

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

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады
школьников по химии 2018–2019 гг.
Решения**

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.

Уравнения реакций с неверными или отсутствующими коэффициентами, как правило, оцениваются в половину от максимального количества баллов, а в тех случаях, когда уравнения без коэффициентов приведены в самом условии, в 0 баллов.

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 36 баллов, в 9 классе 47 баллов, в 10 классе 47 баллов, в 11 классе 45 баллов.

9 класс

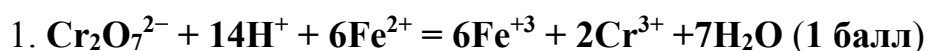
Задание 1.

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

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

Всего максимум 10 баллов.

Задание 2.



3. Найдем количество дихромата калия, пошедшего на титрование:

$$v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,0275 \times 5,94}{1000} = 1,63 \cdot 10^{-4} \text{ моль, отсюда масса сульфата железа в 2 г насыщенного раствора: } m(\text{FeSO}_4) = 1,63 \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot 152 = 0,149 \text{ г и массовая доля равна } \omega(\text{FeSO}_4) = \frac{0,149}{2,00} \cdot 100\% = 7,5\% \text{ (2 балла)}$$

4. Найдем массу раствора после выпадения осадка:

$$m(\text{p-pa}) = 100 + 48,81 - 79,87 = 68,94 \text{ г.}$$

Содержание FeSO_4 в этом растворе:

$$m_o(\text{FeSO}_4) = 68,94 \cdot 0,075 = 5,17 \text{ г.}$$

Тогда в кристаллогидрате масса сульфата железа:

$$m_{\text{кр}}(\text{FeSO}_4) = 48,81 - 5,17 = 43,64 \text{ г.}$$

Остальная масса осадка приходится на воду: $m(\text{H}_2\text{O}) = 79,34 - 43,64 = 35,7 \text{ г.}$

Отношение $\text{FeSO}_4 : \text{H}_2\text{O} = \frac{43,6}{152} : \frac{35,7}{18} = 0,144 = 1:7$, следовательно, формула кристаллогидрата – **$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$** (3 балла)

5. В растворе находится 5,17 г сульфата железа или при пересчете на кристаллогидрат: $m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{\text{p-p}} = \frac{5,17 \cdot 278}{152} = 9,46 \text{ г.}$

Масса кристаллизационной воды $m_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 9,46 - 5,17 = 4,29 \text{ г.}$ Масса воды как растворителя $m(\text{H}_2\text{O}) = 68,94 - 9,46 = 59,48 \text{ г.}$ Отсюда вычислим растворимость в 100 г воды:

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{100\text{г}} = \frac{100 \cdot 9,46}{59,48} = 15,9 \text{ г на 100 г воды (3 балла)}$$

Всего максимум 10 баллов.

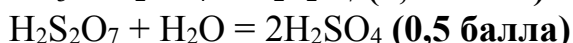
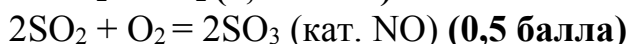
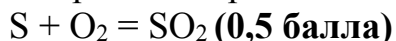
Задание 3.

1) Молярная масса **В** ровно в 2 раза больше молярной массы **Б**. Учитывая, что **Б** – простое газообразное вещество, следует предположить, что речь идет о

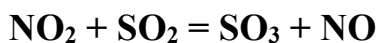
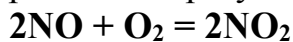
реакции кислорода и серы. Тогда **А – S (1 балл), Б – O₂ (1 балл), В – SO₂ (1 балл).**

Молярная масса **Г** равна $M(\Gamma) = 32 \cdot (1 - 0,0625) = 30$ г/моль. Газ с такой молярной массой – оксид азота (II). Таким образом, **Г – NO (1 балл).** Найдем молярную массу **Ж**: $M(\text{Ж}) = 64 \cdot 1,25 = 80$ г/моль, **Ж – SO₃ (1 балл).** Определим массу **К**, взаимодействующую с 1 молем SO₃: $m(\text{К}) = 80/0,82 = 98$ г/моль. Кислота **К – H₂SO₄ (1 балл), а К₁ – пиросерная кислота H₂S₂O₇ (1 балл).**

2. Уравнения реакций:

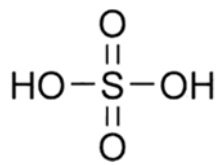


3. Оксид азота(II) реагирует с кислородом воздуха, образуя сильный окислитель оксид азота (IV), который реагирует с оксидом серы (II). В этой реакции образуется оксид серы (VI) и вновь выделяется оксид азота (II).

