

Министерство образования и науки РТ Казанский федеральный университет

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии 2023–2024 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.

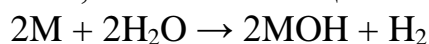
При проверке работ одну и ту же задачу у всех участников должен проверять один человек.

Максимальный балл за каждую задачу различен и указан в конце решения. Максимальный балл за все задачи в 8 классе 51 балл, в 9 классе 54 балла, в 10 классе 50 баллов, в 11 классе 62 балла.

11 класс

Задание 1.

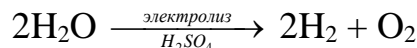
1. По реакции 6 можно понять, что металл – щелочной:



Количество полученного водорода равно $0.487/22.4 = 0.0217$ моль; тогда количество щелочного металла вдвое больше, то есть 0.0434 моль, а его

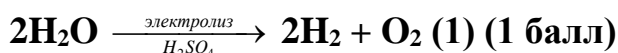
молярная масса равна $1.00/0.0434 = 23$ г/моль, что соответствует натрию **Na** (1 балл).

При электролизе водного раствора серной кислоты образуется водород и кислород:



При взаимодействии водорода и кислорода с натрием образуются гидрид NaN и пероксид Na_2O_2 . Чтобы понять, где какое вещество, обратимся к последнему предложению условия. Гидрид при любой температуре взаимодействует с водой одинаково. Тогда **D** – Na_2O_2 , **C** – NaN , **B** – O_2 , **A** – H_2 , **E** – NaOH (по 1 баллу за вещество).

2. Уравнения реакций:



В холодной воде пероксид натрия гидролизуется до пероксида водорода без выделения кислорода:



3. Известно, что щелочные металлы по-разному реагируют с кислородом, т.е. это **реакция 3** (1 балл). Так, только литий при сгорании в кислороде образует оксид. Металлы тяжелее натрия образуют преимущественно надпероксиды:



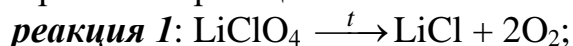
Всего максимум 16 баллов.

Задание 2.

1. Из обычных солей калия малорастворим только перхлорат. Тогда **A** – LiClO_4 , изменение массы при его прокаливании, действительно, составляет $106.39/42.39 = 2.51$ раза.

Итак, **A** – LiClO_4 .

Уравнения реакций:



2. Рассчитаем соотношение известных элементов в **X₂**:

$$n(\text{Ba}) : n(\text{F}) = \frac{49.15}{137.33} : \frac{40.80}{19} = 1 : 6.$$

Значит, вероятно, формула X_2 – $BaXF_6$. Рассчитаем молярную массу и определим элемент X :

$$M = 137.33/0.4915 = 279.4 \text{ г/моль}$$

$$M(X) = 279.4 - 137.33 - 6 \cdot 19 = 28.07 \text{ г/моль} - \text{это кремний.}$$

Значит, X_2 – $BaSiF_6$, X_1 – SiF_4 (продукт реакции кремния с фтором), X_3 – $BaSiO_3$ (осадок из таблицы растворимости, продукт гидролиза фторида кремния в гидроксиде бария).

Для определения элемента Y составим уравнение, связывающее массу металла в одинаковых массах иодида (YI_n) и оксида (Y_2O_n) – фактически, их соотношение является соотношением массовых долей Y :

$$\frac{2y}{2y+16n} = 4.86 \cdot \frac{y}{y+126.9n}$$

Выразим отсюда атомную массу Y : $y = 22.8n$.

При $n = 4$ получаем $y = 91.2$ – это цирконий.

Значит, Y_1 – ZrI_4 , Y_2 – ZrO_2 .

Рассчитаем массу газа в реакции 8, пользуясь законом сохранения массы:

$$m = 1.31 + 1.114 + 1.523 - 3.403 = 0.544 \text{ г}$$

$$n = 0.277/22.4 = 0.01237 \text{ моль}$$

$M = 0.544/0.01237 = 44 \text{ г/моль}$ – очевидно, это углекислый газ. Видимо, B – карбонат, будем считать, что он имеет формулу M_2CO_3 . Тогда его количество равно количеству CO_2 , можно рассчитать его молярную массу:

$$M = 1.31/0.01237 = 105.9 \text{ г/моль.}$$

За вычетом карбонат-иона (60 г/моль) остается 46 г/моль, что соответствует 2 атомам натрия. Значит, B – Na_2CO_3 .

