

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

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады
школьников по химии 2011–2012 гг.
Решения**

Под редакцией к.х.н. Седова И.А.

Пояснение

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

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.

В многоступенчатых расчетных задачах наличие одной чисто арифметической ошибки, приведшей к неверному ответу, не должно повлечь за собой потерю более чем половины баллов по соответствующему пункту.

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

Максимальный балл за каждую задачу 10 баллов. Максимальный балл за все задачи в 8 классе 40 баллов, в 9 – 11 классах 50 баллов.

8 класс

Задача 1. (Автор – С.А. Зиганшина)

1. Масса 1 литра раствора равна:

$$m = \rho V = 1,219 \cdot 1000 = 1219 \text{ г.}$$

Найдем массу серной кислоты в 1 л раствора:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m \cdot \omega}{100\%} = \frac{1219 \cdot 30\%}{100\%} = 365,7 \text{ г}$$

Найдем количество серной кислоты:

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{365,7}{98} \approx 3,7 \text{ моль}$$

Значит, концентрация $c = 3,7 \text{ моль/л}$ (**6 баллов**).

2. Количество воды в 1 л раствора равно $\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,70 \cdot 1219}{18} \approx 47 \text{ моль.}$

Мольная доля серной кислоты $x(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{3,7}{3,7 + 47} \approx 0,073$ (**2 балла**), воды

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0,073 = 0,927$$
 (**2 балла**).

Всего максимум 10 баллов

Задача 2. (Автор – И.А. Седов)

а) При комнатной температуре жидкими являются только бром и ртуть. Однако таллий, идущий после ртути – твердое вещество. **Se, Br, Kr (2 балла)**

б) Атомные массы элементов, не имеющих стабильных изотопов, приводятся в квадратных скобках. **Bi, Po, At (2 балла)**

в) Только инертные газы He, Ne, Ar не реагируют ни с одним элементом, и только фтор непосредственно реагирует с криptonом и ксеноном. **F, Ne, Na (2 балла)**

г) Кислород проявляет максимальную степень окисления +2 в соединении со фтором OF₂. **C, N, O (2 балла)**

д) **Ga, Ge, As (2 балла)**

Всего максимум 10 баллов

Задача 3. (Автор – С.А. Зиганшина)

1. Окислитель – KClO₃ (**1 балл**), восстановитель – MnO₂ (**1 балл**).

2. **2 KOH + KClO₃ + 2 MnO₂ = 2 KMnO₄ + KCl + H₂O (3,5 балла).**

3. Для определения массы продукта необходимо знать, какое исходное вещество взято в недостатке. Для этого рассчитаем количества исходных веществ:

$$\nu(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{40}{56} = 0,71 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{KClO}_3) = \frac{m(\text{KClO}_3)}{M(\text{KClO}_3)} = \frac{20}{122,5} = 0,16 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{M(\text{MnO}_2)} = \frac{40}{87} = 0,46 \text{ моль}$$

Из уравнения реакции и рассчитанных количеств веществ видно, что KOH и MnO₂ взяты в избытке, а в недостатке взят KClO₃. Таким образом, масса продукта определяется количеством KClO₃.

$$m_{meop}(\text{KMnO}_4) = \nu(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) = 2\nu(\text{KClO}_3) \cdot M(\text{KMnO}_4) = \frac{2 \cdot 20}{122,5} \cdot 158 \approx$$

≈ 52 г (4,5 балла)

2 балла, если найдено, что KClO₃ в недостатке, и неверных/отсутствующих дальнейших расчетах

Всего максимум 10 баллов

Задача 4. (Автор – И.А. Седов)

1. По закону Архимеда подъемная сила (в кг) равна $(\rho_{\text{воздуха}} - \rho_{\text{газа}})V_{\text{шара}}$. Плотность водорода при 0 °C составляет $2/22,4 = 0,089 \text{ г/л}$. Следовательно монгольфер поднимет $(1,29 - 0,946) \cdot 1500 = 516 \text{ кг (3 балла)}$, а шарльер $(1,29 - 0,089) \cdot 1500 = 1800 \text{ кг (3 балла)}$. Если при расчете участник пренебрежет плотностью водорода, 1 балл.).