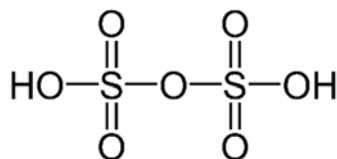


(За каждую реакцию по 0,5 балла)

4.



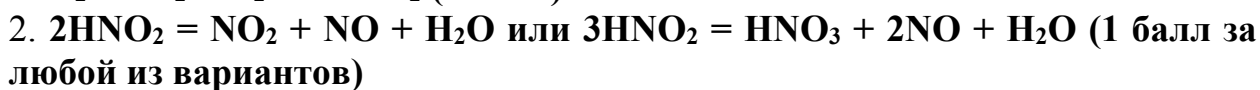
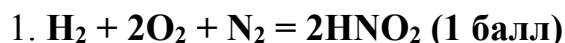
К (0,5 балла)



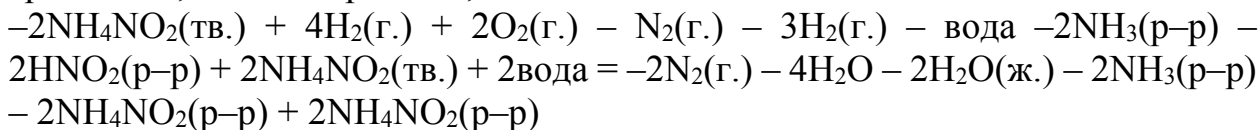
К₁ (0,5 балла)

Всего максимум 11 баллов.

Задание 4.



3. Проще всего получить уравнение реакции образования HNO₂(р-р) путем сложения или вычитания приведенных реакций с некоторыми коэффициентами, при этом ее энтальпия будет равна сумме энтальпий этих реакций с соответствующими коэффициентами. Искомая реакция записывается как H₂ + 2O₂ + N₂ + вода = 2HNO₂ (р-р). Можно убедиться, что для первой реакции нужно использовать коэффициент –2, для второй 2, для третьей –1, для четвертой –2, для пятой 2:



Сокращая и перенося вещества с отрицательным коэффициентом в другую часть уравнения, получаем уравнение H₂ + 2O₂ + N₂ + вода = 2HNO₂ (р-р).

Отсюда выражение для энтальпии образования 1 моля азотистой кислоты в растворе:

$$\Delta H(\text{HNO}_2(\text{p-p})) = -\Delta H_1 + \Delta H_2 - 0,5\Delta H_3 - \Delta H_4 + \Delta H_5 \text{ (3 балла)}$$

$$4. \Delta H(\text{HNO}_2(\text{p-p})) = -120,25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ (2 балла)}$$

Всего максимум 7 баллов.

Задание 5.

A – 47, Б – 1869, В – 35, Г – 6, Д – 137, Е – 96485, Ж – 117, З – 1,95 или 1,96, И – 314, Й – 108, К – 273, Л – 0,5, М – 14, Н – 1000, О – 4,18.

По 0,5 балла за каждый верный ответ, кроме вопросов З, И и Л, за верные ответы на которые по 1 баллу.

Всего максимум 9 баллов.

10 класс

Задание 1.

