

## 9 класс

### Решения и разбалловка

**Редакторы:** Хайбрахманова Д.Р., Курамшин Б.К

#### Задача 1. Шесть угадаек накрошили...

**(авторы:** Хасаншина Л.И., Хисамиев М.Б.)

1. По качественным признакам (крупнотоннажный продукт, получаемый из двух простых веществ; вещество, реагирующее с кислородом в присутствии платины; при низких температурах представляющий собой жидкость, способную растворять щелочные металлы с образованием синего раствора) можно определить, что **A** – **NH<sub>3</sub>**, следовательно, **X** и **Y** – **N<sub>2</sub>** и **H<sub>2</sub>**.

Промышленное получение должно быть основано на использовании широко распространенных в природе веществ. Реакции 3 и 4, судя по описанию, представляют собой спекание минералов в присутствии восстановителя (угля) в атмосфере азота (следовательно, **X** – **N<sub>2</sub>**, **Y** – **H<sub>2</sub>**). Ранее в промышленных методах получения аммиака использовались известняк (**CaCO<sub>3</sub>**) и корунд (**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**). Массовая доля кислорода в корунде  $\omega(O) = \frac{16 \cdot 3}{16 \cdot 3 + 26,98 \cdot 2} \cdot 100\% = 47,07\%$ , таким образом, **D** – **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, в реакции с углем в атмосфере азота дает нитрид алюминия **E** – **AlN**.

В аналогичных условиях из **CaCO<sub>3</sub>** образуется цианамид кальция **CaCN<sub>2</sub>**, проверим массовую долю:  $\omega(N) = \frac{14,01 \cdot 2}{(14,01 \cdot 2 + 12,01 + 40,08)} \cdot 100\% = 34,97\%$ , следовательно, **B** – **CaCO<sub>3</sub>**, **C** – **CaCN<sub>2</sub>**. Также подсказкой к веществу **B** служит изоструктурность анионов в **B** и **L**.

Платина катализирует реакцию взаимодействия натрия и аммиака, в ходе которой выделяется легкий газ – **H<sub>2</sub>**, с образованием **F** – **NaNH<sub>2</sub>**.

Популярное удобрение, получаемое при реакции аммиака с углекислым газом при повышенном давлении – мочевины, **H** – **(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO**.

Процесс Рашига – способ получения гидразина (обычно из аммиака) окислением гипохлоритом натрия, **I** – **N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**.

В присутствии катализатора (платины) аммиак окисляется кислородом до вещества **J** – **NO**, которое быстро реагирует с кислородом с образованием **K** – **NO<sub>2</sub>**.

При пропускании **NO<sub>2</sub>** через раствор щелочи образуется смесь солей – нитрата и нитрита. Раз анион в **L** изоструктурен аниону в **B**, следовательно, он содержит 3 атома кислорода, таким образом, **L** – **NaNO<sub>3</sub>**, **M** – **NaNO<sub>2</sub>**.

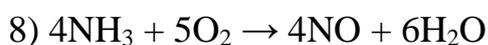
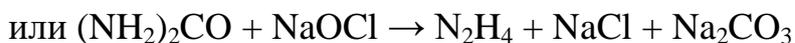
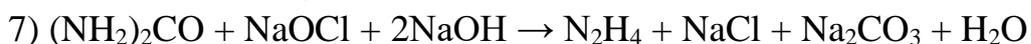
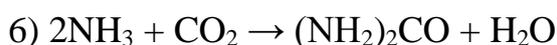
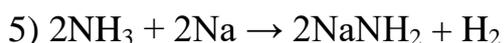
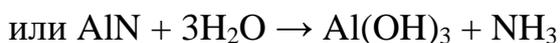
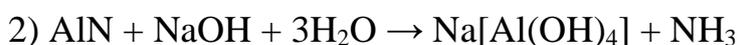
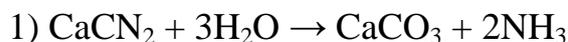
В реакции 11 взаимодействуют **NaNH<sub>2</sub>** и **NaNO<sub>3</sub>**, логично предположить, что анион соли **G** – **N<sub>3</sub><sup>-</sup>**, так как он изоструктурен и изоэлектронен **CN<sub>2</sub><sup>2-</sup>**. **G** – **NaN<sub>3</sub>**.