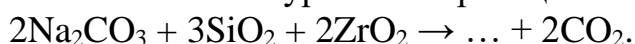
Рассчитаем количества остальных реагентов:

$$n(SiO_2) = 1.114 / 60.08 = 0.01854 \text{ моль;}$$

$$n(ZrO_2) = 1.523 / 123.22 = 0.01236 \text{ моль.}$$

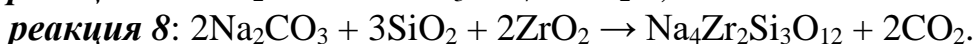
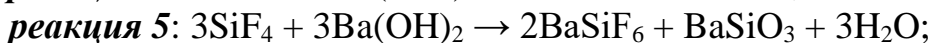
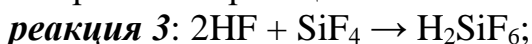
Видно, что соотношение $n(Na_2CO_3) : n(SiO_2) : n(ZrO_2) = 2 : 3 : 2$.

Можем записать уравнение реакции в общем виде с коэффициентами:



Из уравнения видно, что формула B – $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$.

3. Уравнения реакций:



1	Формула А – 1 балл 2 реакции – по 1 баллу	3 балла
2	Формулы 7 веществ – по 1 баллу	7 баллов
3	Уравнения 6 реакций – по 1 баллу	6 баллов

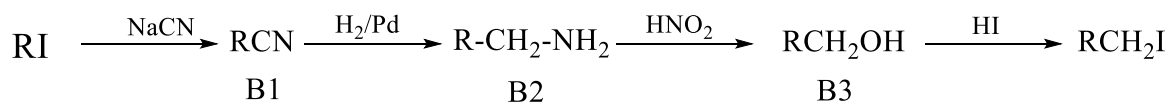
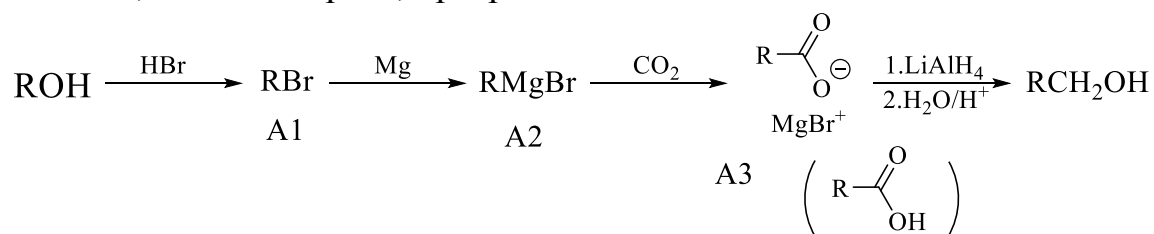
ИТОГО: 16 баллов

Задание 3.

1. При взаимодействии спирта с HBr происходит замещение гидроксильной группы на Br. Взаимодействие полученного бромида с магнием ведёт к образованию реактива Гриньяра – RMgBr. Анион из этого соединения R⁻ присоединяется по связи C=O углекислого газа с образованием соли карбоновой кислоты.

Соединение X – натриевая соль. Молярная масса в расчёт на 1 атом натрия равна $23/0.469 = 49$ г/моль. Вычитая атом натрия, получим остаток 26 г/моль. Соль X должна содержать углерод, так как на других стадиях синтеза атомы углерода не вводятся. Вычитая 12, получаем остаток 14, который может соответствовать азота. Тогда X – NaCN (1 балл).

Взаимодействие RI с NaCN сопровождается обменом и приводит к образованию нитрила RCN. Восстановление нитрила даёт амин RCH₂NH₂, который при взаимодействии с азотистой кислотой даёт спирт RCH₂OH. Последний, в свою очередь, превращается в RCH₂I взаимодействием с HI.



По 1 баллу за каждую формулу, всего 6 баллов.

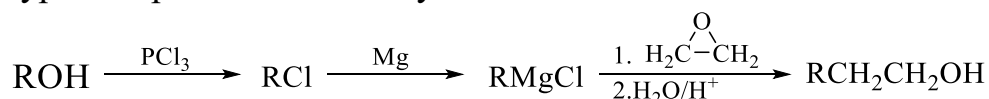
В качестве A3 засчитывается также карбоновая кислота RCOOH.