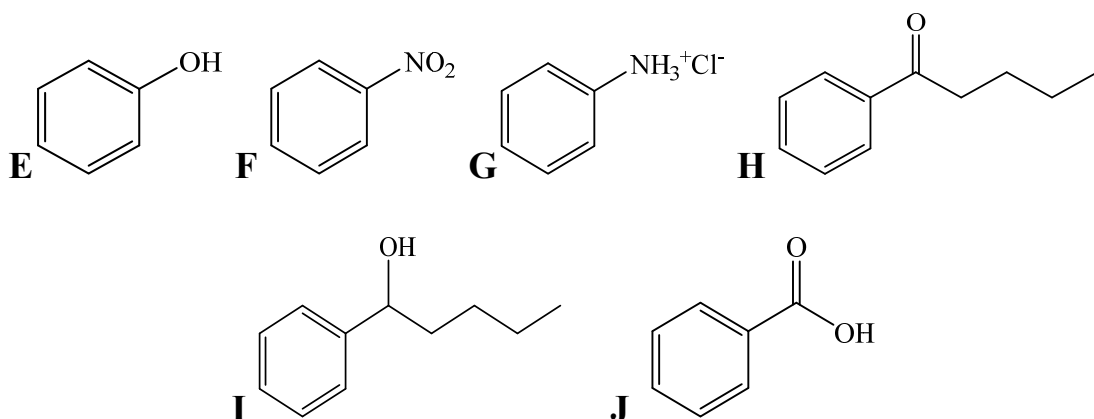
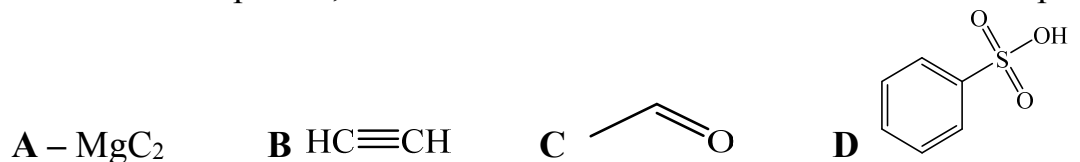
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
г	в	б	а	в	а	б	а	а	г

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

Всего максимум 10 баллов.

Задание 2.

Получение бензола реакций с активированным углем указывает на то, что **В** – ацетилен, тогда **А** – карбид некоторого металла. Так как массовые доли углерода и металла равны, то неизвестный металл – магний. Таким образом:



За каждую верную структуру по 1 баллу.

Всего максимум 10 баллов.

Задание 3.

1. Следует предположим, что **Ж** – оксид, получаемый разложением гидроксида. Пусть его формула X_2O_n , где n – целое число, а **X** – неизвестный элемент. Поскольку дана массовая доля кислорода в соединении, молярную

массу неизвестного элемента можно выразить как $M(X) = \frac{8n}{0,3006} - 8n$. Перебирая различные n , ищем элементы с близким значением атомной массы:

	n							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$M(X)$	18.6	37.2	55.8	74.5	93.1	111.7	130.3	148.9
	–	–	Fe	As	Nb	–	–	Sm

Однако с учетом степени окисления и красной окраски оксида очевидно, что **Ж – Fe₂O₃ (0,5 балла)**. Тогда вероятно, что **А – Fe (0,5 балла)**, а **Б – Fe₃O₄ (1 балл)**.

Fe₃O₄ – смешанный оксид железа (II) и железа (III). Значит **В** и **Г** – хлориды железа (II) и (III), с учетом образования Fe₂O₃ из **В** **В – FeCl₃ (0,5 балла)**, **Г – FeCl₂ (0,5 балла)**, **Д – Fe(OH)₃ (0,5 балла)**, **Е – Fe(OH)₂ (0,5 балла)**. Если участник указал для **В** и **Г** верные формулы с кристаллизационной водой, то этот ответ также оценивается как верный.

2. Хлориды железа могут кристаллизоваться в виде кристаллогидратов. Пусть их формулы FeCl₃· n H₂O и FeCl₂· m H₂O, тогда можно записать:

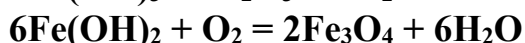
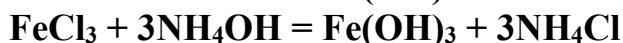
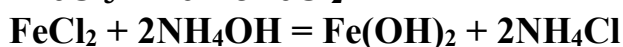
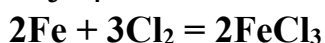
$$0,3552 = \frac{16n}{162,5+18n}$$

Отсюда $n = 6$, следовательно, формула кристаллогидрата **В – FeCl₃·6H₂O (1,5 балла)**.