Судя по соотношению, катион однозарядный, анион – двухзарядный. Сульфат-анион – двухзарядный, изоэлектронный фосфат-аниону. Катион, содержащий азот и изоэлектронный метанолу (**CH<sub>3</sub>OH**) – **NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>**. Таким образом, **N** – **(NH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. Молярная масса **O**, в расчете на один кислород равна  $16/0.3019 = 53$  г/моль, что соответствует простейшей формуле **NaNO**. Следовательно, **O** – **Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**, гипонитрит натрия. Аналогично ортофосфатам, существуют ортонитраты, получаемые спеканием нитрата и оксида натрия, **P** – **Na<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>**.

Все зашифрованные вещества приведены в таблице:

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>CaCN<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>AlN</b>	<b>NaNH<sub>2</sub></b>	<b>NaN<sub>3</sub></b>	<b>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO</b>
<b>I</b>	<b>J</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>P</b>
<b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>NO</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>NaNO<sub>3</sub></b>	<b>NaNO<sub>2</sub></b>	<b>(NH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Na<sub>3</sub>NO<sub>4</sub></b>

## 2. Реакции:





**Система оценивания.**

1. Вещества **A-I, N-P** – по 1 баллу;

Вещества **J-M** – по 0.5 балла.

2. 11 уравнений реакций – по 1 баллу.

**ИТОГО: 25 баллов.**

### Задача 2. История повторяется трижды...

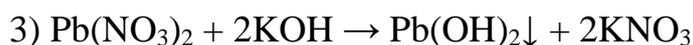
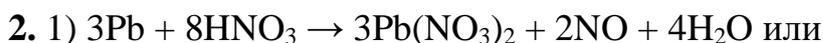
(автор: Миронов В.А.)

Перед тем, как приступить к решению отдельных пунктов задачи, важно заметить, что повторяющийся фрагмент в описаниях экспериментов – реакция нитрата какого-то металла с иодидом калия с выпадением желтого осадка. Под это описание подходят катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Tl}^+$ , будем иметь это в виду.

1. Из описания *эксперимента 1* разумно предположить, что вещество **X** – некоторый металл. Его молярную массу можно установить из расчета превращения  $\text{M}$  (0.5 г)  $\rightarrow \text{MI}_n$  (1.112 г). Из условия равенства количеств веществ можно получить зависимость молярной массы  $M$  от  $n$ :  $M = 103.68n$ , тогда:

$n$	$M$
1	103,68
<b>2</b>	<b>207,26</b>
3	311,03

При  $n = 2$  молярная масса катиона близка к 207.2 г/моль, что соответствует свинцу. Это также идейно согласуется с описанием растворения  $\text{PbI}_2$  в горячей воде с последующим выпадением золотистых кристаллов при охлаждении – демонстрационный опыт «золотой дождь». Следовательно, **X** – **Pb**.





3. Судя по всему, вещество **Y** – интерметаллид, который после реакции с азотной кислотой дает два катиона, образующие нерастворимые иодиды (причем один из них желтый, а второй – оранжевый). Для начала обратим внимание на реакцию с хлоридом олова – часть раствора, содержащая 0.5 г растворенного вещества **Y** переходит в 0.5 г черного мелкодисперсного осадка, что похоже на выпадение чистых металлов. Это говорит о том, что в состав **Y** входят металлы, достаточно легко восстанавливаемые до простого вещества. Запишем реакцию восстановления катионов в общем виде, чтобы определить границы молярных масс:

$$2\text{M}^{n+} + n\text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{M} + n\text{Sn}^{4+};$$

где  $\text{M}^{n+}$  – катион с массой, равной средней молярной массе катионов, образующихся при растворении **Y** в  $\text{HNO}_3$ , и с средним зарядом. Составим уравнение:

