## Материалы заданий олимпиады 2022-2023 учебного года

Многопредметная олимпиада <u>Пермского государственного национального</u> исследовательского университета «Юные таланты» Предмет (комплекс предметов): Химия

# 2. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЙ ВТОРОГО (ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО) ЭТАПА

- 2.1. Критерии оценивания заданий Отборочного теоретического тура
- 2.1.3. Задания 11 класса

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = \frac{z \cdot M}{N_a \cdot V},$$

где  $\rho$  – плотность кристаллического вещества, г/см $^3$ ; М – молярная масса вещества, г/моль; Z – число формульных единиц, содержащихся в одной элементарной ячейке; V – объем элементарной ячейки, Å $^3$ .

$$\rho = \frac{z \cdot M}{N_a \cdot V} \rightarrow M_I = \frac{N_a \cdot V \cdot \rho}{z} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 781,77 \cdot 10^{-24} \cdot 3.434}{4} = 404 \text{ г/моль}$$
 
$$M_{II} = \frac{N_a \cdot V \cdot \rho}{z} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 872,67 \cdot 10^{-24} \cdot 3.213}{4} = 422 \text{ г/моль}$$

По описанию ИК спектров и указанию на то, что комплексы – гетеролигандные, понятно, что в качестве лигандов могут выступать только сукцинат-ионы и вода, тогда  $I = [UO_2(C_4H_4O_4)(H_2O)]$ ,  $II = [UO_2(C_4H_4O_4)(H_2O)_2]$ .

Приведенные потери масс соответствуют следующим схемам

## UO<sub>2</sub>suc·2H<sub>2</sub>O 140-160 °C UO<sub>2</sub>suc·0.5H<sub>2</sub>O 210-230 °C UO<sub>2</sub>suc 350-430 °C 1/3 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Teop. 6.4% Teop. 8.5% Teop. 33.5%

Получили оксид урана(+6)-диурана(+5)  $U_3O_8$ 

#### Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Формулы соединений I и II	2x2 = 46
2	Продукт разложения І: $UO_2(C_4H_4O_4)$	1 6
3.	Продукт разложения II: $UO_2(C_4H_4O_4)0.5(H_2O)$	1 6
	$UO_2(C_4H_4O_4)$	1 6
4.	Конечный продукт разложения $U_3O_8$	2 б.
5.	Степени окисления урана: +5, +6	1 б
	Итого	10 баллов

#### Задача №11-2

1. По характеристикам и реакциям понятно, что элемент  $\mathbf{X}$  – это кремний (Si). Подтвердим это расчетами. Если обозначить формулу как  $Mg_yX_{z_y}$  то при массовой доли $\mathbf{X}$  в соединении 63,38% получим:

	y=1	y=2 (Si)	y=3	y=4
$A_r$ , г/моль	14,043	28,086	42,129	56,17

 $(A_{Mg} = 24,31г/моль)$ 

### Соединения

X - Si

 $\mathbf{A} - Mg_2Si$ 

 $\mathbf{F} - \mathrm{SiH}_4$ 

 $\mathbf{B} - K[SiH_3]$ 

 $\Gamma$  – MeSiH<sub>3</sub>

 $\Pi - Me_3SnSiH_3$ 

 $\mathbf{E} - \mathbf{MgCl_2}$ 

- 2. Происходящиереакции:
- $(1) 2Mg + Si = Mg_2Si$
- (2) Mg<sub>2</sub>Si + 4HCl = SiH<sub>4</sub> + 2MgCl<sub>2</sub>
- (3)  $SiH_4 = Si + 2H_2$
- (4)  $SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2$
- $(5) 2SiH_4 + 2K = 2K[SiH_3] + H_2$
- (6)  $K[SiH_3] + MeI = MeSiH_3 + KI$
- (7)  $K[SiH_3] + Me_3SnCl = Me_3SnSiH_3$

Найдем молярную массу соединения Г:

$$\frac{28,086 \text{ г/моль}}{60.86} \times 100 = 46,15 \text{ г/моль}$$

Молекулярная масса оставшихся элементов: 18 г/моль ( $CH_6$ ) -  $MeSiH_3$ .

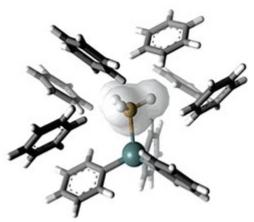
Найдем молярную массу вещества Е:

$$\dfrac{1~\Gamma}{70,212~\Gamma/\text{моль}} = 0,0142~\text{моль}$$
  $\dfrac{2,776~\Gamma}{0,0142~\text{моль}} pprox 195~\Gamma/\text{моль}$ 

Этой формуле соответствует формула:  $Me_3SnSiH_3$ .

Центральные атомы: Sn, Si. Геометрия обоих: тетраэдр.

В качестве примера представлен комплекс Ph<sub>3</sub>SnSiH<sub>3</sub>.



Разбалловка

1.	Расчет вещества <b>X</b>	0,5 б.
2.	Элемент Х, веществаА-Е	7.0,5 б.=3,5 б.
3.	Написание уравнения реакции	7.0,5 б.=3,5 б.
4.	Подтверждение формулы Г	0,5 б.
5.	Расчет молярной массы вещества Д	1 6.
6.	Геометрия молекулы Me <sub>3</sub> SnSiH <sub>3</sub>	0,5 б.
7.	Геометрия центральных атомов	0,5 б.
	ИТОГО	10б.