2. Гелий (2 балла).

3. В нем легко может образоваться **взрывоопасная смесь водорода и кислорода воздуха**, которая к тому же будет подогреваться открытым пламенем (2 балла).

Всего максимум 10 баллов

9 класс

Задача 1. (Автор – И.А. Седов)

1. В состав соединений I-III, помимо железа, могут входить только кислород и сера. На 1 атом железа в соединениях I-III содержится, соответственно,

$$\frac{56}{0,724} - 56 = 21,3; \quad \frac{56}{0,699} - 56 = 24; \quad \frac{56}{0,635} - 56 = 32 \text{ атомных единиц массы.}$$

Значит, I – Fe_3O_4 (1,5 балла), где на 1 атом железа приходится $4/3$ атома кислорода массой $16 \cdot 4/3 = 21,3$; II – Fe_2O_3 (1,5 балла), $3/2$ атома кислорода; а в состав III может входить либо 2 атома кислорода, либо 1 атом серы, но поскольку оксида FeO_2 не существует, III – FeS (2 балла).

2. Минимальная масса огарка получится при образовании продукта с максимальным содержанием железа – Fe_3O_4 – и составит $1000 \text{ кг} \cdot \frac{56}{0,724 \cdot 56 + 2 \cdot 32} \approx 640 \text{ кг}$ (2 балла). В соответствии с уравнением реакции

обжига $3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$ выделяется $\frac{1000}{56 + 2 \cdot 32} \cdot 2 = 16,7 \text{ моль}$ (если

в итоге объем газа рассчитан неверно, за этот шаг 1 балл) сернистого газа, который займет в соответствии с уравнением состояния идеального газа

объем $V = \frac{nRT}{p}$ (если **в итоге объем газа рассчитан неверно, за эту формулу 1 балл**). $V = \frac{16,7 \cdot 8,314 \cdot (800 + 273)}{100000} = 1,5 \text{ м}^3$ (3 балла).

Всего максимум 10 баллов

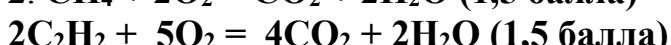
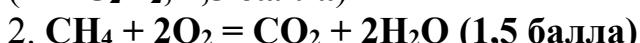
Задача 2. (Автор – М.А. Зиганшин)

1. По значению количества теплоты, выделившейся при сгорании, можно найти количество молей вещества и определить молярную массу:

$$M(A) = \frac{m(A) \cdot Q_{\text{молярн}}}{Q} = \frac{0,150 \cdot 803}{7,55} = 16,0;$$

$$M(B) = \frac{0,250 \cdot 2511}{24,15} = 26,0.$$

Это соответствует молярным массам метана (A – CH_4 , 2,5 балла) и ацетилена (B – C_2H_2 , 2,5 балла)



3. Количество молей кислорода в соответствии с уравнениями сгорания равно:

$$\nu(O_2) = 2\nu(CH_4) + \frac{5}{2}\nu(C_2H_2) = 2 \frac{m(CH_4)}{M(CH_4)} + \frac{5}{2} \frac{m(C_2H_2)}{M(C_2H_2)} = 2 \cdot \frac{15}{16} + \frac{5}{2} \cdot \frac{25}{26} = 4,3$$

МОЛЬ

Масса кислорода равна $4,3 \cdot 32 = 138$ г (2 балла).

Всего максимум 10 баллов

Задача 3. (Авторы – А.К. Гатиатулин, И.А. Седов)



2. Гидроксид лития только поглощает CO_2 и не выделяет кислорода (1 балл). Чистый надпероксид выделяет больше кислорода по объему, чем поглощает CO_2 , в результате чего содержание кислорода в воздухе и давление поднимется выше нормального (1 балл).

3. 1 моль гидроксида лития весит меньше, чем гидроксида калия, что критично при запуске ракеты (1 балл).