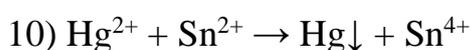
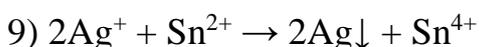
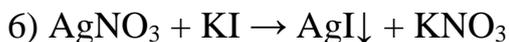
$$\frac{0.452}{(118.71 + 35.453 \times 2)n} = \frac{0.5}{2M}$$

Отсюда получим, что  $M = 104.876n$ . Видно, что при  $n = 1$  молярная масса меньше, чем у серебра, а при  $n = 2$  уже больше, чем у  $\text{Bi}^{3+}$  (катиона, образующего темно-оранжевый иодид). Следовательно, средний заряд катионов лежит в диапазоне от 1 до 2. Наиболее вероятные комбинации – катионы с зарядами  $1+$  и  $2+$ ;  $1+$  и  $3+$ . Если рассуждать со стороны цветов осадков, то на роль желтого иодида подходят  $\text{AgI}$ ,  $\text{TlI}$ ,  $\text{PbI}_2$ , а на роль оранжевого –  $\text{HgI}_2$  и  $\text{BiI}_3$ . Учитывая полученные выше ограничения по массам и зарядам, получаем, что однозарядным катионом может быть  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Tl}^+$ , а многозарядным –  $\text{Hg}^{2+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$ .

Обратим внимание на растворение оранжевого иодида в избытке  $\text{KI}$ : полученный раствор А дает красно-коричневый осадок с катионами аммония. Это описание качественной реакции на  $\text{NH}_4^+$ : взаимодействие с реактивом Несслера – щелочным раствором  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  (раствор А). Это позволяет понять, что после растворения **Y** в азотной кислоте образовывались катионы  $\text{Hg}^{2+}$ , а сам **Y** – амальгама.

При первом добавлении  $\text{KI}$  выпал осадок  $\text{MI} + \text{HgI}_2$  массой 1.105 г, а при добавлении избытка остался только  $\text{MI}$  массой 0.672. Значит,  $m(\text{HgI}_2) = 0.433$  г,  $n(\text{Hg}^{2+}) = 9.53 \cdot 10^{-4}$  моль. В случае каждого из предполагаемых иодидов:  $n(\text{Ag}^+) = 2.86 \cdot 10^{-3}$  моль или  $n(\text{Tl}^+) = 2.03 \cdot 10^{-3}$ . Для серебра соотношение  $n(\text{Ag}^+) : n(\text{Hg}^{2+}) = 3$ , в то время как для таллия  $n(\text{Tl}^+) : n(\text{Hg}^{2+}) = 2.13$ . Проверим оба варианта по условию  $M = 104.876n$ , полученному выше: в случае  $\text{Ag}_3\text{Hg}$

средняя молярная масса катиона составляет  $107.868 \cdot 3/4 + 200.59 \cdot 1/4 = 131.05$  г/моль, а средний заряд –  $(3 \cdot 1 + 2)/4$ . Это удовлетворяет уравнению. Для  $Tl_{2,13}Hg$  средняя масса  $M = 204.383 \cdot 2.13/3.13 + 200.59 \cdot 1/3.13 = 203.17$  г/моль, а средний заряд  $n = (2.13 \cdot 1 + 2)/3.13 = 1.32$ , что не является решением уравнения. Значит, **Y – Ag<sub>3</sub>Hg**.



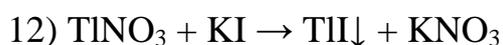
5. Определим элемент, дающий желтый осадок в *эксперименте 3*. Для этого пересчитаем массу иодида на массу чистого металла и определим его массовую долю.

