

**Министерство образования и науки РТ
Казанский федеральный университет**

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады
школьников по химии 2014–2015 гг.
Решения**

Авторы и составители: к.х.н. Седов И.А., Магсумов Т.И.

Инструкция для жюри

Жирным шрифтом выделены правильные ответы, за которые начисляются баллы, и разбалловка.

Во многих расчетных задачах оцениваются промежуточные шаги. Школьник может решать задачу не так, как в авторском решении, при этом, если он получил верный конечный ответ, решение должно быть оценено полным баллом как за этот ответ, так и за все шаги, ведущие к нему в авторском решении.

В многоступенчатых расчетных задачах за одну чисто арифметическую ошибку, приведшую к численно неверному ответу, суммарный балл за весь расчет не должен снижаться более чем наполовину.

Школьники могут использовать при решении как округленные до целого числа, так и точные (1-3 знака после запятой) атомные массы элементов. В последнем случае ответ может содержать больше значащих цифр, чем приведено в данном решении.

При проверке работ одну и ту же задачу у всех участников должен проверять один человек.

Максимальный балл за каждую задачу различен и указан в конце решения. Максимальный балл за все задачи в 8 классе 37 баллов, в 9 классе 59 баллов, в 10 классе 53 балла, в 11 классе 57 баллов.

8 класс

Задание 1.

- 1) HBr
- 2) H₂S
- 3) GeH₄
- 4) PH₃
- 5) CaH₂
- 6) SiH₄
- 7) AsH₃
- 8) SnH₄
- 9) CH₄
- 10) B₂H₆

За правильную формулу 1 балл; если верно определен только элемент, то 0,5 балла.

Всего максимум 10 баллов.

Задание 2.

1. $M(C_{27}H_{28}Br_2O_5S) = 12 \cdot 27 + 1 \cdot 28 + 80 \cdot 2 + 16 \cdot 5 + 32 = 624 \text{ г / моль (2 балла)}$

$$n(C_{27}H_{28}Br_2O_5S) = \frac{10\text{г}}{624\text{г / моль}} = 0.016\text{моль}$$

$$m(C_2H_5OH) = 1\text{л} \cdot 797,9\text{г / л} = 0,7979 \text{ кг (1 балл)}$$

Отсюда моляльность раствора равна:

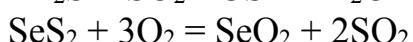
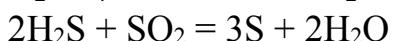
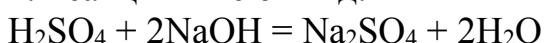
$$m(\text{раствор}) = \frac{0,016\text{моль}}{0,7979\text{кг}} = 0,020 \text{ моль / кг (2 балла)}$$

2. Бромтимоловый синий плохо растворим в воде, и такое его количество растворится лишь частично. (3 балла) (Если ответ связан с различиями плотности или молярной массы этанола и воды, 0 баллов).

Всего максимум 8 баллов.

Задание 3.

1. Реакции имеют вид:



H
Li
Na

O
S
Se

По 1,5 балла за каждый верно определенный элемент (название либо символ).

Всего максимум 9 баллов.

Задание 4.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
в	а	б	г	г	а	а	б	б	в

По 1 баллу за верный ответ. Если на вопрос указано более одного варианта, среди которых есть верный, 0 баллов.

Всего максимум 10 баллов.

9 класс

Задание 1.

- 1) $2\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2$
- 4) $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$
- 5) $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

1, 2 реакции по 1,5 балла; 3, 4, 5 реакции по 2 балла.

Всего максимум 9 баллов.

Задание 2.

- 10) HBr
- 11) H₂S
- 12) GeH₄
- 13) PH₃
- 14) CaH₂
- 15) SiH₄
- 16) AsH₃
- 17) SnH₄
- 18) CH₄

10) B₂H₆

За правильную формулу 1 балл; если верно определен только элемент, то 0,5 балла.

Всего максимум 10 баллов.

Задание 3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
в	в	а	в	г	в	б	б	а	в	д	г	в	г	а

По 1 баллу за верный ответ. Если на вопрос указано более одного варианта, среди которых есть верный, 0 баллов.