4. Как видно из уравнений реакций, для того, чтобы на 1 моль CO_2 получался 1 моль кислорода, нужно взять 1 моль $LiOH$ на 2 моля KO_2 , т.е. $7+16+1 = 24$ г $LiOH$ на $2 \cdot (39+2 \cdot 16) = 142$ г KO_2 . Соотношение масс составляет 1:5,9 (3 балла) (или 14% $LiOH$, 86% KO_2).

Всего максимум 10 баллов

Задача 4. (Автор – И.А. Седов)

а) При комнатной температуре жидкими являются только бром и ртуть. Однако таллий, идущий после ртути – твердое вещество. **Se, Br, Kr (2 балла)**

б) Только инертные газы He, Ne, Ar не реагируют ни с одним элементом, и только фтор непосредственно реагирует с криптоном и ксеноном. **F, Ne, Na (2 балла)**

в) Кислород проявляет максимальную степень окисления +2 в соединении со фтором OF_2 . **C, N, O (2 балла)**

г) **Si, P, S (2 балла)**

д) **N, O, F (2 балла)**

Всего максимум 10 баллов

Задача 5. (Автор – И.А. Седов)

1. Осадок выпадает только при слиянии раствора хлорида бария с сульфатами. Поэтому **5 – $BaCl_2$ (1 балл)**. Катион магния, в отличие от калия, дает осадок с раствором аммиака. Поэтому **6 – $MgSO_4$ (1 балл), 1 – K_2SO_4 (1 балл), 3 – KCl (1 балл)**. В избытке аммиака растворим гидроксид цинка (**2 – $ZnCl_2$, 1 балл**) и нерастворим гидроксид алюминия (**4 – $AlCl_3$, 1 балл**).

Всего за установление содержимого пробирок 6 баллов.



Если реакции верно записаны в сокращенном ионном виде, баллы не снижаются. Всего за реакции максимум 4 балла.

Всего максимум 10 баллов

10 класс

Задача 1. (Автор – А.К. Гатиатулин)

1. Если образовалось 0,0122 моль серной кислоты, то было взято $0,0122/n$ молей сульфида X_2S_n . Тогда его молярная масса $M(X_2S_n) = n/0,0122$, а атомная масса $X M(X) = n \cdot (1/0,0122 - 32)/2 = 25n$. При $n = 1$ и 2 таких элементов нет, при $n = 3$ атомную массу 75 имеет мышьяк As (3 балла), при больших n нет разумных (с учетом степени окисления n) вариантов. Сульфид – As_2S_3 (1 балл). Кислота, содержащая 52,8% мышьяка – H_3AsO_4 (2 балла).



(2 балла. В случае ошибки при расстановке коэффициентов 1 балл)



(2 балла. В случае ошибки при расстановке коэффициентов 1 балл)

Всего максимум 10 баллов

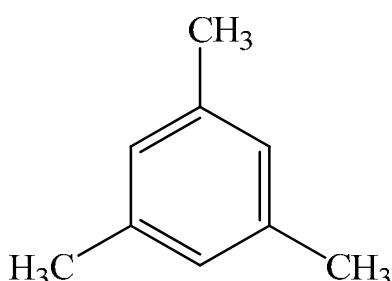
Задача 2. (Автор – А.К. Гатиатулин)

1. После пропускания через бромную воду молярная масса газа составила $1,425 \cdot 29 \cdot 1,0645 = 44$ г/моль. Значит, один из углеводородов пропан C_3H_8 , который не реагирует с бромом. Молярная масса M второго компонента смеси должна удовлетворять условию: $1,425 \cdot 29 = 44 \cdot (1/3) + M \cdot (2/3)$. Отсюда $M = 40$ г/моль, что соответствует пропину или пропадиену, однако для последнего не пойдет реакция с подкисленным раствором сульфата ртути и нехарактерны превращения над активированным углем.

За каждую верную молярную массу по 1 баллу, всего 2 балла.

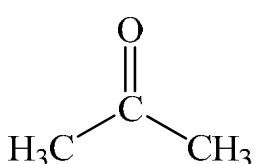
A – $CH_3-C\equiv CH$, пропин. B – $CH_3-CH_2-CH_3$, пропан.