Для Ag:  $m(Ag) = 0.637 \cdot 107.868 / (107.868 + 126.904) = 0.2927$ ,  $\omega(Ag) = 0.2927 / 0.5 = 0.5853$

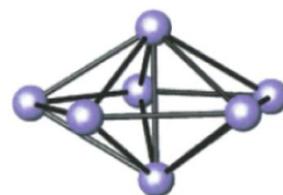
Для Pb:  $m(Pb) = 0.637 \cdot 207.2 / (207.2 + 126.904 \cdot 2) = 0.2863$ ,  $\omega(Pb) = 0.2863 / 0.5 = 0.5726$

Для Tl:  $m(Tl) = 0.637 \cdot 204.383 / (204.383 + 126.904) = 0.3929$ ,  $\omega(Tl) = 0.3939 / 0.5 = 0.7854$

В последнем случае массовая доля согласуется с той, что приведена в условии задачи:  $1 - 0.2146 = 0.7854$ . Следовательно, вещество **Z** содержит таллий. Из данных фотометрического анализа мы также узнаем, что в соединении присутствует калий (фиолетовая полоса). Таким образом, зная качественный и количественный состав (78.54% таллия и 21.46% калия) бинарного соединения с общей формулой  $K_xTl_y$ , можем установить состав **Z** –  $K_{10}Tl_7$ .



7. Из условия известно, что анион  $K_{10}Tl_7$  содержит ось симметрии пятого порядка. Значит, он содержит



пятиугольные фрагменты. Строение аниона  $\text{Ti}_7^-$  – пятиугольная бипирамида.

8.  $\text{K}_{10}\text{Ti}_7$  является сильным восстановителем, поэтому на воздухе он будет моментально окисляться даже водой:



### Система оценивания:

1. За вещество **X** и расчет – 4 балла.
2. За каждую из 4 реакций – по 0.75 балла.
3. За вещество **Y** и расчет – 4 балла.
4. За каждую из 6 реакций – по 0.75 балла.
5. За вещество **Z** и расчет – 4 балла.
6. За каждую из 2 реакций – по 0.75 балла.
7. Строение вещества **Z** – 2 балла.
8. Аргумент про окисление на воздухе – 1 балл;  
Реакция с водой – 1 балл.

**ИТОГО: 25 баллов.**

### Задача 3.

(автор: Курамшин Б.К.)

1. Выразим молярную массу из плотности:

$$\rho = \frac{ZM}{N_A abc \sin \alpha}$$

$$\Rightarrow M = \frac{1}{Z} \rho N_A abc \sin \alpha = \frac{1}{4} \cdot 2.161 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 21.93 \cdot 8.475 \cdot 24.041 \cdot 10^{-24} \sin 102.77^\circ =$$
$$= 1417.7 \text{ г / моль}$$

2. При сжигании продукты сгорания образуются и из метанола, и из лиганда.

$$n(\text{BaCO}_3) = 7.00 / 197.34 = 0.03547 \text{ моль} = n(\text{CO}_2)$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 \cdot 0.7 / 32.04 = 0.02185 \text{ моль}$$

$$n(\text{C в составе лиганда}) = 0.03547 - 0.02185 = 0.01362 \text{ моль}$$

$$m(\text{C в составе лиганда}) = 0.01362 \cdot 12.01 = 0.1636 \text{ г}$$

$$m(\text{лиганда}) = 1 \cdot 0.3 = 0.3 \text{ г}$$

$$w(\text{C в лиганде}) = 0.1636 / 0.3 = 0.5454 = 54.54\%.$$

3. Плотность такого раствора для оценки можно принять равно 1.0 г/мл. Тогда 1 л раствора имеет массу 1000 г и содержит 33 г соли, что соответствует 0.1 моль. То есть молярная масса соли равна примерно 330 г/моль. За вычетом карбоната остается 270 г/моль. На 1 атом металла в карбонате  $\text{M}_2\text{CO}_3$  приходится  $\approx 135$  г/моль. Это соответствует цезию – с

учетом примерности данных, он достаточно хорошо удовлетворяет численным данным.