Аналогично для m :

$$0,3219 = \frac{16m}{127+18m}$$

$m = 4$, следовательно, формула кристаллогидрата **Г – FeCl₂·4H₂O (1,5 балла)**.

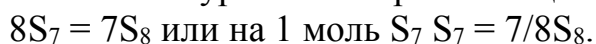


По 0,5 балла за каждую реакцию.

Всего максимум 11 баллов.

Задание 4.

1. Запишем уравнение протекающего перехода:



$\Delta H = 7 \cdot 260,0 - 7/8 \cdot 8 \cdot 263,3 = -23,1$ кДж/моль (2 балла. Если получен ответ +23,1, то 1 балл).

$$2. [S_8] = \frac{0,9892}{8 \cdot 32} = 3,86 \cdot 10^{-3} \text{ М (1 балл).}$$

$$[S_7] = \frac{0,0076}{7 \cdot 32} = 3,39 \cdot 10^{-5} \text{ М (1 балл).}$$

$$3. K = \frac{[S_8]^7}{[S_7]^8} \text{ (1,5 балла, также засчитывается } K = \frac{[S_8]^{7/8}}{[S_7]})$$

При 298К константа равна:

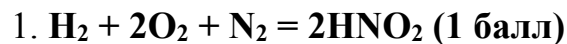
$$K = \frac{(3,86 \cdot 10^{-3})^7}{(3,39 \cdot 10^{-5})^8} = 7,32 \cdot 10^{18} \text{ (1,5 балла, также засчитывается } K = 228).$$

$$4. \Delta G = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln(7,32 \cdot 10^{18}) / 8 / 1000 = -13,45 \text{ кДж (1 балл)}$$

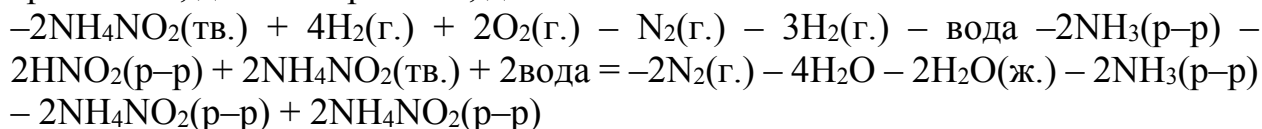
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-23,1 + 13,45}{298} \cdot 1000 = -32 \text{ Дж (1 балл)}$$

Всего максимум 9 баллов.

Задание 5.



3. Проще всего получить уравнение реакции образования $\text{HNO}_2(\text{p-p})$ путем сложения или вычитания приведенных реакций с некоторыми коэффициентами, при этом ее энтальпия будет равна сумме энтальпий этих реакций с соответствующими коэффициентами. Искомая реакция записывается как $\text{H}_2 + 2\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{вода} = 2\text{HNO}_2(\text{p-p})$. Можно убедиться, что для первой реакции нужно использовать коэффициент -2 , для второй 2 , для третьей -1 , для четвертой -2 , для пятой 2 :



Сокращая и перенося вещества с отрицательным коэффициентом в другую часть уравнения, получаем уравнение $\text{H}_2 + 2\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{вода} = 2\text{HNO}_2(\text{p-p})$.

Отсюда выражение для энтальпии образования 1 моля азотистой кислоты в растворе:

$$\Delta H(\text{HNO}_2(\text{p-p})) = -\Delta H_1 + \Delta H_2 - 0,5\Delta H_3 - \Delta H_4 + \Delta H_5 \text{ (3 балла)}$$

$$4. \Delta H(\text{HNO}_2(\text{p-p})) = -120,25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (2 балла)}$$

Всего максимум 7 баллов.

11 класс

Задание 1.

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

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

Всего максимум 10 баллов.

Задание 2.

1. α -частица или ядро гелия, позитрон, гамма-квант или гамма-частица или фотон, нейтрино или электронное нейтрино. По 0,25 балла за каждое верное название.

