

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Олимпиада школьников по химии и химической технологии
«Потомки Менделеева» 2023/24 учебный год**

**Комплект решений теоретического тура
9-й класс**

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>

telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>

email: ammoniy.olimpiada@mail.ru

тел.: +7(843)233-72-12

Решения задач теоретического тура. 9 класс

Решение задачи 9-1 (Серов Н.Ю.)

1. Вещества А-Г и Х:

А – азот, N₂

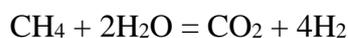
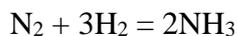
Б – водород, H₂

В – угарный газ, CO

Г – метан, CH₄

Х – аммиак, NH₃

Реакции 1-3:



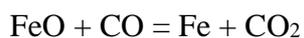
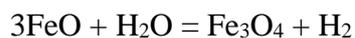
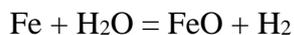
2. Вещества Д-Ж:

Д – железо, Fe

Е – оксид железа(II), FeO

Ж – смешанный оксид железе(II,III), Fe₃O₄

Реакции 4-7:



3. Элементы 1-6 на схеме и их роль:

1 – компрессор, создание повышенного давления

2 – циркуляционный насос, для возвращения непрореагировавших азота и водорода в реактор

3 – фильтр, отделение твердых примесей, а также капель масла (попадают в газовую смесь от компрессора)

4 – колонна синтеза, проведение самого синтеза

5 – водяной холодильник, охлаждение смеси после реакции и конденсация аммиака

6 – газоотделитель, отделение газов от аммиака

Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – 4 балла (по 0,5 балла за вещества А-Г, Х, а также за уравнения реакций 1-3 с правильными коэффициентами).
2. Ответ на второй вопрос – 3,5 балла (по 0,5 балла за вещества Д-Ж, а также за уравнения реакций 4-7).
3. Ответ на третий вопрос – 7,5 баллов (по 1,25 балла за элементы 1-6 и их роль: по 0,5 балла за сам элемент и 0,75 балла за объяснение).

ИТОГО: 15 баллов.

Решение задачи 9-2 (Болматенков Д.Н.)

Можно начать решать задачу последовательно, однако проще заранее подготовить перечень веществ, которые можно приобрести в аптеке. Среди наиболее очевидных вариантов водный раствор аммиака, спиртовой раствор иода, раствор пероксида водорода. Далее можно сопоставлять варианты из списка с описанием из условия задачи. Однако ниже мы рассмотрим линейный вариант решения.

Вещество **I** – простое и, как следует из описания реакции разложения вещества **VI**, имеет чёрный цвет. Маловероятно, что это металл, поэтому остаётся один подходящий вариант – углерод **C**. Речь идёт об активированном угле, использующимся в качестве адсорбента, который действительно не может быть описан простой формулой **C** ввиду содержания различных водород- и кислородсодержащих функциональных групп на поверхности.

Среди простых веществ для дезинфекции используют иод (**II** – I_2). Иод слабо растворим, поэтому для повышения растворимости добавляют иодиды щелочных металлов, что приводит к образованию трииодид-иона I_3^- . **A** – **KI** (допустим вариант NaI). Иод используется в виде спиртового раствора. Тогда **IV** – этанол C_2H_5OH . По многочисленному упоминанию вещества **III** как растворителя понятно, что это вода H_2O .

Нестабильное вещество **V**, применяемое в виде антисептика, - перекись водорода H_2O_2 , которая обычно продаётся в виде водного раствора.

Состав комплекса **B** и формулу **VI** установим расчётом. Молярная масса **VI** в расчёте на n атомов водорода равна $1.008n/0.0671 = 15n$. Если обозначить состав комплекса как $aH_2O_2 \cdot bVI$, то массовая доля водорода составит:

$$\omega(H) = \frac{1.008(2a + bn)}{34.014a + 15bn}$$

Маловероятно, что n равно 1 или 2, поскольку **VI** содержит 4 элемента. Простейшая стехиометрия $a:b$ получается при $n = 4$. Тогда $M(VI) = 60$, и молекула содержит 4 атома водорода. Перебором лёгких атомов можно получить формулу $(NH_2)_2CO$ – карбамид (мочевина). Комплекс **B** - $H_2O_2 \cdot (NH_2)_2CO$ - носит название гидроперит и используется для хранения перекиси водорода и последующего приготовления растворов этого вещества.

