



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020-2021 учебный год. Отборочный этап

Решения задач для 8 класса с критериями

Задача 8.1

Пункт 1. Примеры водных растворов твердых, жидких и газообразных веществ:

- А. Раствор поваренной соли в воде, растворенное вещество – твердый хлорид натрия.
Б. Столовый уксус, растворенное вещество – жидкая уксусная кислота.
В. Соляная кислота, растворенное вещество – газообразный хлороводород.

Примечание: оценивается любой разумный вариант.

Пункт 2. Посчитаем массу каждого компонента:

$$m(\text{NH}_3) = n * M(\text{NH}_3) = \frac{V}{Vm} * M(\text{NH}_3) = 3,79 \text{ г}$$

$$m(\text{He}) = n * M(\text{He}) = \frac{V}{Vm} * M(\text{He}) = 1,79 \text{ г}$$

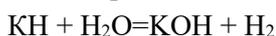
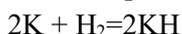
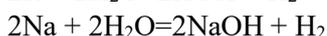
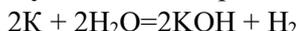
Массовую долю каждого компонента вычисляем по формуле:

$$\omega(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3)/m(\text{смеси}) = 3,79/5,58 = 67,9\%$$

$$\omega(\text{He}) = m(\text{He})/m(\text{смеси}) = 1,79/5,58 = 32,1\%$$

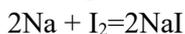
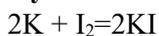
Пункт 3. Исходя из описания газа **Hy** можно определить, что это водород – легкий горючий газ. При взаимодействии с водой водород выделяют активные металлы, они же способны образовывать гидриды при взаимодействии с водородом. Исходя из массовой доли водорода, можно определить, что **PoHy** – это **KH**, $\omega(H) = M(H)/M(KH) = 2,5\%$ а **SoHy** – **NaH**, $\omega(H) = M(H)/M(NaH) = 4,17\%$. Соответственно, **Po** – это калий, **So** – натрий, сплав калия и натрия действительно жидкий при обычных условиях. Можно заметить, что каждый элемент зашифрован первыми двумя буквами его английского названия (на что намекает эпитафия на английском), водород – **Hydrogen**, натрий – **Sodium**, калий – **Potassium**. Тогда **Io** – иод, **Iodine**.

Пункт 4. Уравнения реакций:



Пункт 5. **Io** – иод, сокращение от **Iodine**. В аптеках иод продается в виде раствора в этиловом спирте. Растворитель – этанол.

Пункт 6. Уравнения реакций с иодом:



Критерии

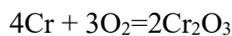
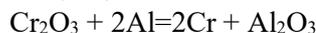
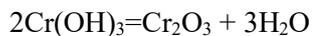
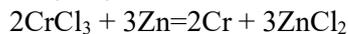
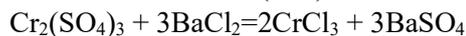
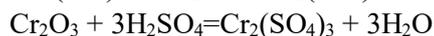
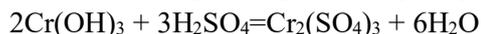
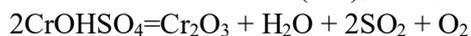
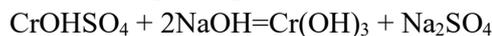
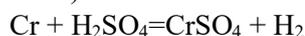
Приведены примеры водных растворов твердых, жидких и газообразных веществ	1 × 3=3 балла
Определены массовые доли аммиака и гелия	2 × 2=4 балла
Определены вещества Hy , Po , So , PoHy , SoHy	5 × 2=10 баллов
Написаны уравнения 6 реакций <i>Если реакция не уравнена, то за нее 0 баллов</i>	1 × 6=6 баллов
Определено вещество Io	1 × 2=2 балла
Записаны 2 реакции с йодом	1 × 2=2 балла
Определен растворитель йодного препарата	3 балла

Сумма: 30 баллов

Задача 8.2

Пункт 1. Переход из CrCl_3 в **X** – это восстановление, причем по условию степень окисления хрома в **X** не положительная. Можно сделать вывод, что **X** – это простое вещество, Cr. Степень окисления хрома в **Y** равна +3, так как переход из **Y** в $\text{Cr}(\text{OH})_3$ не является окислительно-восстановительной реакцией. Поскольку в составе **Y** присутствует один атом водорода и один атом серы, то можно предположить, что это основной сульфат хрома, CrOHSO_4 . **Z** реагирует с BaCl_2 , значит, он должен содержать анион, образующий нерастворимое соединение с барием. Это сульфат, по условию **Y** и **Z** содержат общий анион. **Z** – $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Пункт 2. Уравнения реакций (разумные варианты, отличные от приведенного решения, также принимаются):



Пункт 3. Степени окисления хрома в **X**, **Y**, **Z** равны 0, +3 и +3 соответственно.