2. Масса Солнца равна:

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot \frac{4\pi r^3}{3} = 1,408 \cdot \frac{4 \cdot 3,14 \cdot (1,392 \cdot 10^{11})^3}{8 \cdot 3} = 1,988 \cdot 10^{33} \text{ г (или } 1,988 \cdot 10^{30} \text{ кг, } 1,988 \cdot 10^{27} \text{ т) (2 балла)}$$

3. Найдем энергию, которая выделяется из 1 моль ядер водорода:

$$E_1 = \frac{26,72 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^6 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{4} = 6,43 \cdot 10^{11} \text{ Дж/моль}$$

Далее находим количество водорода и его массу:

$$v(\text{H}_2) = \frac{3,846 \cdot 10^{26}}{6,43 \cdot 10^{11}} = 5,98 \cdot 10^{14} \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2) = 5,998 \cdot 10^{14} \cdot 1 = 5,98 \cdot 10^{14} \text{ г (2 балла)}$$

4. Найдем массу водорода в Солнце время, за которое он распадется:

$$m(\text{H}_2)_c = \omega(\text{H}_2) \cdot m = 0,7346 \cdot 1,988 \cdot 10^{33} = 1,460 \cdot 10^{33} \text{ г (1 балл)}$$

$$t = \frac{1,460 \cdot 10^{33}}{5,98 \cdot 10^{14}} = 2,434 \cdot 10^{18} \text{ с (1 балл)} = 7,74 \cdot 10^{10} \text{ лет (1 балл за верный пересчет в года)}$$

5. На Землю попадает доля излучения Солнца, приблизительно равная отношению площади поперечного сечения Земли к площади поверхности

сферы с радиусом в земную орбиту: $\frac{\pi r_3^2}{4\pi R^2}$. Считая, что это излучение

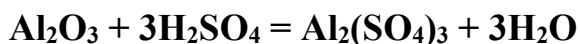
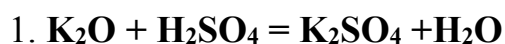
равномерно распределяется по земной поверхности площадью $4\pi r_3^2$,

$$\text{получаем, что средняя мощность } W = \frac{E}{16\pi R^2} = \frac{3,846 \cdot 10^{26}}{16 \cdot 3,14 \cdot (1,496 \cdot 10^{11})^2} = 342 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$$

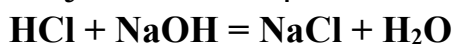
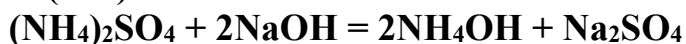
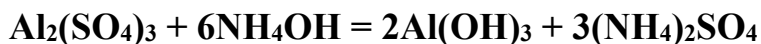
(2 балла)

Всего максимум 10 баллов.

Задание 3.



(1 балл, если все 3 реакции записаны верно, либо записана одна суммарная реакция с $x\text{K}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$)



По 0,5 балла за каждую верную реакцию.

2. Найдем массу сульфата аммония в сухом остатке по результатам обратного титрования:

$$v(\text{NaOH}) = v(\text{HCl})_{\text{избыток}} = \frac{20 \cdot 0,106}{1000} = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$v(\text{HCl})_0 = \frac{150 \cdot 0,1}{1000} = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$v(\text{HCl})_{\text{в реакции}} = 1,50 \cdot 10^{-2} - 2,12 \cdot 10^{-3} = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ моль} = v(\text{NH}_3) = 0,5 v((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 6,44 \cdot 10^{-3} \cdot (18 \cdot 2 + 96) = 0,851 \text{ г}$$

Оставшуюся часть составляет сульфат калия массой:

$$m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1,136 - 0,851 = 0,285 \text{ г}$$

$$m(\text{K}_2\text{O}) = v(\text{K}_2\text{O}) \cdot M(\text{K}_2\text{O}) = v(\text{K}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{K}_2\text{O}) = 0,154 \text{ г (2 балла)}$$

По условию после прокаливания масса оксида алюминия масса составила 0,167 г. Она равна массе оксида алюминия в ортоклазе. Осталось определить массу оксида кремния по разности массы ортоклаза и масс оксидов калия и алюминия:

$$m(\text{SiO}_2) = 0,910 - 0,154 - 0,167 = 0,589 \text{ г. (1 балл)}$$

Отсюда массовые доли оксидов равны:

$$\omega(\text{SiO}_2) = 0,589 / 0,910 \cdot 100\% = \mathbf{64,7\% (0,5 балла)}$$

$$\omega(\text{K}_2\text{O}) = 0,154 / 0,910 \cdot 100\% = \mathbf{16,9\% (0,5 балла)}$$