Определить состав **VII** по массовой доле кальция довольно затруднительно, так как она невелика, а масса остатка, наоборот, достаточно большая. Проще сначала установить состав **VIII**. Указание на состав продуктов разложения позволяет понять, что в состав **VIII**

входят углерод, водород и кислород, а указание на сладкий вкус говорит о том, что это глюкоза $C_6H_{12}O_6$. Теперь установим состав **VII**. Молярная масса в расчёте на 1 ион кальция составит $40.078/0.0931 = 430.5$ г/моль, что за вычетом кальция даёт около 390 г/моль. Глюкоза имеет молярную массу 180 г/моль. Если предположить, что образуемая ею кислота одноосновная, то получим остаток массы $390 - 2 \cdot 180 = 30$ г/моль. В ходе окисления в молекулу могли быть введены дополнительные атомы кислорода, а в ходе реакции обмена с гидроксидом кальция – потеряны атомы водорода. Остаток 30 соответствует потере двух атомов водорода и приобретению двух атомов кислорода. Тогда формула **VII** – $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ – это глюконат кальция.

Летучесть соединения **B** указывает на то, что оно образовано неметаллом, а зелёный цвет пламени позволяет понять, что речь идёт о боре. Тогда **IX** – борная кислота H_3BO_3 , а **B** – триэтилборат $B(OC_2H_5)_3$.

Резкий запах и сферы применения вещества **X** позволяют однозначно установить, что речь идёт об аммиаке NH_3 .

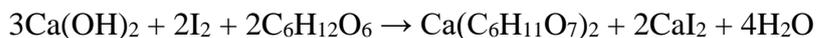
Данные о веществах систематизированы в таблице:

I	II	III	IV	V	VI	VII
C	I ₂	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O ₂	(NH ₂) ₂ CO	Ca(C ₆ H ₁₁ O ₇) ₂
VIII	IX	X	A	B	C	
C ₆ H ₁₂ O ₆	H ₃ BO ₃	NH ₃	KI (NaI)	H ₂ O ₂ ·(NH ₂) ₂ CO	B(OC ₂ H ₅) ₃	

Уравнения реакций:



(допустимы варианты с CO или CaCO₃)



Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Формулы веществ I-X, A-C	По 1 баллу Итого 13 баллов за пункт
2	Уравнения реакций 1-2	По 1 баллу Итого 2 балла за пункт

Итого 15 баллов

Решение задачи 9-3 (Курамшин Б.К.)

1. Газ **A**, дающий черное окрашивание бумажки, смоченной раствором нитрата свинца, - это сероводород, H₂S. Его количество равно $0.241/22.4 = 0.01076$ моль. Масса серы в составе **X** тогда равна $0.01076 \cdot 32.066 = 0.345$ г, то есть массовая доля серы в **X** – 34.5%.

Осадок **B** – по-видимому, гидроксид, тогда **B** – оксид металла с общей формулой M_2O_n . Судя по описанию, **Г** – сульфид того же металла, образовавшийся из такого же количества его соли, обозначим его формулу M_2S_n , предположив в качестве наиболее

простой версии, что степень окисления в сульфиде и оксиде одинакова. Массы осадков оксида и сульфида соотносятся как молярные массы оксида и сульфида, так как их количества должны быть равны. Выразим тогда молярную массу металла (M):

$$\frac{2M + 16n}{2M + 32.07n} = \frac{373.4}{438.2}$$

$$M = 38.3n$$

При $n = 1$: $M = 38.3$ – близко к К, но К не подходит по смыслу (не образует нерастворимых гидроксидов и сульфидов).

При $n = 2$: $M = 76.6$ – нет достаточно близких молярных масс.

При $n = 3$: $M = 114.9$ – это In.

То есть **Б** – **In(OH)₃**, **В** – **In₂O₃**, **Г** – **In₂S₃**.

Значит, 1 г X содержит $(0.3734/277.64) \cdot 2 \cdot 2 = 0.005380$ моль индия, или 0.6177 г, то есть массовая доля индия в X равна 61.77%.