2. В реакцию был введён метанол количеством 1/32 моль. В результате теоретически должно было быть получено то же количество продукта, однако в реальности оно составило 1/1434.7 моль. Меньшее количество вещества было получено за счёт того, что в каждом цикле наращивания цепи величина выхода η была меньше 1. Полный синтез включал 100 циклов, за счёт чего конечный выход составил η^{100} . Решим уравнение:

$$\frac{1}{32} \cdot \eta^{100} = \frac{1}{1434.7}$$

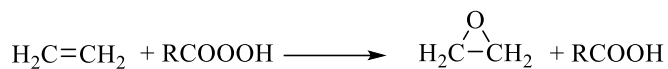
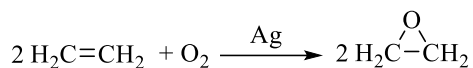
Отсюда $\eta = 0.96$ или 96 % (3 балла).

3. C3 имеет формулу RCH₂CH₂OH. C1 – RCl, C2 – RMgCl. Подходящей кандидатурой на роль Y в этом случае является окись этилена:



По 1 баллу за каждую формулу, всего 4 балла.

4. Окись этилена может быть получена из этилена каталитическим окислением или взаимодействием с надкислотами:



(1 балл, засчитывается любая из реакций)

Если в качестве исходного вещества используется 2-хлорэтанол-1, то его необходимо обработать основанием, например, NaH или NaOH:

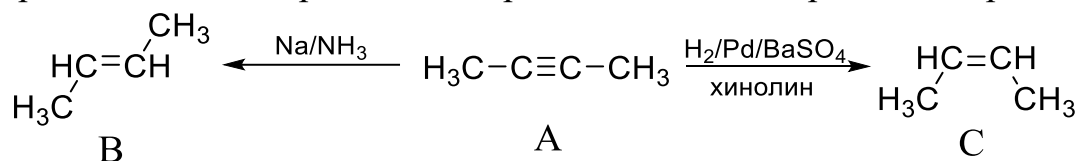


(1 балл, засчитывается любая из реакций)

Всего максимум 16 баллов.

Задание 4.

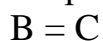
1. При получении В и С используются реакции восстановления. Например, хорошо узнаваем отравленный катализатор Pd/BaSO₄/хинолин, используемый в ходе превращения алкинов в алкены. Тогда А – алкин. Единственный возможный вариант – бутин-2, восстановление тройной связи в котором до двойной приводит к образованию цис- и транс-изомеров:



По 1 баллу за каждую формулу, всего 3 балла.

2. Среди цис- и транс-изомеров более устойчивыми при комнатной температуре являются транс-изомеры, так как в них отсутствует отталкивание объёмных групп. Таким образом, среди цис-бутена-2 и транс-бутена-2 более устойчивым будет **транс-бутен-2 (1 балл)**.

3. Константа равновесия реакции изомеризации



равна отношению парциальных давлений С и В:

$$K = \frac{p_{\text{С}}}{p_{\text{В}}}$$

Поскольку газы находятся в равновесии при одной температуре в сосуде одинакового объёма, можно заменить отношение давлений отношением количеств веществ, которое известно из условия:

$$K = \frac{p_{\text{С}}}{p_{\text{В}}} = \frac{n_{\text{С}}}{n_{\text{В}}}$$

Так, при температуре 29 °С $K = 1/3 = 0,33$, а при температуре 123 °С $K = 1/2 = 0,5$ (по 1,5 балла).

4. Используя приведённые в условии формулы взаимосвязи энергии Гиббса с константой равновесия, а также с изменением энтальпии и изменением энтропии реакции, составим систему уравнений:

$$\Delta_r G^\circ(302 \text{ K}) = 8.314 \cdot 302 \cdot \ln 3 = \Delta_r H^\circ - 302 \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(396 \text{ K}) = 8.314 \cdot 396 \cdot \ln 2 = \Delta_r H^\circ - 396 \Delta_r S^\circ$$

(Для расчёта температура была переведена в кельвины.)

Решением полученной системы будут $\Delta_r H^\circ = 4300 \text{ Дж/моль} = 4.3 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_r S^\circ = 5 \text{ Дж/моль/К}$ (по 2 балла).

5. Содержание изомеров в смеси будет одинаковым при $K = 1$. Если $K = 1$, то $\Delta_r G^\circ = 0$; тогда

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 0$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{4300}{5} = 860 \text{ K}$$

(3 балла, расчёт с использованием более точных значений $\Delta_r H^\circ = 4289 \text{ Дж/моль}$ и $\Delta_r S^\circ = 5.07 \text{ Дж/моль/К}$ даёт температуру 846 К, поэтому должны быть засчитаны значения в диапазоне 846 – 860 К).

Всего максимум 14 баллов