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,167 / 0,910 \cdot 100\% = \mathbf{18,4\% (0,5 балла)}$$

3. Мольное соотношение оксидов составляет

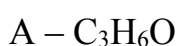
$$\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,589/60 : 0,154/94 : 0,167/102 = 6:1:1 (z=6, x,y=1)$$

Следовательно, формула ортоклаза $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ или KAlSi_3O_8 (1 балл)

Всего максимум 9 баллов.

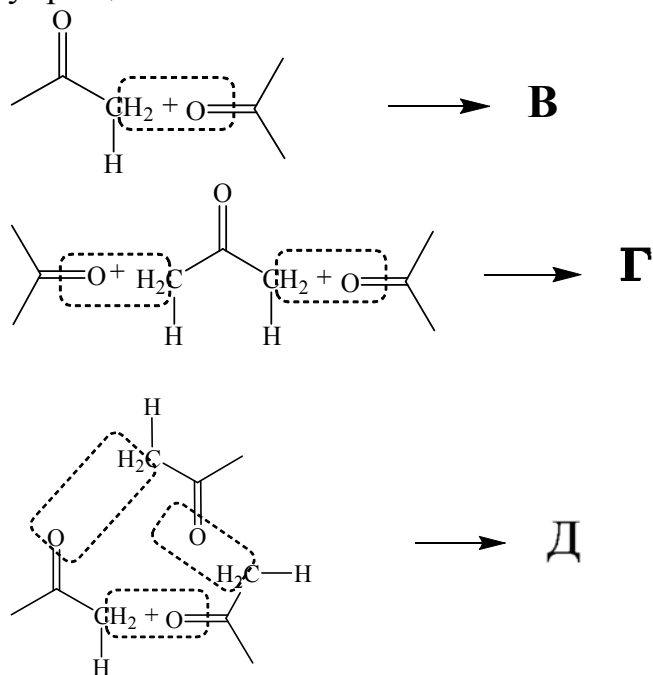
Задание 4.

1. Используя приведенные массовые доли элементов, найдем простейшие формулы неизвестных веществ:



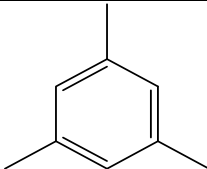
Б – C₃H₆O
 В – C₆H₁₀O
 Г – C₉H₁₄O
 Д – C₃H₄
 Д₁ – C₃H₄

Образование А при разложении ацетатов говорит о том, что это ацетон. Б является продуктом конденсации ацетона, это так называемый диацетоновый спирт. Образование В, Г, и Д можно проиллюстрировать следующей упрощенной схемой:



Таким образом, неизвестные вещества имеют следующие брутто-формулы, структурные формулы и названия по ИЮПАК:

Вещество	Брутто-формула	Структурная формула	Название
А	C₃H₆O		Пропанон-2
Б	C₆H₁₂O₂		4-гидрокси-4-метилпентанон-2
В	C₆H₁₀O		4-метил-3-пентен-2-он
Г	C₉H₁₄O		2,6-диметил-2,5-гептадиен-4-он

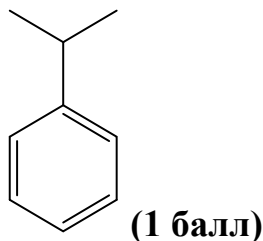
Д	C_9H_{12}		1,3,5–триметилбензол
---	-------------	---	----------------------

По 0,5 балла за каждую верную брутто-формулу, структурную формулу и название каждого соединения, всего 7,5 баллов.

