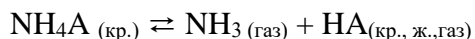


## Девятый класс

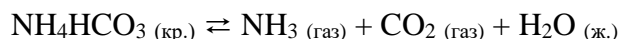
### Задача 9-1 (автор Жиров А. И.)

Аммиак традиционно используют в медицине для того, чтобы вывести человека из обморочного состояния.

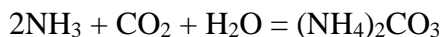
1. Соль, выделяющая аммиак в газовую фазу, может быть аммонийной солью слабой кислоты:



Под эти условия лучше всего подходит карбонат (или гидрокарбонат) аммония (продукты реакции не вызывают поражения слизистых оболочек):



2. Карбонат аммония можно получить при нагревании смеси хлорида аммония (нашатырь) и избытка карбоната кальция (мел, известняк) с конденсацией образующихся газообразных продуктов:



3. В современной медицине и в быту используется водный раствор аммиака («нашатырного спирта»).

4. Смесь сухих солей: хлорида аммония (нашатыря) и карбоната калия (поташа) в мольном соотношении 1 : 1:



#### Система оценивания:

1. Состав нюхательной соли	3 балла.
Обоснование	2 балла
Уравнение получения аммиака	1 балл.
2. Получение соли	5 баллов
3. Современный аналог	1 балл
Тривиальное название	1 балл.
4. Состав «нюхательной соли» из двух компонентов	4 балла.
Два тривиальных названия	1·2 – 2 балла
Соотношение	1 балл

Итого 20 баллов

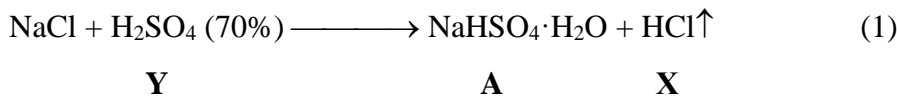
**Задача 9-2 (автор Дроздов А. А.)**

Фраза о том, что сразу три вещества (**E**, **M**, **L**) реагируют с водой, образуя раствор, дающий белый осадок с хлоридом бария, наводит на мысль, что вещества представляют собой соединения серы, в водном растворе превращающиеся в сульфаты или в серную кислоту. Все это позволяет предположить, что газ **X** – хлороводород, а **Y** – серная кислота. В таком случае, **A** – гидросульфат либо сульфат натрия.

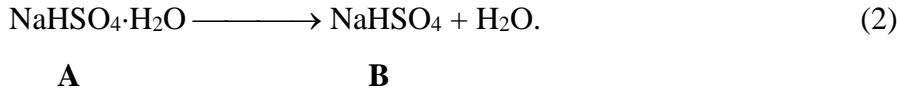
Расчет показывает, что массовая доля кислорода в сульфате составляет 32,4 %, а в гидросульфате 19,2 %, что не соответствует приведенному в условии значению. В неизвестном веществе массовая доля кислороде еще выше, чем в средней соли. Остается проверить, не образуется ли кристаллогидрат.



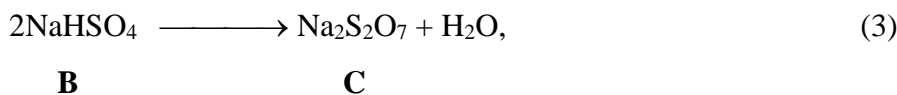
$\omega(\text{O}) = (64 + 16n)/(120 + 18n) = 0,58$ .  $n = 1$ , таким образом, формула соли  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



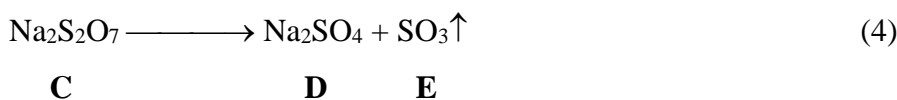
Плавление этого соединения соответствует растворению его в собственной кристаллизационной воде, а кристаллизация при более высокой температуре – образованию безводного гидросульфата натрия  $\text{NaHSO}_4$  – вещество **B**.