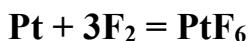
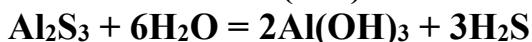
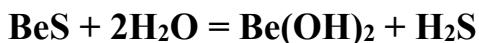
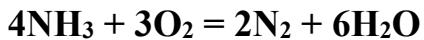
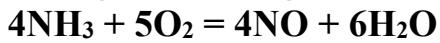
Всего максимум 15 баллов.

Задание 4.

1. Можно догадаться, что второй отрывок описывает известный опыт Лавуазье, в котором ртуть (Ve) реагирует с кислородом (Pc) воздуха, а в сосуде остается азот (Kk). Далее, аналоги кислорода – сера (Pk) и селен (Rc) образуют газообразные соединения с водородом (Jo). Jo₃Kk – аммиак NH₃. Чтобы окислить его до NO, необходим катализатор из платины (Sl). Два похожих по свойствам элемента, один из которых двух-, а другой трехвалентный – бериллий (Bz) и алюминий (Iz). Галлий (Vz) под названием

экаалюминий был предсказан Менделеевым. Платина может напрямую реагировать со фтором (Rp) с образованием гексафторида (PtF_6).

Ve – Hg, Pc – O, Pk – S, Rc – Se, Jo – H, Kk – N, Sl – Pt, Bz – Be, Iz – Al, Vz – Ga, Rp – F. (По 1 баллу за каждый элемент, если верно указано его название или символ, всего 11 баллов)



(По 0,5 балла за каждую реакцию)

Всего максимум 14 баллов.

Задание 5.

1. Так как при действии небольшого количества аммиака осадок не выпал только в пробирках 1, 2 и 3, то в этих пробирках находятся K_3PO_4 , NaOH и BaCl_2 . Далее, каждое вещество не должно давать осадка с двумя соседними номерами, кроме пробирок 1 и 7. Из этого условия ясно, что в пробирке №7 находится AgNO_3 . Нитрат серебра не дает осадка с только с $\text{Mg(NO}_3)_2$, который находится под цифрой 6. Фосфат калия и хлорид бария не дают осадка с NaOH , но дают осадок между собой, значит, NaOH находится в пробирке 2. ZnCl_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ находятся в пробирках 4 и 5. Фосфат калия дает осадок с обоими из них, а BaCl_2 – только с сульфатом алюминия. Значит, в пробирке 1 – K_3PO_4 , в пробирке 3 – BaCl_2 , ZnCl_2 – в пробирке 4, а $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – в пробирке 5.

1 – K_3PO_4

2 – NaOH

3 – BaCl_2

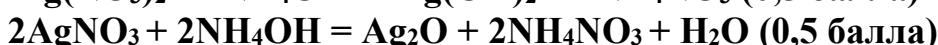
4 – ZnCl_2

5 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

6 – $\text{Mg(NO}_3)_2$

7 – AgNO_3

За каждое верно определенное вещество по 1 баллу, всего 7 баллов.



3. 4 и 7 – серебро и цинк образуют растворимые аммиачные комплексы.

За указание на пробирки с AgNO_3 и ZnCl_2 по 0,5 балла, всего 1 балл.

Всего максимум 11 баллов.

10 класс

Задание 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
г	а	б	а	б	д	г	в	г	г	б	б	б	г	в

По 1 баллу за верный ответ. Если на вопрос указано более одного варианта, среди которых есть верный, 0 баллов.

Комментарий: 6 – речь идет об энергии для 1 молекулы, а не 1 моля, 7 – 1,00 М раствор глюкозы имеет плотность, отличную от 1 г/мл (1,066 г/мл).

Всего максимум 15 баллов.

Задание 2.

$$PV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{mRT}{PV}$$

$$M = \frac{0,5755\text{г} \cdot 8,314\text{Дж / (моль} \cdot \text{К)} \cdot 288\text{K}}{2,55 \cdot 10^{-4}\text{м}^3 \cdot 50010\text{Па}} = 108\text{ г / моль (2 балла)}$$

Вычитаем из данной молекулярной массы атомную массу серы и получаем молекулярную массу остатка

$$M_{ocm} = (108 - 32)\text{г / моль} = 76\text{ г / моль}$$

Переберем возможные валентности серы 2, 4 и 6:

$$A_{r(ocm)} = \frac{M_{ocm}}{B}, \text{ где } B \text{ – валентность.}$$

Находим, что при валентности 4 атомная масса второго элемента равна 19. Это фтор. Формула соединения **SF₄**. (4 балла)

Всего максимум 6 баллов.

