула **Х**₁ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Пункт 3. Структурная формула:



Пункт 4. Второй способ получения антидота **Х** – кипячение серы в растворе соли **Б**, с массовой долей натрия 33,3%. Легко определить, что это **Б** – нитрит натрия (Молярная масса этой соли 69 г/моль). Газ **З** – веселящий газ N_2O .

Пункт 5. Применяется в качестве легкого анестезирующего веществ в медицине (другие газообразные соединения азота, которые могли бы выделяться в этой реакции, в медицине не применяются).

Пункт 6. При желании все формулы веществ можно подтвердить или определить с помощью приведённых массовых долей

К $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

Г NaSCN

Д SO_2

Ф NaCN

Е HgS

И Cl_2

Н Fe

Пункт 7. Количество KI_3 : $0,02 \cdot 0,1 \text{M} = 0,002$ моль. По уравнению реакции 8, количество тиосульфата натрия в 2 раза больше, $0,004$ моль. Тогда его молярная концентрация $C_m = n/V = 0,004/0,01 = 0,4$ моль/л.

Пункт 8. Реакции:

Реакция 1: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_3 + 2\text{NaCl}$

Реакция 2: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Реакция 3: $2\text{S} + 2\text{NaNO}_2 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}$

Реакция 4: $\text{AgNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

Реакция 5: $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 = 6\text{NaNO}_3 + 2\text{HgS} (\text{E}) + 4\text{SO}_2 (\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$

Реакция 6: $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SNC})_n]^{3-n}$, (любой варианта для $n = 3-6$, допускается запись этого уравнения в молекулярной форме).

Реакция 7: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$

Реакция 8: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{KI}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{KI} + 2\text{NaI}$

Реакция 9: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ (допускается запись любой кислоты-не окислителя)

Критерии

Установлены молекулярные формулы A, X, X₁	3 × 2 = 6 баллов
<i>Без расчета 1 балл за вещество</i>	
Приведена структурная формула X	1 балл
Установлены молекулярные формулы B, Z	2 × 1 = 2 балла
Указано применение Z в медицине	1 балл
Установлены зашифрованные вещества K, D-I	7 × 2 = 14 баллов
Определена молярная концентрация раствора X	3 балла
Написаны уравнения реакций 1-9	9 × 2 = 18 баллов

Сумма: **45 баллов**

Задача 9.2

Решение легче всего начинать с определения вещества **IV**. Найдем количество вещества $n = V/V_m = 50/22,4 = 2,23$ моль. $M(\text{IV}) = m/n = 38/2,23 = 17$ г/моль. Так как по условию в состав входят 4 атома, а один из элементов - водород, то единственным подходящим вариантом остается **NH₃**. Далее вычислим на основании данных об относительной плотности веществ **M(I)**, **M(III)**, **M(IX)**, **M(V)**:

$M(\text{I}) = D_{\text{IV}}(\text{I}) \cdot M(\text{IV}) = 4,94 \cdot 17 = 84$ г/моль

$M(\text{III}) = D_{\text{I}}(\text{III}) \cdot M(\text{I}) = 0,762 \cdot 84 = 64$ г/моль

$M(\text{IX}) = D_{\text{III}}(\text{IX}) \cdot M(\text{III}) = 0,656 \cdot 64 = 42$ г/моль

$M(\text{V}) = D_{\text{IX}}(\text{V}) \cdot M(\text{IX}) = 2,48 \cdot 42 = 104$ г/моль

I: в состав входит только один элемент с молекулярной массой 84 г/моль, значит формула **Kr**

III: в состав входит кислород, и молекула состоит из 3ех атомов, которые в сумме дают массу 64 г/моль, значит формула **SO₂**

IX: состоит из C и H, в сумме 9 атомов дают массу 42 г/моль. Из вариантов **CH₃₀**, **C₂H₁₈**, **C₃H₆**. Реальной молекулой, подходящей под описание, является только **C₃H₆**

V: **AB₄**, **A₂B₃** возможные формулы вещества **V**. Так как мы не знаем какой из элементов тяжелее, то составим 2 системы уравнений:

$$\begin{cases} |M(\text{A}) - M(\text{B})| = 9 \\ M(\text{A}) + 4M(\text{B}) = 104 \end{cases} \quad \begin{cases} |M(\text{A}) - M(\text{B})| = 9 \\ 2M(\text{A}) + 3M(\text{B}) = 104 \end{cases}$$

При раскрытии модуля получаются 4 системы с соответствующими решениями:

$$\begin{cases} M(\text{A}) - M(\text{B}) = 9 \\ M(\text{A}) + 4M(\text{B}) = 104 \end{cases} \quad M(\text{A})=28, M(\text{B})=19$$

$$\begin{cases} M(\text{B}) - M(\text{A}) = 9 \\ M(\text{A}) + 4M(\text{B}) = 104 \end{cases} \quad M(\text{A})=13,6, M(\text{B})=22,6$$

$$\begin{cases} M(\text{A}) - M(\text{B}) = 9 \\ 2M(\text{A}) + 3M(\text{B}) = 104 \end{cases} \quad M(\text{A})=26,2, M(\text{B})=17,2$$

$$\begin{cases} M(\text{B}) - M(\text{A}) = 9 \\ 2M(\text{A}) + 3M(\text{B}) = 104 \end{cases} \quad M(\text{A})=15,4, M(\text{B})=24,4$$