Пункт 4. CrOHSO_4 , гидроксисульфат хрома(III).

Пункт 5. Добавление хрома значительно повышает твердость и коррозионную стойкость сплавов, поэтому хром применяется в качестве легирующей добавки. Также хромовое покрытие может наноситься на детали для декоративных целей. *Принимаются любые разумные варианты.*

Критерии

Определены вещества X , Y , Z .	3 × 1.5=4.5 балла
Определены степени окисления хрома в веществах X , Y , Z .	3 × 0.5=1.5 балл
Приведено название Y	1 балл
Указано применение X	2 × 0.5=1 балл
Написаны уравнения 11 реакций	11 × 2=22 балла
<i>Если реакция не уравнена, то за нее 1 балл</i>	

Сумма: **30 баллов**

Задача 8.3

Пункт 1. Формула доломита: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

Пункт 2. $w(\text{Mg}) = \text{Ar}(\text{Mg}) / \text{Mr}(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3) = 24 / 184 = 0.13$ или **13%**

Пункт 3. Доломит не будет растворяться в воде и щелочном растворе, зато прекрасно растворится в соляной кислоте за счет протекающих реакций:



Пункт 4. Вещества в растворе: MgCl_2 , CaCl_2 , HCl

Пункт 5. Массовая доля кремния $w(\text{Si}) = 1 - w(\text{X}) = 1 - 0.533 = 0.467$

Далее вычислим молекулярную массу минерала $\text{Mr}(\text{SiX}) = \text{Ar}(\text{Si}) / w(\text{Si}) = 28 / 0.467 = 60$ а.е.м

Таким образом на второй элемент приходится 32 а.е.м., что соответствует двум атомам кислорода: формула $\text{X} = \text{SiO}_2$

Пункт 6. Кремнезем, содержание в земной коре 12% по массе.

Пункт 7. Обозначим массу **A** за x , тогда:

$$w(A) = \frac{\text{Ar}(A)}{\text{Mr}(A_2B_3)}$$

$$0.813 = \frac{x}{2x + (x - 177) \cdot 3}$$

Таким образом, $Ar(\mathbf{A})=209$ а.е.м., что означает $\mathbf{A}=\text{Bi}$, в то время как $Ar(\mathbf{B})=32$ а.е.м., следовательно $\mathbf{B}=\text{S}$
Минерал Bi_2S_3 висмутин

Пункт 8. Плотность металла:

$$\rho(\mathbf{C}) = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 h} = \frac{1500}{3.15 * 2.8^2 * 5.8} = 10.5 \text{ г/см}^3$$

Пункт 9. По описанию в тексте и значению плотности искомый металл \mathbf{C} : **Ag**

Пункт 10. Температура плавления серебра 962°C , что соответствует первому графику

Критерии

Приведена формула доломита	1 балл
Рассчитана массовая доля магния	2 балла
Объяснена причина растворения доломита	2 балла
Перечислены все вещества в растворе	2 балла
Определена формула \mathbf{X}	4 балла
Приведено название минерала \mathbf{X} и массовая доля в коре	2 балла
Рассчитана формула минерала $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$	6 баллов
<i>Приведена только формула, без расчета</i>	2 балла
Дано название минерала $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$	2 балла
Рассчитана плотность металла \mathbf{C}	3 балла
Определен металл \mathbf{C}	2 балла
Правильно выбран график с объяснением	4 балла
<i>Без объяснения</i>	1 балл

Сумма: **30 баллов**



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020-2021 учебный год. Отборочный этап

Решения задач для 9 класса с критериями

Задача 9.1

Пункт 1. Примеры водных растворов твердых, жидких и газообразных веществ:

- А. Раствор поваренной соли в воде, растворенное вещество – твердый хлорид натрия.
Б. Столовый уксус, растворенное вещество – жидкая уксусная кислота.
В. Соляная кислота, растворенное вещество – газообразный хлороводород.

Примечание: оценивается любой разумный вариант.