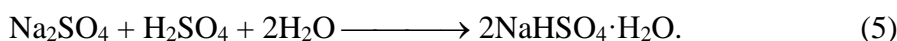
При дальнейшем нагревании **B** отщепляет воду, превращаясь в пиросульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  – вещество **C**



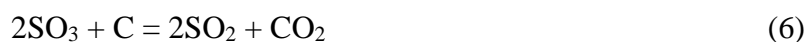
которое в дальнейшем разлагается, выделяя пары серного ангидрида  $\text{SO}_3$  и давая сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



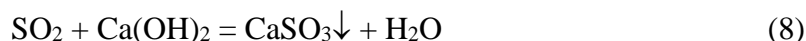
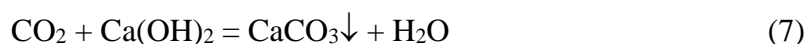
Взаимодействие **D** с **Y**, то есть сульфата натрия с серной кислотой позволяет получить гидрат  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , то есть вещество **A**.



Взаимодействие  $\text{SO}_3$  с углем приводит к образованию сернистого и углекислого газов, лишь один из которых (газ **G** – сернистый газ  $\text{SO}_2$ ), обесцвечивает раствор перманганата калия.



**Е            G**



**G**

Хлор взаимодействует с сернистым газом с образованием хлорида сульфурила  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  – хлорангида серной кислоты (вещество **L**).



**G            L**

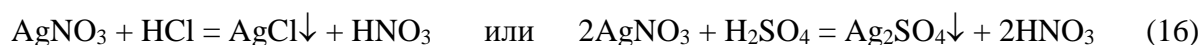
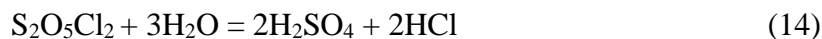
Мы знаем, что соединение **M** содержит серу, кислород и хлор, причем массовая доля кислорода известна. Оба исходные вещества – типичные окислители, содержащие серу в высшей степени окисления. Это позволяет предположить, что в **M** сера также +6, а реакция его образования не сопровождается переносом электронов. В то же время содержание кислорода в **M** должно быть больше, чем в  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (**L**). В таком случае, попробуем подобрать формулу **M**, исходя из степеней окисления S(+6), O(-2), Cl(-1).

Простейший из вариантов  $\text{SO}_2\text{Cl}_2n\text{SO}_3$  имеет формулу  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ , которая соответствует взаимодействию реагентов в эквимольном соотношении. Наше предположение подтверждает расчет массовой доли кислорода.

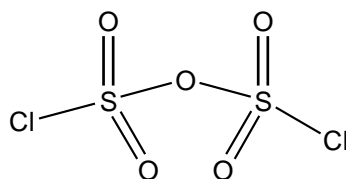
Взаимодействие вещества (**L**) с серным ангидридом приводит к образованию хлорангида дисерной кислоты (**M**).



**L            E            M**



Вещество **M** – хлорангидрид дисерной (пироксерной) кислоты. Оно имеет строение:



**Система оценивания:**

1. Формулы соединений X, Y, A–M	1 балл × 11 = 11 баллов;
2. Уравнения реакций (16 реакций)	0,5 балла × 16 = 8 баллов;
3. Структурная формула M	1 балл;
	Итого 20 баллов.

### Задача 9-3 (автор Емельянов В. А.)

1. В реакциях металлов с кислотами, щелочами и водой выделяется водород. Его количество составило  $0,84 / 22,4 = 0,0375$  моль. Один моль металла вытесняет  $n/2$  молей водорода, где  $n$  – степень окисления этого металла в образующемся соединении:  $M + nH_2O = M(OH)_n + n/2 H_2 \uparrow$  (это упрощенная схема). Пусть  $M_r$  – атомная масса нашего металла, тогда его количество  $0,675/M_r$  (моль) и оно должно вытеснить  $(0,675/M_r) \cdot n/2$  моль  $H_2$ , что составило  $0,0375$  моль. Решая уравнение относительно  $M_r/n$ , получаем  $M_r/n = 0,675/(0,0375 \cdot 2) = 9$ . Перебирая  $n$  от 1 до 8, получаем следующие результаты:

При  $n = 1$   $M_r = 9$ ,  $M = Be$ , но он не проявляет степень окисления + 1;

При  $n = 2$   $M_r = 18$ , такого металла нет;

При  $n = 3$   $M_r = 27$ ,  $M = Al$  и его характерная степень окисления именно + 3;

При  $n = 4$  и выше – таких металлов либо нет, либо это не их степень окисления.