Таким образом, подходящий вариант **SiF₄**

Теперь перейдем к определению молекулярных масс **VI**, **VII**, **X**. Для этого решаем систему из 3ех уравнений:

$$\begin{cases} Mr(\text{VI}) + Mr(\text{VII}) = 438.5 \\ Mr(\text{VII}) + Mr(\text{X}) = 450 \\ Mr(\text{X}) + Mr(\text{VI}) = 428.5 \end{cases} \quad \text{Таким образом, } Mr(\text{VI})=208.5, Mr(\text{VII})=230, Mr(\text{X})=220$$

VI: Содержит фосфор, $Mr(\text{VI})=208.5$, в сумме 6 атомов. Факты наводят на общую формулу $\text{P}n\text{H}a\text{l}_5$, а молекулярная масса ограничивает нас вариантом PCl_5

VII: Оксид неизвестного неметалла с массой 230. Т.к. число атомов = 7, то речь идет об оксиде элемента из пятой группы. Ответ: As_2O_5

X: Оксид фосфора, включающий 10 атомов, значит формула P_4O_6

Далее определим оставшиеся 2 вещества **II** и **VIII**

$$Mr(\text{II}) = Mr(\text{VIII}) = \frac{Mr(\text{VI}) + Mr(\text{VII}) + Mr(\text{X})}{23.5} = 28$$

II: Так как это оксид углерода, то подходит только CO

VIII: Водородное соединение неизвестного элемента **Y**, имеет массу **28** и включает **8** атомов. Можно составить несколько виртуальных формул H_2Y_6 , H_6Y_2 , H_3Y_5 , H_5Y_3 , HY_7 , H_7Y . Под описание подходит H_6Y_2 , $Ar(\text{Y})=11$, тогда ответ B_2H_6

Пункт 1. Молекулярные формулы и массы зашифрованных веществ:

№	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Mr	84	28	64	17	104	208,5	230	28	42	220
Ф-ла	Kr	CO	SO ₂	NH ₃	SiF ₄	PCl ₅	As ₂ O ₅	B ₂ H ₆	C ₃ H ₆	P ₄ O ₆

Пункт 2. Реакции:

Реакция 1: $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$

Реакция 2: $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4$

Реакция 3: $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2$

Критерии

Установлены молекулярные массы I-X	$1 \times 10 = 10$ баллов
Установлены молекулярные формулы I-X	$1 \times 10 = 10$ баллов
Написаны уравнения реакций 1-3	$2 \times 3 = 6$ баллов

Сумма: **26 баллов**

Задача 9.3

Пункт 1. Рассчитаем, например, массовое содержание добавок в белой соли. Для этого выразим их массы в килограммах — тогда масса **A** составит 0.0007 кг, а масса **B** — 0.001 кг. Теперь разделим эти величины на массу взятой для эксперимента белой соли — то есть на 3.5 кг, а затем умножим на 100 % — получим 0.02 % (0,2г) для **A** и примерно 0.03 % (0,3 г) для **B**. Аналогично можно рассчитать, что массовая доля **C** в розовой соли составляет примерно 0.07 % (0,7 г), а массовая доля **D** в черной соли — 0.7 %.(7 г)

Пункт 2. Ляпис — это одно из тривиальных названий нитрата серебра. Выпадение белого творожистого осадка (хлорида серебра) при его взаимодействии с **X** свидетельствует о том, что в состав **X** входит хлорид-анион. При внесении **X** в пламя оно окрашивается в желтый цвет, что, в свою очередь, свидетельствует о наличии в составе **X** катиона натрия. Таким образом, можно сделать вывод, что **X** — это хлорид натрия NaCl .

Определим вещество **A**. То, что при нагревании оно теряет массу, пока ни о чем не говорит. Однако можно заметить, что перекись водорода — это достаточно сильный окислитель и, соответственно, образование темно-оранжевой окраски раствора **E** после добавления перекиси может свидетельствовать об образовании трийодид-аниона — I_3^- . То есть можно сделать вывод, что при добавлении перекиси образуется иод, который реагирует с **E**, поскольку перекись взята в недостатке. Значит, **E** — это некоторый иодид. Относительная атомная масса иода довольно велика, поэтому рассчитаем молекулярную массу **E** в предположении, что массовая доля иода равна 76.51 % — для этого надо поделить $M(\text{I})/0.7651 = 126.9/0.7651 = 166$. Вычтем из 166 относительную атомную массу иода и получим 39.1, что соответствует калию. Значит, **E** — это иодид калия. Он образуется при сильном прокаливании 0.700 г **A**, при этом остается 0.543 г **E**. Количество **E**, таким образом, равно 3.27 ммоль. Допустим, что формула **A** — это KIY , где **Y** — это некоторый неизвестный фрагмент. Тогда его относительную молекулярную массу можно найти, разделив потерю массы при прокаливании на количество иодида калия —

мы получим 48 а.е.м. Элемента с такой молекулярной массой нет, но если разделить на 3, то получится 16, что соответствует относительной атомной массе кислорода. Таким образом, формула **A** — это KIO_3 . Черный цвет пищевой соли из третьей пачки, а также то, что из нее было получено простое вещество, дают возможность предположить, что **D** — это уголь. Также об этом свидетельствует то, что при сгорании **D** образуется вещество, которое дает белый осадок с известковым молоком. Тогда смесь газов, которая образовалась при сжигании **D** — это CO и CO_2 , что можно проверить впоследствии.