Рассчитаем соотношение числа атомов индия и серы в X:

$$n(\text{In}) : n(\text{S}) = \frac{61.77}{114.82} : \frac{34.5}{32.066} = 1 : 2$$

Молярная масса X в предположении, что он содержит 1 атом индия, равна $114.82/0.6177 = 185.88$ г/моль. За вычетом двух атомов серы и одного атома индия остается 6.93 г/моль, что точно соответствует литию. **X** – **LiInS₂**.

Растворы трехвалентных катионов дают квасцы с солями крупных одновалентных катионов, значит, **Д** – цезий-индиевые квасцы, **CsIn(SO₄)₂·12H₂O**.

Итого:

X – **LiInS₂**,

A – **H₂S**,

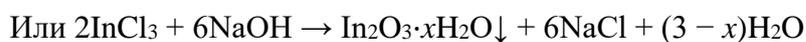
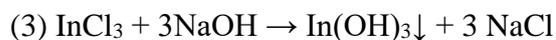
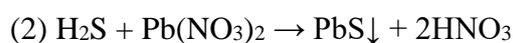
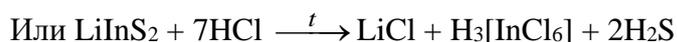
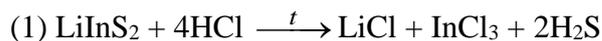
Б – **In(OH)₃**.

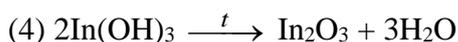
В – **In₂O₃**,

Г – **In₂S₃**,

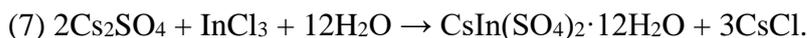
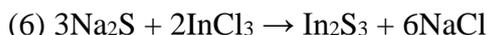
Д – **CsIn(SO₄)₂·12H₂O**.

2. Уравнения реакций:





Или реакции с образованием иных удовлетворяющих зарядам тиоиндатов

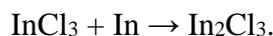


3. Литий – красная, индий – синяя.

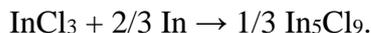
4. Низшая положительная степень окисления для индия - +1. Для получения InCl необходимо наибольшее количество индия, так как для получения смешанных галогенидов необходимо использовать меньше восстановителя (индия). Значит, **Е** – InCl . Реакция его получения выглядит просто:



Значит, в реакции получения **Ж** 1 моль InCl_3 требует в 2 раза меньше индия, то есть 1 моль. Это дает возможность записать реакцию образования **Ж** и определить его эмпирическую формулу.



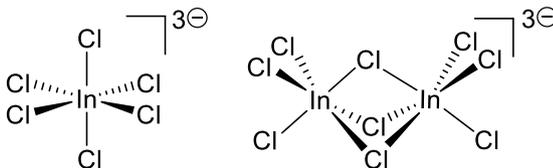
Аналогично поступим с **З**:



Эмпирические формулы: **Е** – InCl , **Ж** – In_2Cl_3 , **З** – In_5Cl_9 .

Состав **Ж** и **З** необходимо переписать в виде, соответствующем реальному составу катионов и анионов. In^+ в их составе содержится в виде катионов, а In^{3+} - в виде комплексных хлоридных анионов. С учетом этого их формулы можно записать в виде: **Ж** – $\text{In}_3[\text{InCl}_6]$, **З** – $\text{In}_3[\text{In}_2\text{Cl}_9]$.

Ж содержит обычный октаэдрический анион. Анионы, подобные содержащемуся в **З**, реализуют КЧ = 6 за счет образования структуры из 2 октаэдров с общей гранью:



Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Формулы веществ и подтверждение 3 веществ расчетом	По 0.5 балла
		Всего 4.5 балла
2	Уравнения реакций 1-7	По 0.5 балла
		Всего 3.5 балла
3	Указание 2 элементов и 2 цветов пламени	По 0.5 балла
		Всего 2 балла
4	Брутто-формулы Е, Ж, З	По 0.5 балла
		Всего 1.5 балла
	Формулы Е и Ж, отражающие истинный состав	По 0.75 балла
		Всего 1.5 балла
	Структуры анионов	По 1 баллу
		Всего 2 балла

Итого 15 баллов

Решение задачи 9-4 (Курамшин Б.К.)

1. Двухатомные, поскольку именно в таком случае обе реакции разложения ведут к росту числа частиц в 1.5 раза, например: $2X_2Y \rightarrow 2X_2 + Y_2$.