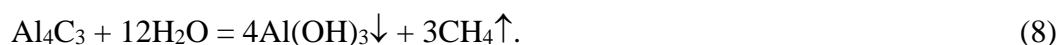
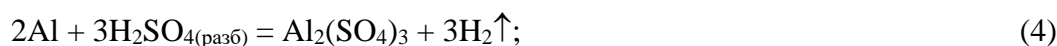
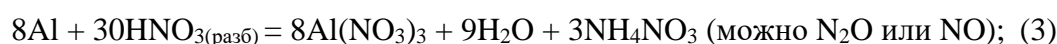
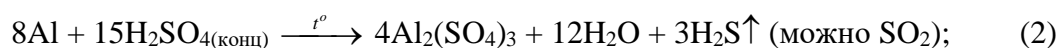
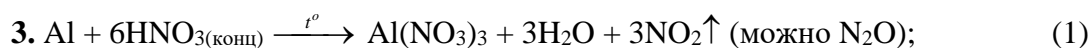
Итак, наш металл – алюминий, который полностью подходит под описание металла A.

2. Эрстед:  $Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO \uparrow$ ;  $AlCl_3 + 3K(Hg) = 3KCl + Al + Hg \uparrow$ .

Девиль:  $NaAlCl_4 + 3Na = 4NaCl + Al$ .

Растворение алюминия в щелочи:  $Al + NaOH + 3H_2O = Na[Al(OH)_4] + 3/2H_2 \uparrow$ .

Холл и Эру независимо друг от друга обнаружили, что тугоплавкий оксид алюминия хорошо растворяется в расплаве относительно легкоплавкого ( $T_{пл.}$  около  $1000$  °C) криолита  $Na_3AlF_6$ . Суть метода, до сих пор использующегося для промышленного получения алюминия, – электролиз раствора  $Al_2O_3$  в расплаве  $Na_3AlF_6$ . Схема процесса, который на самом деле значительно сложнее, выглядит так:  $2Al_2O_3 = 2Al$  (катод) +  $3O_2$  (анод).



4. а) среди металлов – первое; б) среди всех элементов – третье (после О и Si). Уравнение радиоактивного распада:  ${}_{13}^{26}\text{Al} = {}_1^0\beta^+ + {}_{12}^{26}\text{Mg}$ . 2 млн 160 тыс лет – это  $2160000/720000 = 3$  периода полураспада. За это время содержание изотопа  ${}^{26}\text{Al}$  уменьшится в  $2^3 = 8$  раз.

5. Пропускание избытка углекислого газа через образовавшийся раствор приведет к нейтрализации щелочи с образованием гидрокарбоната натрия и вытеснению еще более слабой, чем угольная, и нерастворимой в воде кислоты – гидроксида алюминия:  $\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ . Таким образом, в осадке **1** находится гидроксид алюминия, а в растворе после его отделения – гидрокарбонат натрия (вещество **Б**). Концентрация щелочи составляла 1 моль/л, следовательно, и его концентрация вроде должна быть такой же. Правда, это довольно высокая концентрация и не очевидно, все ли наше вещество осталось в растворе при  $0^\circ\text{C}$ , т. е. хватает ли его растворимости, или часть его оказалась в осадке **1**. К тому же в условии задачи сказано, что получен насыщенный раствор **Б**. Ответ на поставленный вопрос легко дадут результаты прокаливания осадка. В самом деле, нагревание гидроксида алюминия рано или поздно должно было привести к образованию оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , количество которого составляет половину от растворенного алюминия, т. е.  $0,5 \cdot 0,675/27 = 0,0125$  моля, а это всего  $0,0125 \cdot 102 = 1,275$  г. А у нас даже после прокаливания при  $2000^\circ\text{C}$  осталось 1,833 г. Стало быть, дополнительные  $1,833 - 1,275 = 0,558$  г в остатке **4** появились из-за присутствия в осадке **1** гидрокарбоната натрия.

Теперь наши сомнения развеялись, и мы можем точно сказать, что белый осадок **1** – это смесь  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Гидрокарбонат неустойчив и выше  $150^\circ\text{C}$  разложится:  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$ . Карбонат натрия с оксидом алюминия дает метаалюминат натрия:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$ . Чтобы не решать систему уравнений, посчитаем количество оксида натрия (свободного, или связанного, все равно) в остатке **4**:  $0,558/62 = 0,009$  моля или 0,018 моля в расчете на натрий. Получается, что в осадке **1** оказалось 0,018 моля  $\text{NaHCO}_3$ . Тогда его концентрация в остаточном растворе составит  $(0,1 \cdot 1 - 0,018)/0,1 = 0,82$  моль/л.