Задание 3.

$$1. M(A) = \frac{40}{0,625} = 64\text{ г / моль.}$$

Данная молярная масса соответствует карбиду кальция, который легко реагирует с водой. **A – CaC₂**.

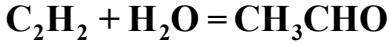
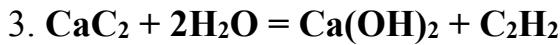
При взаимодействии карбида кальция с водой образуется ацетилен, который при гидратации в присутствии солей Hg²⁺ дает ацетальдегид. Качественной реакцией на альдегиды является реакция серебряного зеркала, описанная в задаче. **B – CH₃CHO**.

По 2 балла за каждое вещество, всего 4 балла.

2. Раствор **B** – реагент Толленса, или аммиачный раствор оксида серебра, содержащий комплекс [Ag(NH₃)₂]OH (2 балла за описание формулой или словами). Его можно приготовить по следующим реакциям:



(По 1 баллу за каждую реакцию)



По 1 баллу за каждую реакцию, всего 3 балла.

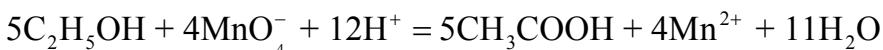
Всего максимум 11 баллов.

Задание 4.

1.



или



(3 балла за уравнение с верными коэффициентами, 1,5 балла за уравнение с верными веществами и неверными коэффициентами)

2. Количество перманганата, пошедшего на титрование:

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,0144\text{л} \cdot 0,0500\text{M} = 0,00072 \text{ моль}$$

Тогда концентрация этанола в пробе:

$$c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{0,00072 \text{ моль} \cdot \frac{5}{4}}{0,020\text{л}} = 0,045 \text{ моль / л}$$

Такая концентрация соответствует разбавленному раствору. Так как его разбавили в 50 раз, то исходная концентрация равна

$$c_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,045 \text{ моль / л} \cdot 50 = 2,25 \text{ моль / л (4 балла)}$$

3.



$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1\text{г}}{46\text{г / моль}} = 0,0217 \text{ моль}$$

Тогда на 1 моль:

$$\Delta H = \frac{29,7 \text{ кДж}}{0,0217 \text{ моль}} \approx 1370 \text{ кДж / моль (2 балла)}$$

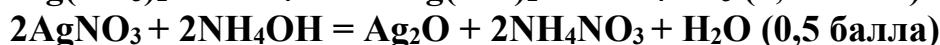
Всего максимум 10 баллов.

Задание 5.

1. Так как при действии небольшого количества аммиака осадок не выпал только в пробирках 1, 2 и 3, то в этих пробирках находятся K_3PO_4 , NaOH и BaCl_2 . Далее, каждое вещество не должно давать осадка с двумя соседними номерами, кроме пробирок 1 и 7. Из этого условия ясно, что в пробирке №7 находится AgNO_3 . Нитрат серебра не дает осадка с только с $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, который находится под цифрой 6. Фосфат калия и хлорид бария не дают осадка с NaOH , но дают осадок между собой, значит, NaOH находится в пробирке 2. ZnCl_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ находятся в пробирках 4 и 5. Фосфат калия дает осадок с обоими из них, а BaCl_2 – только с сульфатом алюминия. Значит, в пробирке 1 – K_3PO_4 , в пробирке 3 – BaCl_2 , ZnCl_2 – в пробирке 4, а $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – в пробирке 5.

- 1 – K₃PO₄**
- 2 – NaOH**
- 3 – BaCl₂**
- 4 – ZnCl₂**
- 5 – Al₂(SO₄)₃**
- 6 – Mg(NO₃)₂**
- 7 – AgNO₃**

За каждое верно определенное вещество по 1 баллу, всего 7 баллов.



3. 4 и 7 – серебро и цинк образуют растворимые аммиачные комплексы.

За указание на пробирки с AgNO₃ и ZnCl₂ по 0,5 балла, всего 1 балл.

Всего максимум 11 баллов.

11 класс

Задание 1.