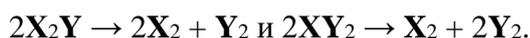
2. Средняя молярная масса равна произведению молярного объёма на плотность:

$$M_1 = 22.4 \cdot 2.456 = \mathbf{55.01 \text{ г/моль}}$$

3. Рассчитаем молярную массу из плотности и условий процесса:

$$M_2 = \frac{\rho RT}{p} = \frac{0.744 \cdot 10^3 \cdot 8.314 \cdot (600 + 273)}{800 / 760 \cdot 101325} = \mathbf{50.63 \text{ г/моль}}$$

4. Уравнения реакций разложения имеют вид:



Согласно уравнениям реакций, в опыте 1 из исходной смеси образуется $451 + 131/2 = 516.5$ ммоль X_2 и $451/2 + 131 = 356.5$ ммоль Y_2 , что соответствует мольным долям X_2 и Y_2 :

$$x(X_2) = 516.5 / (516.5 + 356.5) = 0.5916$$

$$x(Y_2) = 0.4084.$$

Значит, по результатам первого опыта можно записать уравнение (x и y – молярные массы элементов):

$$0.5916 \cdot 2x + 0.4084 \cdot 2y = 55.01$$

или

$$(1) 1.1832x + 0.8168y = 55.01$$

Во втором опыте положим, что исходная смесь содержала по m г исходных соединений. Тогда количество X_2Y составляло $m/(2x + y)$ моль, а количество $XY_2 = m/(x + 2y)$ моль.

$$n(X_2) = \frac{m}{2x + y} + \frac{1}{2} \cdot \frac{m}{x + 2y}$$

$$n(Y_2) = \frac{1}{2} \cdot \frac{m}{2x + y} + \frac{m}{x + 2y}$$

$$n_{\text{смеси}} = 1.5 \frac{m}{2x + y} + 1.5 \frac{m}{x + 2y}$$

$$x(X_2) = \frac{\frac{m}{2x + y} + 0.5 \frac{m}{x + 2y}}{1.5 \frac{m}{2x + y} + 1.5 \frac{m}{x + 2y}} = \frac{(x + 2y) + 0.5(2x + y)}{1.5(x + 2y + 2x + y)} = \frac{2x + 2.5y}{4.5(x + y)}$$

$$x(Y_2) = 1 - \frac{2x + 2.5y}{4.5(x + y)} = \frac{2.5x + 2y}{4.5(x + y)}$$

$$50.63 = 2x \cdot \frac{2x + 2.5y}{4.5(x + y)} + 2y \cdot \frac{2.5x + 2y}{4.5(x + y)} = \frac{4x^2 + 10xy + 4y^2}{4.5(x + y)}$$

Осталось выразить из (1) уравнения, например, x и решить квадратное уравнение:

$$x = 46.493 - 0.6903y$$

$$50.63 = \frac{4(46.493 - 0.6903y)^2 + 10(46.493 - 0.6903y)y + 4y^2}{4.5(46.493 + 0.3097y)}$$

Решением данного квадратного уравнения получаем $y = 15.997$, что соответствует кислороду. Тогда $x = 35.45$, что соответствует хлору.

Итак, молярные массы простых веществ: $M(X_2) = 70.9$ г/моль, $M(Y_2) = 32$ г/моль.

Элемент $X - Cl$, элемент $Y - O$.

5. При разложении 0.451 моль X_2Y выделяется $80.3 \cdot 0.451 = 36.22$ кДж теплоты. Значит, при разложении 0.131 моль XY_2 выделилось $49.7 - 36.22 = 13.48$ кДж теплоты, а значит, теплота разложения XY_2 составляет $13.48/0.131 = 102.9$ кДж/моль XY_2 .

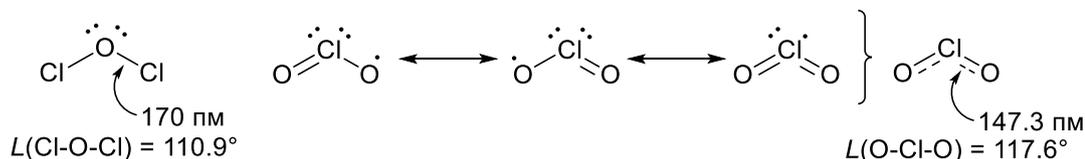
То есть энтальпия реакции $XY_2 \rightarrow 0.5X_2 + Y_2$ равна -102.9 кДж/моль, а значит, энтальпия образования XY_2 (энтальпия обратного процесса) равна $+102.9$ кДж/моль.