Итак, в остатке **4**  $0,675/27 = 0,025$  моля атомов алюминия и 0,018 моля атомов натрия, т. е. небольшой избыток Al сверх стехиометрии  $\text{NaAlO}_2$ . В таком случае остаток **4** – это смесь  $\text{NaAlO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При  $600^\circ\text{C}$  карбонат натрия еще устойчив. Его масса составляла  $0,009 \cdot 106 = 0,954$  г, остальные  $2,229 - 0,954 = 1,275$  г приходятся на соединение алюминия, что точно совпадает с нашим расчетом для его оксида. Таким образом, остаток **3** – это смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

С остатком **2** дело обстоит несколько сложнее. Мы уже договорились, что исходный гидрокарбонат при 250 °С превратится в карбонат, масса которого 0,954 г. Тогда  $2,454 - 0,954 = 1,5$  г – это соединение алюминия. Его молярная масса в расчете на 1 моль алюминия составит  $1,5/0,025 = 60$  г/моль, т. е.  $60 - 27 = 33$  г/моль приходится на что-то еще. Это что-то, безусловно, кислород и водород (больше нечему), причем ровно 2 моля атомов кислорода и 1 моль атомов водорода. Действительно, соединение состава  $AlO(OH)$  отвечает требованиям валентности, реально существует (диаспор, бёмит) и образуется при нагревании гидроксида алюминия до 200 °С:  $Al(OH)_3 = AlO(OH) + H_2O \uparrow$ . Дальнейшее нагревание (360–575 °С) приводит к его разложению на оксид алюминия и воду:  $AlO(OH) = Al_2O_3 + H_2O \uparrow$ . Остаток **2** – это смесь  $Na_2CO_3$  и  $AlO(OH)$ .

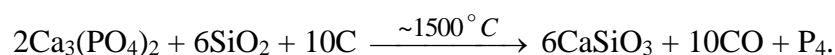
**Система оценивания:**

1. Определение алюминия 1б, подтверждение расчетом 1б	2 балла;
2. Все реакции (Эрстеда, Девиля и с NaOH) 2б, суть метода 1б	3 балла;
3. Химические свойства (уравнения реакций)	4 балла;
4. Распространенность 1б, распад 1б, содержание 1б	3 балла;
5. Качественный состав $4 \cdot 1 = 4$ б, название и концентрация <b>Б 1</b>	8 баллов
Итого 20 баллов	

**Задача 9-4 (автор Розова М. Г.)**

1. Элемент, содержащийся в большом количестве в рыбе, играющий важнейшую роль в процессах жизнедеятельности всех живых организмов, составляющий существенную часть костной ткани и зубной эмали человека, входящий в состав многих минеральных удобрений – **фосфор** (элемент **X**).

Основным промышленным способом получения фосфора является высокотемпературное прокалывание в электрических печах смеси **фосфорита** (минерал **В** –  $Ca_3(PO_4)_2$ , или точнее  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  – гидроксипатит), угля и кварцевого песка. Образующиеся при этом пары белого фосфора ( $P_4$ ) конденсируют под слоем воды:



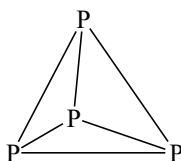
2. Рассчитаем молярную массу соединения **A**:

$M = 4,28 \cdot 29 = 124,12$  г/моль. Такая масса соответствует молекуле **P<sub>4</sub>**.

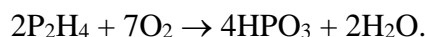
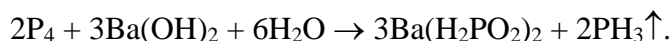
Рассчитаем молярную массу соединения при температуре 900 °С:

$M = 2,14 \cdot 29 = 62,06$  г/моль. Такая масса соответствует молекуле **P<sub>2</sub>**.

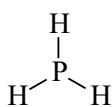
3. Молекула  $P_4$  представляет собой тетраэдр, в вершинах которого находятся атомы фосфора.