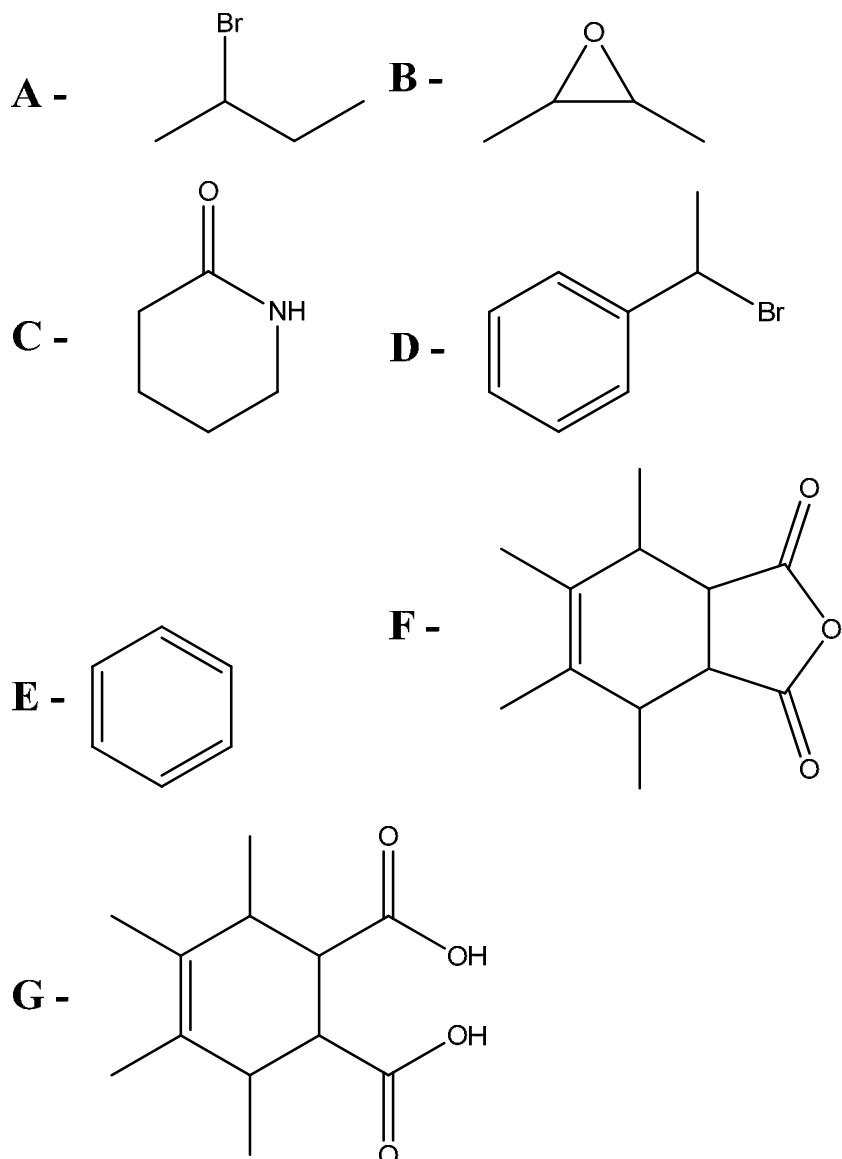
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
в	а	б	д	а	в	б	в	б	г	а	г	б	б	а

По 1 баллу за верный ответ. Если на вопрос указано более одного варианта, среди которых есть верный, 0 баллов.

Комментарий: 12 – 1,00 М раствор глюкозы имеет плотность, отличную от 1 г/мл (1,066 г/мл), 14 – равновесие смещается вправо, давление аммиака увеличивается, поэтому скорость обратной реакции растет.

Всего максимум 15 баллов.

Задание 2.



За каждое соединение по 2 балла.

Всего максимум 14 баллов.

Задание 3.



При взаимодействии воды с одним молем цинка образуется 1 моль водорода.