**В – Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.**

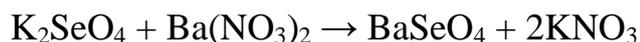
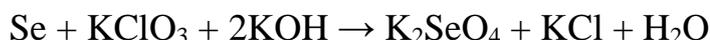
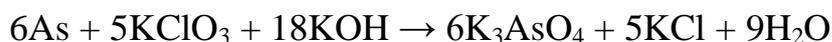
4. Судя по описанию, **A<sub>3</sub>** – сульфид. Он образуется в 3 стадии из **A**, выход каждой стадии 80%, то есть из 1 г **A** теоретически должно получаться  $0.841/0.8^3 = 1.643$  г сульфида. Значит, массовая доля серы в сульфиде составляет  $0.643/1.643 = 0.3915 = 39.15\%$ . Далее определим сульфид по массовой доле серы.

$$w(\text{S в } M_2S_n) = \frac{32.066n}{32.066n + 2M} = 0.3915 \Rightarrow M = 24.91n$$

При  $n = 3$  получается мышьяк, **A<sub>3</sub>** – **As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**. Тогда **A** – **As**, **A<sub>1</sub>** – **K<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>**, **A<sub>2</sub>** – **H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>**.

По описанию, **B<sub>1</sub>** – сульфат калия. Но из 1 г серы можно (исходя из массовой доли серы в **BaSO<sub>4</sub>** 0.1392) получить 7.18 г **BaSO<sub>4</sub>**, что ощутимо больше, чем  $2.84/0.8 = 3.55$  г. Попробуем ближайший более тяжелый аналог серы – селен: из массовой доли селена в **BaSeO<sub>4</sub>** (0.2817), из 1 г селена можно получить  $1/0.2817 = 3.55$  г селената бария, что совпадает с теоретическим выходом. Значит, **B** – **Se**, **B<sub>1</sub>** – **K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>**, **B<sub>2</sub>** – **BaSeO<sub>4</sub>**.

5. Уравнения реакций:



6. По массовой доле углерода в **L** на 1 углерод в **L** приходится молярная масса  $12.01/0.5454 = 22.01$  г/моль. Эта молярная масса не соответствует никакой здоровой комбинации атомов. На 2 углерода остаток 20 г/моль – это 1 атом кислорода и 4 атома водорода, тогда простейшая формула **L** – **C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O**. Это – краун-эфир, все из которых имеют общую формулу **(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>**. Тогда катион соли – **[Cs(C<sub>2n</sub>H<sub>4n</sub>O<sub>n</sub>)]<sup>+</sup>**, а анион – **As<sub>x</sub>Se<sub>y</sub><sup>2-</sup>**. Тогда формула соли – **[Cs(C<sub>2n</sub>H<sub>4n</sub>O<sub>n</sub>)]<sub>2</sub>As<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>**.

$$1417.7 = 132.91 \cdot 2 + 44.05 \cdot 2n + 74.92x + 78.97y$$

Наиболее распространенный при использовании крупных катионов краун – 18-краун-6, попробуем  $n = 6$ .

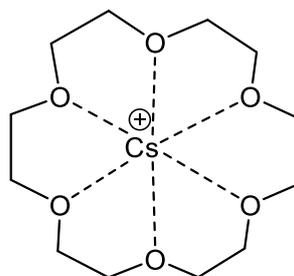
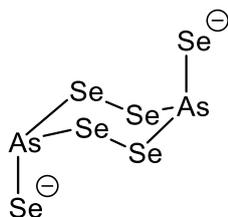
$$623.28 = 74.92x + 78.97y$$

$$8.319 = x + 1.054y$$

Дробные части сойдутся, если  $y = 0.319/0.054 = 5.9$ . Итого,  $x = 2$ ,  $y = 6$ .

**X** – **[Cs(18-crown-6)]<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>**.

Структурные формулы:



1. Расчет молярной массы – **2 балла.**
  2. Расчет массовой доли – **3 балла.**
  3. Расчет карбоната – **2 балла.**
  4. 7 формул по 1 баллу – **7 баллов.**
  5. 5 уравнений реакций по 1 баллу – **5 баллов.**
  6. Формула X – 4 балла, структуры – по 1 баллу – **6 баллов.**
- ИТОГО: 25 баллов.**

#### Задача 4. Пирите, Шура, пирите!

(автор: Хайбрахманова Д.Р.)