6. ClO_2 содержит нечетное число электронов, а значит точно содержит хотя бы один неспаренный электрон. Такие вещества парамагнитны.

Cl_2O не содержит неспаренных электронов и диамагнитен.

7. По структурам Льюиса и резонансному гибриду молекулы ClO_2 видно, что кратность связи хлор-кислород выше в ClO_2 , поэтому в этой молекуле длина связи должна быть ниже.

В то же время, центральный атом кислорода в составе Cl_2O имеет 2 неподеленные электронные пары, а центральный атом хлора в составе ClO_2 – 1 НЭП и 1 неспаренный электрон (по крайней мере в одной из резонансных структур), поэтому связи хлор-кислород оказываются сильнее сближены в молекуле Cl_2O – в ней валентный угол меньше.



1	Двухатомные простые вещества – 1 балл	1 балл
2	Расчет молярной массы – 1 балл	1 балл
3	Расчет молярной массы – 2 балла Если ответ неверен, но выражение для расчета верное – 1 балл из 2	2 балла
4	Расчет молярных масс X и Y (либо X₂ и Y₂) – 4 балла (обоснование подбором и верный ответ – 2 балла вместо 4; Верный ответ вообще без обоснования или вообще без выкладок – 1 балл вместо 4) Элементы X и Y – по 0.5 балла	5 баллов
5	Расчет энтальпии образования – 2 балла (верный расчет, но перепутан знак в расчете или в ответе – 1 балл из 2; Арифметическая ошибка и верный ход расчета – 0.5 балла из 2)	2 балла
6	Выбор парамагнитного соединения – 0.5 балла, указание на неспаренный электрон или ненулевой электронный спин – 0.5 балла	1 балл
7	Структурные формулы (для ClO_2 оценивается либо последняя р.с., либо резонансный гибрид, либо совокупность р.с.) – по 0.5 балла Соотнесение длин связей с обоснованием – 1 балл Соотнесение углов с обоснованием – 1 балл (неверное обоснование или отсутствие обоснование – 0 баллов)	3 балла
ИТОГО: 15 баллов		

Решение задачи 9-5 (Алешин Р.П.)



Важно наличие в записи сольватированных форм H^+ – кроме NH_4^+ допустима запись ионов формата $N_xH_{3x+1}^+$ (аналогично H_3O^+ , $H_5O_2^+$ и $H_9O_4^+$). Отсутствие нижних индексов, характеризующих фазовое состояние частиц, не штрафуется.

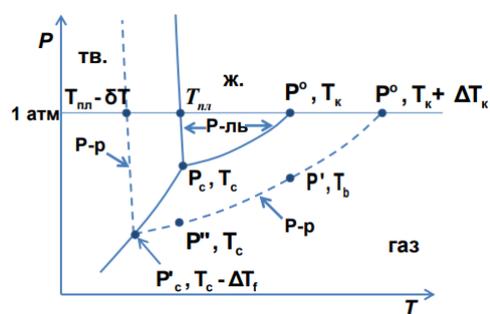
$$2. [NH_4^+][NH_2^-] = 10^{-29} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

В чистом аммиаке соблюдается электронейтральность, поэтому $[NH_2^-] = [NH_4^+]$; из чего следует, что $[NH_4^+] = 10^{-14.5}$ моль/л. А поскольку сольватированной формой H^+ в жидком аммиаке является ион NH_4^+ , то $pH = -\lg([NH_4^+]) = 14.5$.

3. Методы криоскопии и эбулиоскопии в сущности основаны на справедливости закона Рауля: для разбавленных двухкомпонентных растворов относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества:

$$\Delta p = p_0 - p = p_0 \cdot \chi_{B-во}.$$

На фазовой диаграмме таких растворов кривая жидкость/газ лежит ниже той же кривой для жидкого растворителя, но кривая твёрдое/газ остаётся неизменной, в результате температура тройной точки раствора (точка пересечения кривых ж/г и тв/г) и практически равная ей температура кристаллизации понижаются, а температура кипения (точка пересечения кривой ж/г и $p = 1 \text{ атм}$) повышается.