C – 1,3,5-триметилбензол

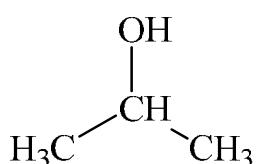


За верные структуры A и B по 1 баллу, за C 1,5 балла, за каждое верное название по 0,5 балла, всего максимум 5 баллов. В случае вещества С 1,2,4-триметилбензол и его структурная формула также засчитывается как правильный ответ.

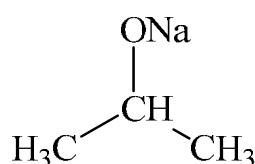
2. D



E



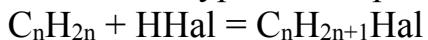
F



**За каждую верную структуру по 1 баллу.
Всего максимум 10 баллов**

Задача 3. (Автор – М.А. Зиганшин)

1. Запишем уравнение реакции:



Из уравнения следует, что:

$$\frac{m(C_nH_{2n})}{m(HHal)} = \frac{M(C_nH_{2n})}{M(HHal)} = \frac{5,00}{14,63 - 5,00} = 0,52$$

Т.е. молярные массы алкена и галогеноводорода относятся как 0,52:1.

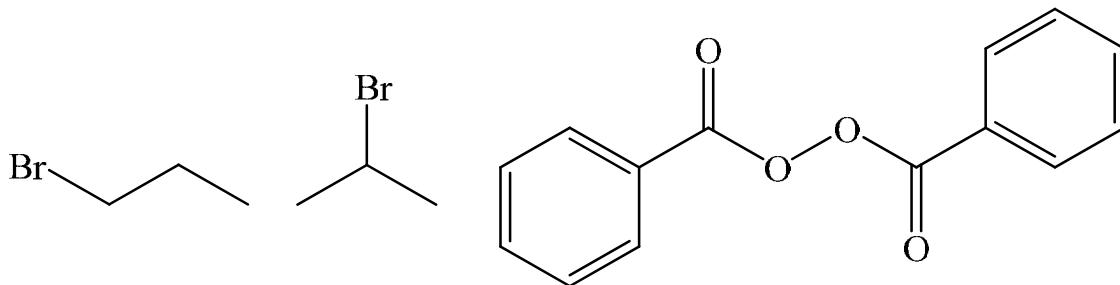
Составим таблицу молекулярных масс галогеноводородов и соответствующих им возможных значений молярной массы неизвестного алкена:

HHal	$M(HHal)$, г/моль	$0,52 M(HHal)$
HF	20	10,4
HCl	36,5	19,0
HBr	81	42
HI	128	66,5

Алкены имеют молярную массу, кратную 14, но не меньше 28. Единственный возможный вариант из таблицы – пропен **C₃H₆ (4 балла)** с $M = 42$ г/моль и **HBr (4 балла)**.

2. В присутствии перекисей реакция идет по радикальному механизму, при этом в основном образуется (против правила Марковникова) 1-бромпропан и лишь в небольшом количестве 2-бромпропан.

A (0,5 балла) B (0,5 балла) Перекись бензоила (1 балл)



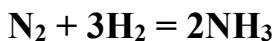
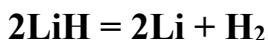
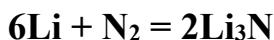
Всего максимум 10 баллов

Задача 4. (Автор – А.В. Герасимов)

1. Литий – единственный металл, который реагирует с азотом при комнатной температуре. Если этот факт не был известен, можно вычислить его по массовым долям...

- A – Li**
B – Li₃N
C – Li₂NH
D – LiH
E – LiNH₂
F – NH₃
G – H₂

По 1 баллу за каждое вещество, всего 7 баллов.



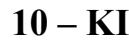
По 0,3 балла за каждую реакцию, всего 2,1 балла.

2. Для синтеза аммиака из элементов необходимы высокое давление, относительно высокая температура и наличие катализатора (**по 0,3 балла за каждый из 3 факторов, всего 0,9 балла**).