1. Очевидно, что газообразный оксид, образующийся в ходе сжигания сульфида железа – оксид серы (IV). Значит, твердые оксиды – оксиды железа. С учетом условия про молярные массы, **A – SO<sub>2</sub>, B - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.**



2. В ходе обжига получилась смесь твердых оксидов железа. Для начала определим энтальпии реакций 1 и 2:

$$\Delta H^\circ(1) = 2 \times (-822.16) + 8 \times (-296.90) - 4 \times (-174.6) = \mathbf{-3321.12 \text{ кДж}}$$

$$\Delta H^\circ(2) = -1117.10 + 6 \times (-296.90) - 3 \times (-174.6) = \mathbf{-2374.70 \text{ кДж}}$$

Пусть в первой реакции участвовало  $4x$  моль пирита, а во второй  $3y$  моль.

Тогда запишем систему уравнений, основываясь на данных о тепловом эффекте и соотношении числа атомов:

$$\begin{cases} 3321.12x + 2374.70y = 2025 \\ \frac{55.85(2x \times 2 + 3y)}{16.00(6x + 4y)} = \frac{12}{5} \end{cases}$$

$$x = 0.449 \text{ моль}; y = 0.225 \text{ моль}$$

$$4x + 3y = 2.471 \text{ моль}$$

Содержание пирита:

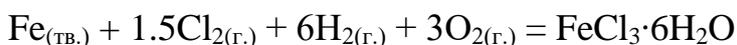
$$0.674 \cdot 119.98 / 350 \cdot 100\% = 296.47 / 350 \cdot 100\% = 84.71 \%$$

Тогда **содержание примесей: 100% - 84.71% = 15.29%**

3. Воспользуемся циклом Борна-Габера для нахождения энергии кристаллической решетки:

$$U = -\Delta_{\text{обр}} H^{\circ} + \Delta_{\text{субл}} H^{\circ}(\text{Fe}) + \Delta_{\text{субл}} H^{\circ}(\text{S}) \times 2 + E_{\text{ион}}(\text{Fe}) - E_{\text{S-S}} + 2E_{\text{срод.}}(\text{S}) = \mathbf{2464 \text{ кДж / моль}}$$

4. Воспользуемся следствием из закона Гесса и подберем коэффициенты перед реакциями таким образом, что их сложение приведет к конечному уравнению образования гексагидрата хлорида железа:



$$\Delta H^{\circ} = 1.5\Delta H_1^{\circ} + 3\Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} - 3\Delta H_5^{\circ} + 6\Delta H_6^{\circ} = \mathbf{-2224.1 \text{ кДж / моль}}$$

5. Для решения этого пункта воспользуемся данными из предыдущих пунктов: сублимации, ионизации из п.3 и реакцией 4 из п.4. Сложим реакции, домножив на соответствующие коэффициенты.

Коэффициент	Реакция	Энергия/Энтальпия, кДж
+1	$\text{Fe}_{(\text{тв.})} + 3\text{H}^+_{(\text{р.})} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{р.})} + 1.5\text{H}_{2(\text{г.})}$	-47.7
1.5	$\text{H}_{2(\text{г.})} \rightarrow 2\text{H}_{(\text{г.})}$	436
3	$\text{H}_{(\text{г.})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{г.})} + e^-$	1312
-1	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{г.})} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{р.})}$	-3004.7
-1	$\text{Fe}_{(\text{г.})} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{г.})} + 2e^-$	2324
-1	$\text{Fe}_{(\text{тв.})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{г.})}$	414
3	$\text{H}^+_{(\text{г.})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{р.})}$	-1090

$$E = -47.7 + 1.5 \cdot 436 + 3 \cdot (1312) - (-3004.7) - (2324) - (414) + 3 \cdot (-1090) = \mathbf{1539 \text{ кДж / моль}}$$

Система оценивания:

1. За вещества А-С – по **1 баллу**;  
За каждую из 2 реакций – по **1 баллу**.
2. За каждый тепловой эффект в реакциях – по **1 баллу**;  
За расчет числа моль пирита – **4 балла**;  
За содержание примесей – **1 балл**.
3. Расчет энергии кристаллической решетки – **4 балла**.
4. Расчет энтальпии образования – **4 балла**.
5. Расчет третьего потенциала ионизации – **5 баллов**.

**ИТОГО: 25 баллов.**