К тому же выводу можно прийти, внимательно проанализировав формулы для определения $\Delta T_{пл}$ и $\Delta T_{кип}$. По формулам ($\alpha > 0$, $n > 1$, $i > 1$ и $C_m > 0$) получаем: $\Delta T_{пл} < 0$, $\Delta T_{кип} > 0$.

4. а) При описании проведённых экспериментов можно получить систему уравнений:

$$\begin{cases} -0.95 \cdot C_m \cdot (1 + 0.705(n - 1)) = -0.81; \\ 0.24 \cdot C_m \cdot (1 + 0.750(n - 1)) = 0.21. \end{cases}$$

Делением уравнений друг на друга и небольшим преобразованием можно перейти к следующему выражению:

$$\frac{0.705n + 0.295}{0.75n + 0.25} = 0.9744$$

Решением уравнения будет $n = 2$.

б) Подставляем n в одно из двух уравнений (описания криоскопии или эбулиоскопии):

$$\begin{cases} -0.95 \cdot C_m \cdot 1.705 = -0.81; \\ 0.24 \cdot C_m \cdot 1.75 = 0.21. \end{cases}$$

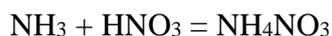
В обоих случаях получим, что $C_m = 0.5$ моль/кг NH_3 .

в) В 100 г раствора с массовой долей X 3.85% содержится 3.85 г X и 96.15 г NH_3 . На 1 кг NH_3 приходилось бы $3.85 \cdot 1000/96.15 = 40$ г X, что соответствует 0.5 моль вещества. Тогда $M_r(X) = 40/0.5 = 80$ г/моль.

5. Из предъявленного описания следует, что X содержит либо ион NH_4^+ , либо ион NH_2^- (иначе описать одностадийные взаимопревращения X и NH_3 проблематично). Ранее мы установили, что X распадается на два иона – катион и анион. Тогда в случае соли аммония однозарядный анион должен иметь молярную массу $80 - 18 = 62$ г/моль, а в случае амида M_r однозарядного катиона должна быть $80 - 16 = 64$ г/моль.

Общеизвестный однозарядный анион с молярной массой 62 г/моль – нитрат. Иных соответствий этим молярным массам среди общеизвестных форм, которые бы давали стабильные соли, не находится. Следовательно, X – нитрат аммония, NH_4NO_3 .

Уравнения реакций:



6. По отношению к жидкому аммиаку NH_4NO_3 можно считать кислотой из-за наличия «кислотной формы» – катиона NH_4^+ .

7. Исходную концентрацию NH_4NO_3 можно рассчитать по формуле:

$$C_0 = \frac{1000 \cdot \rho \cdot \omega(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = 0.337 \text{ М.}$$

Поскольку истинная степень диссоциации равна 0.99, то и равновесная концентрация NH_4^+ отличается от C_0 : $[\text{NH}_4^+] = 0.337 \cdot 0.99 = 0.334$ М. Тогда $\text{pH} = -\lg([\text{NH}_4^+]) = 0.48$.

Система оценивания:

1	Запись уравнения автопротолиза – 1 балл При наличии в уравнении несольватированного иона H^+ – 0 баллов	1 балл
2	Запись формулы ионного произведения – 1 балл Верный расчёт pH – 1 балл	2 балла
3	Верно описаны изменения температур кристаллизации и кипения при криоскопии и эбулиоскопии с объяснением – по 1 баллу Без объяснения – 0 баллов	2 балла
4	Определение числа ионов n – 1 балл Определение моляльной концентрации C_m – 1 балл Определение молярной массы M_r – 1 балл Без расчёта или подтверждения расчётом – по 0.5 балла	3 балла
5	Предположение о наличии в X ионов NH_4^+ либо NH_2^- – 1 балл Установление молекулярной формы X – 1 балл Запись 2 уравнений взаимопревращений NH_3 и X – по 0.5 балла	3 балла
6	Верно выбрана роль X в жидком аммиаке с объяснением – 1 балл	1 балл

	Без объяснения – 0 баллов	
7	Определение исходной концентрации X – 1 балл Учёт истинной степени диссоциации X – 1 балл Верный расчёт pH – 1 балл	3 балла
		ИТОГО: 15 баллов