Бурое бинарное вещество **C** реагирует с углем при нагревании, при этом образуется простое вещество серого цвета. Часто подобная реакция подразумевает восстановление оксидов металлов, соответственно, можно предположить, что **C** — это оксид некоторого металла. Цвет **C** позволяет предположить, что это оксид железа (III), что можно проверить, ведь в задаче указано, что при прокаливании 400 мг **C** с избытком угля происходит потеря массы в 210.5 мг. Количество оксида железа равно 2.5 ммоль, и тогда количество образующегося угарного газа равно 7.5 ммоль (см. реакцию **10**), а его масса — как раз 210 мг. Итак, **C** — это оксид железа (III) — Fe_2O_3 , а **G** — это само железо Fe . При его растворении в разбавленной серной кислоте образуется сульфат железа (III), который тоже может окислять иодид калия — реакция **3**.

Сказано, что при взаимодействии раствора Fe_2O_3 в серной кислоте с веществом **B** выпадает синий осадок. Эта реакция является качественной на определение ионов железа (III), и реагент, который для нее используется — это желтая кровяная соль. Попробуем рассчитать ее формулу исходя из данного в задаче состава: 42.48 % калия, 19.56 % **D** (углерод), 22.81 % азота и 15.15 % **G** (железо). Поделим эти проценты на молярные массы соответствующих элементов (которые округлены до десятых), тогда получим следующее соотношение — калий : углерод : азот : железо = $1.086 : 1.63 : 1.63 : 0.272$. Разделим каждый член этого соотношения на индекс железа (на 0.272), тогда получим, что калий : углерод : азот : железо = $3.993 : 5.99 : 5.99 : 1$. Тогда брутто-формулу соединения можно записать как $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$, или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Это соединение и дает с ионами железа (III) синий осадок $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (вещество **F**, реакция **6**), массовая доля железа в котором равна 36.39%.

Таким образом, можно однозначно расшифровать все вещества:

A	B	C	D	E	F	G	X
KIO_3	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Fe_2O_3	C	KI	$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Fe	NaCl

Пункт 3. Запишем все реакции, зашифрованные в задаче, согласно их номерам:

- $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}$
- $2\text{KIO}_3 = \text{KI} + 3\text{O}_2$
- $3\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{KI}_3 + 2\text{KOH}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{KI} = 2\text{FeSO}_4 + \text{KI}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{K}_2\text{SO}_4$
- $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ (данная реакция может быть под номером 8)
- $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$
- $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$

Пункт 4. Состав газовой смеси можно найти двумя способами — рассмотрим оба. С одной стороны, можно найти количество CaCO_3 — оно равно 0.222 моль. Значит, и количество образовавшегося CO_2 равно 0.222 моль, а масса углерода в этом газе равна 2.664 г. Значит, масса углерода в угарном газе равна $3.500 - 2.664 = 0.836$ г, количество углерода равно 0.070 моль, а значит и количество CO равно 0.070 моль. Значит, объемная доля CO равна $0.070/0.292 = 0.24$. В таком случае, объемная доля CO_2 равна 0.76. С другой стороны, зная, что плотность смеси угарного и углекислого газов по воздуху равна 1.42 (а значит молярная масса смеси равна $29 \text{ г/моль} \cdot 1.42 = 41.18 \text{ г/моль}$), можно составить уравнение, приняв за x , например, объемную долю угарного газа:

$$28x + 44(1 - x) = 41.18$$

Решение этого уравнения дает те же значения объемных долей.

Пункт 5. Иодат калия KIO_3 добавляется в пищевую соль как иодирующая добавка, предназначенная для восполнения недостатка иода в организме людей. Желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавляется затем, чтобы при хранении пищевая соль не слеживалась и не образовывала комочки, поэтому $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ называют анти-слеживающим агентом.

Критерии

Рассчитаны массовые содержания четырех добавок	1 × 4 = 4 балла
Расшифрованы 8 веществ A – G, X <i>в качестве B и F засчитываются также составы $K_4FeC_6N_6$ и $KFe_2C_6N_6$</i>	2 × 8 = 16 баллов
Написаны уравнения реакций 1 – 10 <i>при ошибке в коэффициентах 0 баллов</i>	1 × 10 = 10 баллов
Рассчитан объемный состав смеси угарного и углекислого газа	3 балла
Указано, с какой целью в пищевую соль добавляются KIO_3 и $K_4[Fe(CN)_6]$	1 × 2 = 2 балла
Сумма: 35 баллов	