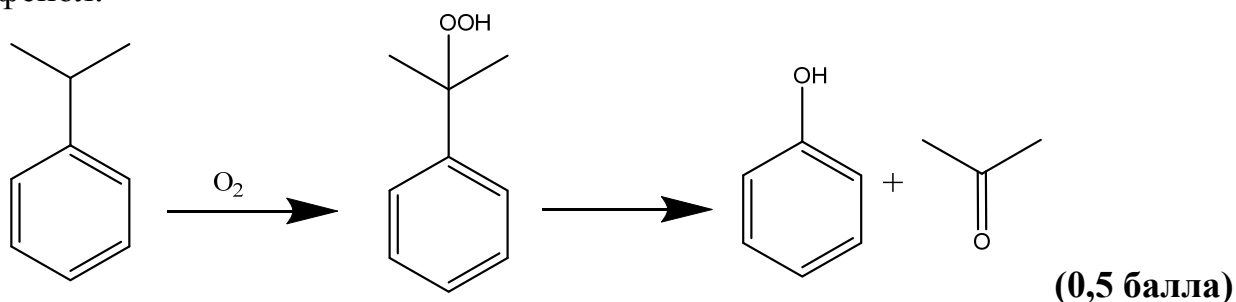
Примечание: не для всех веществ простейшие формулы и брутто-формулы совпадают. Если вместо брутто-формулы установлена только простейшая формула, дается 0,25 балла вместо 0,5.

Позиция функциональных групп в названиях может быть указана до или после сокращения самой группы, например, 2,6–диметилгепта–2,5–диенон–4 – также допустимое название.

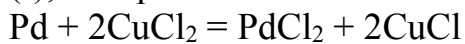
2. Речь идет о кумольном методе получения ацетона (и фенола). Исходным веществом является кумол:



Кумол окисляется кислородом до гидроперекиси, распадающейся на ацетон и фенол:



3. Сам пропен окисляется хлоридом палладия, при этом в осадок выпадает металлический палладий, который не окисляется кислородом. Соли же меди (II) могут окислять металлический палладий, восстанавливаясь до солей меди (I), который окисляется кислородом обратно до меди (II):



За верное объяснение с реакциями 1 балл, без реакций 0,5 балла.

Всего максимум 10 баллов.

Задание 5.

1. По данным о реакции с катионом бария логично предположить, что соль является **сульфатом (0,5 балла)**. Очевидно, что в задаче требовалось найти молярную концентрацию раствора соли. Если Паша изменил знаменатель, то

есть объем воды, в котором растворена соль, следует предположить, что изначально он не учел кристаллизационную воду, входящую в состав соли. Значит, искомая соль была **кристаллогидратом (0,5 балла)**, а Паша в первый раз поделил его массу на молярную массу безводной соли и на исходный объем воды и получил 2,267 М, во второй – на молярную массу кристаллогидрата и на тот же объем воды и получил 1 М, а затем пришел к выводу, что делить нужно на исходный объем плюс объем, занимаемый массой кристаллизационной воды. Эта сумма численно равна 1,77 единиц объема (для простоты будем считать, что это литры). По приведенным значениям получаем, что $v(\text{соли}) = 0,8475\text{М} \cdot 1,77\text{л} = 1,5$ моля. Тогда в первый и второй раз Паша делил на $1,5\text{моль}/1\text{М} = 1,5\text{л}$, т.е. в 1,5 молях соединения содержится $1770 - 1500 = 270$ г кристаллизационной воды, или 15 молей, т.е. формула соли **$X \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1 балл)**. Пусть x – молярная масса безводной соли. Тогда:

$$2,267 = \frac{(x+180) \cdot 1,5}{1,5x}, \quad x = 142 \text{ г/моль, среди сульфатов это соответствует сульфату}$$

натрия. Таким образом, неизвестная соль – **$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2 балла)**

2. Паша забыл использовать **плотность раствора (0,5 балла)**. При растворении твердых веществ происходит изменение объема раствора, который на самом деле составляет $1,5/0,8245 = 1,82$ л, значит, его плотность равна $(1500 + 1,5 \cdot 322)/1,82 = 1,09$ г/см³ **(0,5 балла)**.

3. Требовалось найти **молярную концентрацию ионов натрия или нормальность раствора. (1 балл за любой из этих ответов)**

Задача могла выглядеть следующим образом:

“Рассчитайте молярную концентрацию ионов натрия в растворе сульфата натрия, полученного растворением 483 г глауберовой соли в 1,5 л воды, если этот раствор имеет плотность 1,09 г/см³.”

Всего максимум 6 баллов.