Чтобы вычислить объем, используем уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)} \cdot 733 \text{ К}}{93 \cdot 100000 \text{ Па}} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 = 0,66 \text{ л (2 балла)}$$

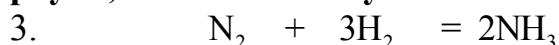
2. Когда поршень будет поднят так высоко, что разность атмосферного давления и давления столба ртути станет равна давлению ее насыщенных паров, то ртуть начнет кипеть, и подъем поршня выше не будет приводить к снижению давления в пространстве между поршнем и столбом ртути. Поэтому:

$$P_{\text{столба}} = 93 \text{ бар} - 5 \text{ бар} = 88 \text{ бар (1 балл)}$$

$$P_{\text{столба}} = \rho \cdot g \cdot h$$

$$h = \frac{P}{g \cdot \rho} = \frac{88 \cdot 100000 \text{ Па}}{8,87 \text{ м / с}^2 \cdot 12600 \text{ кг / м}^3} = 78,7 \text{ м (3 балла)}$$

(Если получен ответ 83,2 м – без учета давления насыщенного пара ртути, то всего за 2 пункта 2 балла).



В начале: 1 моль 3 моль 0 моль

В конце: $(1-x)$ $(3-3x)$ $2x$

Общее количество вещества уменьшилось во столько же раз, что и объем:

$$n(\text{после установления равновесия}) = \frac{1+3}{1,84} = 2,174 \text{ моль (1 балл)}$$

Тогда можно составить уравнение:

$$(1-x) + (3-3x) + 2x = 2,174 \text{ моль}$$

$$x = 0,913 \text{ моль.}$$

$$n(\text{NH}_3) = 0,913 \text{ моль} \cdot 2 = 1,826 \text{ моль (2 балла)}$$

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \quad (\text{1 балл за верную запись константы через давления}),$$

где $p_i = \chi_i \cdot p_{\text{общ}}$ – парциальное давление компонента i , χ – мольная доля компонента i .

$$n(\text{N}_2 \text{ в равновесии}) = 1 - 0,913 = 0,087 \text{ моль}$$

$$\chi(\text{N}_2) = \frac{0,087 \text{ моль}}{2,174 \text{ моль}} = 0,04$$

$$p_{\text{N}_2} = 0,04 \cdot 93 \text{ бар} = 3,72 \text{ бар}$$

$$n(H_2) = 3 - 3 \cdot 0,913 = 0,261 \text{ моль}$$

$$\chi(H_2) = \frac{0,261}{2,174} = 0,12$$

$$p_{H_2} = 0,12 \cdot 93 \text{ бар} = 11,16 \text{ бар}$$

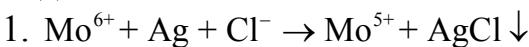
$$\chi(NH_3) = \frac{1,826}{2,174} = 0,84$$

$$p_{NH_3} = 0,84 \cdot 93 \text{ бар} = 78,12 \text{ бар}$$

$$K = \frac{78,12^2}{3,72 \cdot 11,16^3} = 1,18 \text{ (5 баллов)}$$

Всего максимум 16 баллов.

Задание 4.



Схематически можно записать:



При этом по данным титрования (последняя реакция) в 50 мл аликовты содержится:

$$n(Mo^{5+}) = n(Ce^{4+}) = 0,1160 \text{ моль} / л \cdot 0,02441 \text{ л} = 0,002832 \text{ моль}$$

Тогда концентрация Mo:

$$c(Mo) = \frac{0,002832 \text{ моль}}{0,05 \text{ л}} = 0,0566 \text{ моль} / \text{л (4 балла)}$$

2. Вероятно, что вещество состоит из 6 катионов аммония и одного молибдат-аниона, содержащего несколько атомов молибдена. Запишем его формулу в виде $(NH_4)_6Mo_xO_y \cdot 4H_2O$ (2 балла). 2,5 г соли содержит

$$0,002832 \cdot \frac{250}{50} = 0,0416 \text{ моль Mo. Тогда молярная масса молибдата равна:}$$

$$M = \frac{2,5}{0,01416 \cdot y} = 175,55 \cdot x \text{ г / моль}$$

С другой стороны, молярную массу можно записать как:

$$175,55x = 18 \cdot 6 + 96x + 16y + 18 \cdot 4 \quad (*)$$

Соединение должно быть электронейтральным, т.е. незаряженным:

$$(1) \cdot 6 + (+6) \cdot x + (-2) \cdot y = 0 \Rightarrow y = 3x + 3 \quad (**)$$

Подставляя данное выражение в (*) и решая уравнение относительно x , находим, что $x = 7$. Подставляя это значение в (**), находим $y=24$. Исходное соединение $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. (6 баллов) (За верный ответ без расчета всего за 2 пункта 4 балла).

Всего максимум 12 баллов.