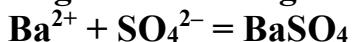
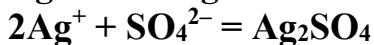
Всего максимум 10 баллов

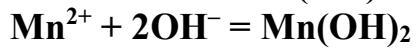
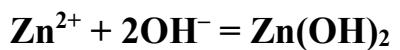
Задача 5. (Автор – И.А. Седов)

1. Очевидно, что 7 – AgNO₃, дающий светло-желтый осадок с KBr (3), желтый с KI (10), а с сульфатами и хлоридами – белый осадок. Также осадок выпадает при слиянии раствора хлорида бария с сульфатами магния и калия. Поэтому 6 – BaCl₂. Катион магния, в отличие от калия, дает осадок гидроксида с раствором аммиака. Поэтому 2 – MgSO₄, 9 – K₂SO₄. На воздухе темнеет гидроксид марганца, 1 – MnCl₂. В избытке аммиака растворим гидроксид цинка (5 – ZnCl₂) и нерастворим гидроксид алюминия (8 – AlCl₃), оставшийся раствор 4 – KCl.



По 0,5 балла за каждое вещество, всего 5 баллов.





По 0,3 балла за каждое уравнение, всего 3,3 балла. Если написаны молекулярные уравнения реакций, максимум тоже 3,3 балла, по 0,3 балла только за те реакции, для которых сокращенные ионные уравнения отличаются.

2. В аммиаке растворяются сульфат и галогениды серебра, кроме AgI. Это AgCl, AgBr, Ag₂SO₄ (1 балл, если указаны эти 3 вещества; 0,5 балла, если указаны 2 из этих 3 веществ и/или кроме них указан AgI).

Пример реакции растворения: AgCl + 2NH₃ = [Ag(NH₃)₂]⁺ + Cl⁻ (0,7 балла за верное уравнение для любого из 3 веществ).

Всего максимум 10 баллов

11 класс

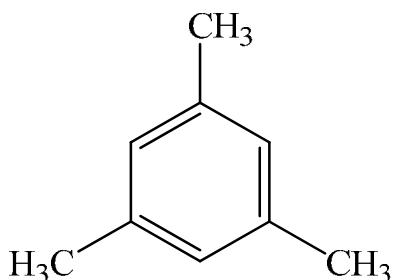
Задача 1. (Автор – А.К. Гатиатулин)

1. После пропускания через бромную воду молярная масса газа составила $1,425 \cdot 29 \cdot 1,0645 = 44$ г/моль. Значит, один из углеводородов пропан C_3H_8 , который не реагирует с бромом. Молярная масса M второго компонента смеси должна удовлетворять условию: $1,425 \cdot 29 = 44 \cdot (1/3) + M \cdot (2/3)$. Отсюда $M = 40$ г/моль, что соответствует пропину или пропадиену, однако для последнего не пойдет реакция с подкисленным раствором сульфата ртути и нехарактерны превращения над активированным углем.

За каждую верную молярную массу по 1 баллу, всего 2 балла.

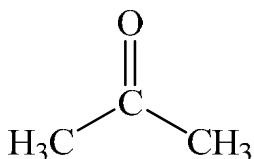
A – $CH_3-C\equiv CH$, пропин. B – $CH_3-CH_2-CH_3$, пропан.

C – 1,3,5-trimетилбензол

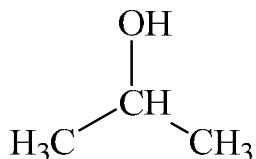


За каждую верные структуры А и В по 1 баллу, за С 1,5 балла, за каждое верное название по 0.5 балла, всего максимум 5 баллов. В случае вещества С 1,2,4-триметилбензол и его структурная формула также засчитывается как правильный ответ.