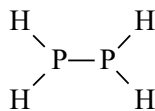
4. При нагревании белого фосфора с концентрированным раствором гидроксида бария образуется гипофосфит бария (соль **C**) и фосфин (соединение **D**), который вспыхивает на воздухе за счет небольшой примеси дифосфина (газа **E**):



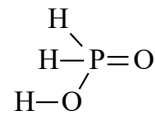
5. Графические формулы молекул фосфина, дифосфина и фосфорноватистой кислоты (**F**), образующейся при подкислении серной кислотой раствора гипофосфита бария:



фосфин  
**D**



дифосфин  
**E**



фосфорноватистая кислота  
**F**

Фосфорноватистая кислота – кислота одноосновная:  $H_3PO_2 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_2^-$ . Запишем выражение для константы диссоциации этой кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_2^-]}{[H_3PO_2]} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 0,1.$$

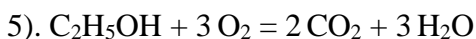
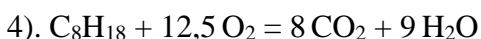
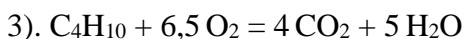
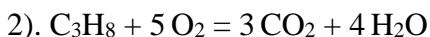
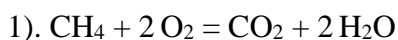
Решая полученное квадратное уравнение, получаем  $x = [H^+] \approx 0,06$  М.

### Система оценивания:

- |                                                               |                                |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1. Элемент <b>X</b>                                           | 2 балла;                       |
| Уравнение реакции получения <b>A</b>                          | 2 балла;                       |
| 2. Расчет молярной массы при 400 °С и 900 °С                  | по 0,5 балла                   |
| Формулы соединений                                            | по 0,5 балла                   |
| 3. Структурная формула молекулы <b>A</b>                      | 2 балла;                       |
| 4. Уравнения реакций <b>A</b> с $Ba(OH)_2$ и горения <b>E</b> | 2 балла $\times$ 2 = 4 балла;  |
| 5. Структурные формулы <b>D</b> , <b>E</b> и <b>F</b>         | 2 балла $\times$ 3 = 6 баллов; |
| 6. Расчет концентрации $H^+$                                  | 2 балла;                       |
|                                                               | Итого 20 баллов.               |

**Задача 9-5 (автор Каргов С. И.)**

1. Уравнения сгорания упомянутых в задаче углеводородов и этанола:



2. Значения стандартных тепловых эффектов для этих реакций при 298 К в расчёте на 1 моль и на 1 г моль топлива, а также на 1 моль образующегося  $\text{CO}_2$  приведены в таблице.

Вещество	$Q_r$ , кДж/моль	$M$ , г·моль <sup>-1</sup>	$Q_r$ , кДж/г	$Q_r$ , кДж/моль $\text{CO}_2$
$\text{CH}_4$	890,29	16	55,64	890,3
$\text{C}_3\text{H}_8$	2219,8	44	50,45	739,9
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	2876,8	58	49,60	719,2
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	5470,3	114	47,99	683,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1366,7	46	29,71	683,4

Из данных таблицы следует, что по количеству выделяющейся теплоты на единицу массы наиболее эффективным топливом из указанных углеводородов является метан, наименее эффективным – октан.

3. Из данных таблицы следует, что с точки зрения эмиссии  $\text{CO}_2$  наименее вреден метан, наиболее вреден – октан.

4. Из данных таблицы следует, что по количеству теплоты, выделяющейся на единицу массы, октан эффективнее этанола в  $47,99 / 29,71 = 1,62$  раза.

Как видно из данных таблицы, по количеству теплоты, выделяющейся на моль  $\text{CO}_2$ , октан и этанол практически не отличаются друг от друга. Тем не менее, использование в качестве топлива этанола по сравнению с октаном имеет следующие преимущества.

Во-первых, этанол относится к возобновляемым источникам энергии, поскольку его можно получать из возобновляемого растительного сырья. Полученный таким способом этанол называют биоэтанолом.

Во-вторых, этанол относится к так называемым «углерод-нейтральным» источникам энергии, поскольку при его сгорании выделяется столько же углекислого газа, сколько расходуется при его получении из растительного сырья.



***Система оценивания***

- |                                                                  |                |
|------------------------------------------------------------------|----------------|
| 1. За каждое правильное уравнение 1 балл                         | всего 4 балла  |
| 2. За каждый правильный тепловой эффект по 1,5 балла             | всего 6 баллов |
| 3. За каждый правильный тепловой эффект по 1,5 балла             | всего 6 баллов |
| 4. За правильный расчёт 2 балла, за указание преимуществ 2 балла | всего 4 балла. |

Итого 20 баллов