Пункт 2. Посчитаем массу каждого компонента:

$$m(\text{NH}_3) = n * M(\text{NH}_3) = \frac{V}{V_m} * M(\text{NH}_3) = 3,79 \text{ г}$$

$$m(\text{He}) = n * M(\text{He}) = \frac{V}{V_m} * M(\text{He}) = 1,79 \text{ г}$$

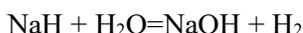
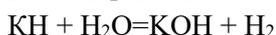
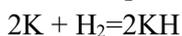
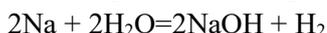
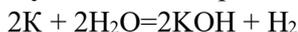
Массовую долю каждого компонента вычисляем по формуле:

$$\omega(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3)/m(\text{смеси}) = 3.79/5.58 = 67.9\%$$

$$\omega(\text{He}) = m(\text{He})/m(\text{смеси}) = 1.79/5.58 = 32.1\%$$

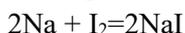
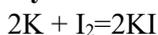
Пункт 3. Исходя из описания газа **Hy** можно определить, что это водород – легкий горючий газ. При взаимодействии с водой водород выделяют активные металлы, они же способны образовывать гидриды при взаимодействии с водородом. Исходя из массовой доли водорода, можно определить, что **PoHy** – это **KH**, $\omega(H) = M(H)/M(KH) = 2.5\%$ а **SoHy** – **NaH**, $\omega(H) = M(H)/M(NaH) = 4.17\%$. Соответственно, **Po** – это калий, **So** – натрий, сплав калия и натрия действительно жидкий при обычных условиях. Можно заметить, что каждый элемент зашифрован первыми двумя буквами его английского названия (на что намекает эпитаф на английском), водород – **Hydrogen**, натрий – **Sodium**, калий – **Potassium**. Тогда **Io** – иод, **Iodine**.

Пункт 4. Уравнения реакций:



Пункт 5. **Io** – иод, сокращение от **Iodine**. В аптеках иод продается в виде раствора в этиловом спирте. Растворитель-этанол.

Пункт 6. Уравнения реакций с иодом:



Критерии

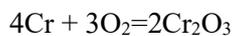
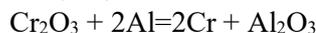
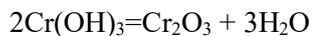
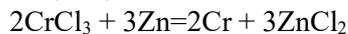
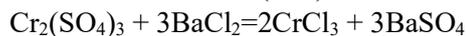
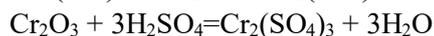
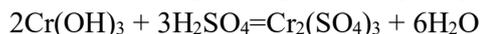
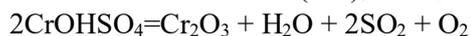
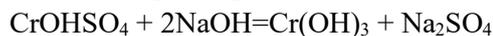
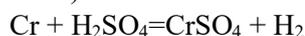
Приведены примеры водных растворов твердых, жидких и газообразных веществ	1 × 3=3 балла
Определены массовые доли аммиака и гелия	2 × 2=4 балла
Определены вещества Hy , Po , So , PoHy , SoHy	5 × 2=10 баллов
Написаны уравнения 6 реакций <i>Если реакция не уравнена, то за нее 0 баллов</i>	1 × 6=6 баллов
Определено вещество Io	1 × 2=2 балла
Записаны 2 реакции с иодом	1 × 2=2 баллов
Определен растворитель йодного препарата	3 балла

Сумма: 30 баллов

Задача 9.2

Пункт 1. Переход из CrCl_3 в **X** – это восстановление, причем по условию степень окисления хрома в **X** не положительная. Можно сделать вывод, что **X** – это простое вещество, Cr. Степень окисления хрома в **Y** равна +3, так как переход из **Y** в $\text{Cr}(\text{OH})_3$ не является окислительно-восстановительной реакцией. Поскольку в составе **Y** присутствует один атом водорода и один атом серы, то можно предположить, что это основной сульфат хрома, CrOHSO_4 . **Z** реагирует с BaCl_2 , значит, он должен содержать анион, образующий нерастворимое соединение с барием. Это сульфат, по условию **Y** и **Z** содержат общий анион. **Z** – $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Пункт 2. Уравнения реакций (разумные варианты, отличные от приведенного решения, также принимаются):



Пункт 3. Степени окисления хрома в **X**, **Y**, **Z** равны 0, +3 и +3 соответственно.

Пункт 4. CrOHSO_4 , гидроксисульфат хрома(III).

Пункт 5. Добавление хрома значительно повышает твердость и коррозионную стойкость сплавов, поэтому хром применяется в качестве легирующей добавки. Также хромовое покрытие может наноситься на детали для декоративных целей. *Принимаются любые разумные варианты.*

Критерии

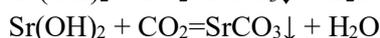
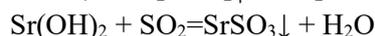
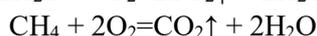
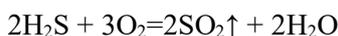
Определены вещества X , Y , Z .	$3 \times 1.5 = 4.5$ балла
Определены степени окисления хрома в веществах X , Y , Z .	$3 \times 0.5 = 1.5$ балл
Приведено название Y	1 балл
Указано применение X	$2 \times 0.5 = 1$ балл
Написаны уравнения 11 реакций	$11 \times 2 = 22$ балла
<i>Если реакция не уравнена, то за нее 1 балл</i>	

Сумма: **30 баллов**

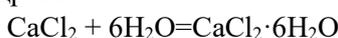
Задача 9.3

Пункт 1. Газы полностью поглощаются $\text{Sr}(\text{OH})_2$ с образованием белого осадка, этими газами могут быть CO_2 и SO_2 (оксиды фосфора представляют собой не газообразные соединения, HF не получается при сгорании). Соответственно, искомые водородные соединения **A** и **B** — это H_2S и CH_4 .