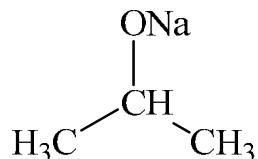
2. D



E



F

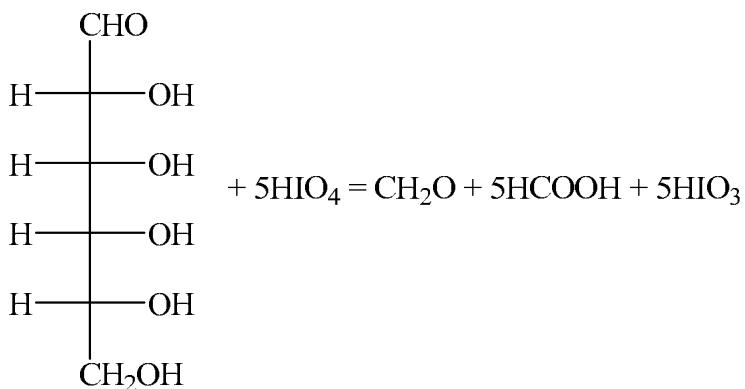
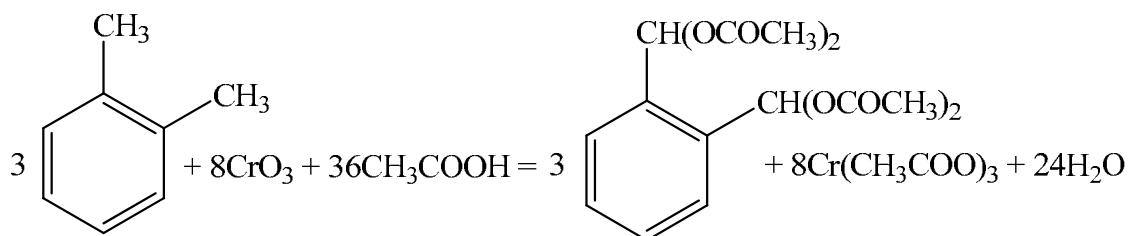
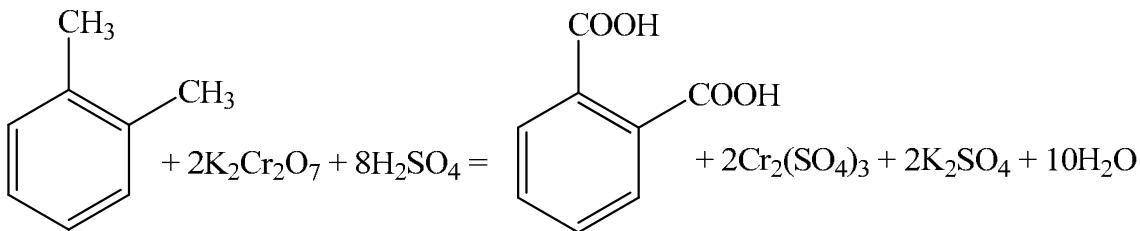


За каждую верную структуру по 1 баллу.

Всего максимум 10 баллов

Задача 2. (Автор – И.А. Седов)

Наиболее рационально рассуждать так. Потерю атома водорода или присоединение группы OH при окислении можно считать потерей 1 электрона, а присоединение 1 кислорода – 2 электронов. Суммируя эти потери, можно найти общее число отдаваемых органическим соединением “электронов” и уравнять любую реакцию окисления.



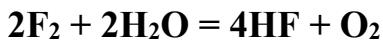
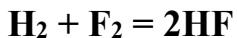
По 2,5 балла за верные коэффициенты каждой реакции.

(Многие органические окислительно-восстановительные реакции формально можно уравнять несколькими способами, но это не будет соответствовать реальным химическим процессам. Яркий пример – реакция 4, где перед иодной кислотой можно поставить любой целый коэффициент от 1 до 6. На самом же деле 1 молекула иодной кислоты тратится на разрыв 1 связи C–C, а всего разрывается 5 связей. За другие формально правильные варианты расстановки коэффициентов 1,5 балла вместо 2,5.)

Всего максимум 10 баллов

Задача 3. (Автор – А.В. Герасимов)

Самым распространенным элементом во Вселенной является водород. Следовательно соединение **A** – H_2 . Простое вещество **B**, при комнатной температуре реагирующее с водой и со взрывом реагирующее с водородом – F_2 . Следовательно, **C** – HF , **D** – O_2 . При пропускании электрических разрядов через смесь фтора и кислорода при низкой температуре образуется “фторид озона” **E** состава O_3F_2 .