#### Задача №11-3

1. Из текста задачи очевидно, что металлом  $\bf A$  может являться железо и марганец, однако кислот Льюиса с марганцем в органическом синтезе не замечено. Жидкий галоген  $\bf B$  – бром  $Br_2$ .

$$2\text{Fe} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Br}_6$$

- 2. Такие соединения называют кислотами Льюиса. Кислоты они потому, что способны принимать пару электронов частицы-донора на незаполненную орбиталь атома металла. Аналогично тому, как протон способен принимать неподеленную электронную пару, например, аммиака.
- 3. Реакции, катализируемые кислотами Льюиса, притекают с участием аренов. Ареном, который не обесцвечивает перманганат калия, является бензол. Реакция бензола с бромом:

$$+ Br_2$$
  $Fe_2Br_6$   $+ HBr$ 

### Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Название «кислоты Льюиса»	1 б

	Объяснение их кислотности	2 6
2	Вещества А, В, Х	3×1,5 = <b>4,5 6</b>
3.	Реакция бензола с бромом	2,5 6
	Итого	10 баллов

#### Задача №11-4

1. Вещество C – ацетилен, значит вещество A – этилен, т.к. этан не взаимодействует с газообразным хлором при отсутствии каких-либо дополнительных факторов.

В таком случае вещества А-Н имеют следующие формулы:

2. Два оставшихся продукта хлорирования уксусной кислоты — дихлоруксусная кислота CCl<sub>2</sub>H—COOH и трихлоруксусная кислота CCl<sub>3</sub>—COOH. Поскольку хлор обладает большей ЭО, чем углерод, то он стягивает электронную плотность на себя, что приводит к повышению полярности связи О—H и облегчению её разрыва. Таким образом, наиболее кислой реакцией среды будет обладать водный раствор трихлоруксусной кислоты.

#### Разбалловка

1.	Изображение структур веществ А, С	2×0,5 б = 1 б
	Изображение структур веществ В, D-Н	$6 \times 1$ 6 = 6 6
2.	Изображение оставшихся структур дихлоруксусной и трихлорук-	2×1 6 = 2 6
	сусной кислот.	
3.	Объяснение самой кислой среды для раствора трихлоруксусной	16
	кислоты	
	ИТОГО	10 б

#### Задача № 11-5

Медный купорос имеет формулу CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O

При его нагреве будет происходить дегидратация. Из-за небольшой температуры только часть молекул отделятся. Запишем уравнение реакции:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 \cdot nH_2O + yH_2O$$

Чтобы установить точный состав кристаллогидрата после испарения, необходимо узнать количество воды, которое выделилось в ходе процесса. Разница в давлении связана с газооб-

разной водой, которая появилась в системе. Будем считать, что вода является идеальным газом, воспользуемся соответствующим уравнением:

$$pV = \nu RT \rightarrow \nu = \frac{PV}{RT}$$
,

где T = 50 + 273 = 323 K;

 $R = 8,314 \, \text{Дж/моль·К};$ 

 $V = 1 \cdot 1 \cdot 2 = 2 \text{ m}^3;$ 

 $P = 1216 \Pi a$ .

$$\nu = \frac{1216 \cdot 2}{8.314 \cdot 323} = 0.9$$
 моль

Масса воды:  $m_{H2O} = 0.9 \cdot 18 = 16.2 \text{ г.}$ 

Потеря массы в ходе реакции:

потеря массы = 
$$\frac{16.2}{150} \cdot 100\% = 10.8 \%$$

Кристаллогидрат после дегидратации имеет массу m (CuSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O) = 150 – 16,2 = 133,8 г.

 $M (CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 250 \ \Gamma/MOЛЬ - 150 \ \Gamma$ 

M (CuSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O) = x г/моль – 133,8 г.

M (CuSO<sub>4</sub> · 
$$n$$
H<sub>2</sub>O) =  $\frac{133.8 \cdot 250}{150}$  = 223 г/моль

Учитывая, что молекулярная масса CuSO<sub>4</sub> равна 160 г/моль, получаем молекулярную массу воды в кристаллогидрате 63 г/моль. Число молекул воды будет равно:

$$n = \frac{63}{18} = 3,5$$
 молекул

Формула образующегося кристаллогидрата:  $CuSO_4 \cdot 3,5H_2O$ 

Итоговое уравнение реакции:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 \cdot 3,5H_2O + 1,5H_2O$$

Для рассматриваемого равновесия константа будет зависеть только от давления газообразного вещества — воды (активности твердых веществ принимаются равными единице). Давление водяного пара =  $1216\ \Pi a = 0.01216\ бар$ .

$$K_p = (p_{H_2O})^{1.5} = (0.01216)^{1.5} = 0.00134$$

#### Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Уравнение реакции дегидратации с указанием коэффициентов.	2 6
	(Без указания коэффициентов – 0,5 б)	
2	Расчет массы испарившейся воды.	2 б
3.	Расчет формулы кристаллогидрата после испарения	2 б
4.	Расчет массовой доли испарившейся воды	1 б
5.	Расчет константы равновесия при температуре 323 К	3 б
	Итого	10 баллов