За каждую верную формулу A – D 1,5 балла, всего 6 баллов, за формулу E 2,5 балла, за каждое верное уравнение реакции с коэффициентами 0,5 балла, всего 1,5 балла.

Всего максимум 10 баллов

Задача 4. (Автор – А.К. Гатиатулин)

1. $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_4$. (2 балла)

2. Отношение числа атомов хлора к кислороду равно $(31,684/35,5):(6,355/16) = 2,25$. Формула хлороформа CHCl_3 , поэтому атомов кислорода в комплексе останется 4, а число атомов хлора $4 \cdot 2,25 = 9$, т.е. каликсарен связал 3 молекулы CHCl_3 . Состав комплекса **Calix·3CHCl₃** (2,5 балла).

3. При нагревании комплекса бензол полностью испаряется, и остается твердый каликсарен. Молярная масса каликсарена равна $44 \cdot 12 + 56 \cdot 1 + 4 \cdot 16 = 648$ г/моль. Он связывает $648 \cdot \frac{5,68}{100 - 5,68} = 39$ г, или 0,5 моля бензола.

Поэтому состав комплекса **Calix·0,5C₆H₆** или **2Calix·C₆H₆** (3 балла).

4. Из $0,879 \cdot 20 = 17,6$ мг бензола в ячейке с каликсареном связалось $17,6 - 3,1 = 14,5$ мг, или 0,186 ммоль. Количество каликсарена $120/648 = 0,185$ ммоль, т.е. связывание произошло в соотношении 1:1. Состав комплекса **Calix·C₆H₆** (2,5 балла).

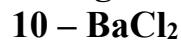
При отсутствии расчетов за верный состав комплекса 1 балл.

Всего максимум 10 баллов

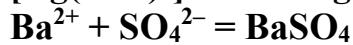
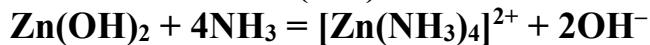
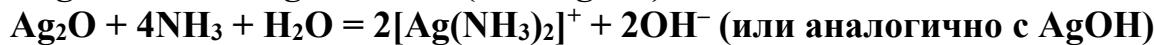
Задача 5. (Автор – И.А. Седов)

1. При действии раствора аммиака на растворы солей выпадают осадки нерастворимых гидроксидов металлов, а в случае солей серебра образуется бурый осадок оксида серебра, растворимый в избытке аммиака с образованием комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, поэтому **9** – AgNO_3 . В избытке аммиака также растворим белый осадок гидроксида цинка, **1** – ZnCl_2 . На воздухе темнеет гидроксид марганца, **5** – MnCl_2 . В пробирка 2 и 3 находятся MgSO_4 и AlCl_3 . Раствор из пробирки 9, содержащий катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, уже

не будет давать осадка с сульфатами и галогенидами, кроме иодида. Поэтому **8 – KI**. В оставшихся пробирках 4, 6, 7 и 10 находятся KCl, KBr, K₂SO₄ и BaCl₂. Из них только BaCl₂ может вызвать выпадение дополнительного объема осадка в растворе, где изначально находился сульфат магния. Он также дает осадок с сульфатом калия. Значит, **10 – BaCl₂, 3 – MgSO₄, 7 – K₂SO₄, 2 – AlCl₃**.



По 0,7 балла за каждое вещество, всего 5,6 балла.



По 0,3 балла за каждое уравнение, всего 3 балла. Если написаны молекулярные уравнения реакций, максимум тоже 3 балла, по 0,3 балла за реакцию.

2. Мальчик должен был смешивать небольшие пробы растворов в **чистых пробирках**, чтобы оставалось некоторое количество исходных растворов (**0,7 балла за верное объяснение ошибки**).

3. При добавлении нитрата серебра KBr дает **светло-желтый** осадок AgBr, а KCl – **белый** осадок AgCl. (**0,7 балла за верный способ различения**).

Всего максимум 10 баллов