Пункт 2. Уравнения реакций:



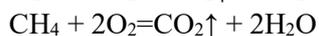
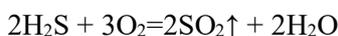
Пункт 3. Твёрдый хлорид кальция используется в качестве осушителя, а при сжигании водородных соединений в кислороде получается вода. Предположим, что в результате реакции образуется кристаллогидрат. Рассчитаем кристаллизационное число: $w(\text{CaCl}_2) - w(\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 0.178$ или $40/111 - 40/(111 + 18n) = 0.178$, откуда $n = 6$. Таким образом, образование кристаллогидрата:



Рассчитаем количество вещества воды $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.148 \cdot 6/111 = 8$ ммоль.

Газы полностью поглощаются $\text{Sr}(\text{OH})_2$ с образованием белого осадка, этими газами могут быть CO_2 и SO_2 (оксиды фосфора представляют собой не газообразные соединения, HF не получается при сгорании). Соответственно, искомые водородные соединения **A** и **B** — это H_2S и CH_4 .

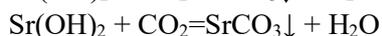
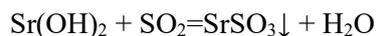
Пусть в смеси было x моль H_2S и y моль CH_4 . Тогда по реакциям сгорания:



образуется x моль SO_2 и y моль CO_2 , при этом $n(\text{H}_2\text{O}) = x + 2y$ моль. Составим первое уравнение:

$$x + 2y = 0.008$$

Масса осадка соответствует массе полученного газа:



Составим второе уравнение:

$$168x + 148y = 0.78$$

Решая совместно эти два уравнения, получим $x = 2$ ммоль, $y = 3$ ммоль.

Объем исходной смеси $V = V_m \cdot n(\text{газов}) = 112$ мл

Для газовых смесей объемная доля совпадает с мольной долей, тогда: $\phi(\text{H}_2\text{S}) = 2/5 = 0.4$, а $\phi(\text{CH}_4) = 1 - 0.4 = 0.6$.

Пункт 4. При нагревании до 1000°C происходит разложение на простые вещества ($\text{S} + \text{H}_2$ или $\text{C} + \text{H}_2$).

Критерии

Определены газы А и В.	2 × 2 = 4 балла
Рассчитано кристаллизационное число	3 балла
Рассчитано количество вещества в воде	2 балла
Рассчитан объем исходной смеси	5 баллов
Рассчитаны объемные доли в исходной смеси	2 балла
Записаны уравнения реакции	2 × 4 = 8 баллов
если неверно расставлены коэффициенты — 0 баллов	
Дан ответ на вопрос про нагревание до 1000°C	2 × 2 = 4 балла
Сумма: 28 баллов	



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020-2021 учебный год. Отборочный этап

Решения задач для 10 класса с критериями

Задача 10.1

Пункт 1. Определим массу газа:

$$m(\text{газа}) = 3.00 - 1.61 = 1.39 \text{ г.}$$

Найдём количество вещества:

$$n(\text{газа}) = 0.934 / 22.4 = 0.0417 \text{ моль}$$

Определим молярную массу

$$M(\text{газа}) = 1.39 / 0.0417 = 33.3 \text{ г/моль.}$$

Индивидуального такого соединения нет, из чего можно сделать вывод, что это смесь газов. На эту же мысль наталкивает тот факт, что только часть газа поглощается раствором NaOH.

Так как поглощается 1/3 от всей смеси, то количество вещества поглощенного газа $0.0417/3=0.0139$ моль. Изменение массы раствора NaOH соответствует массе поглощенного газа. Из этих данных найдём молярную массу поглощенного газа: $0.61/0.0139=44$ г/моль, что совпадает с молярной массой CO_2 , Ar, C_3H_8 или N_2O . Единственным подходящим под условие задачи газом является CO_2 .

Определим молярную массу второго газа. Так как 2/3 всего объёма остаётся, то объёмная доля второго газа равна 2/3. Составим уравнение: $M_{\text{ср}}=x_1M_1 + x_2M_2$, тогда $33.33=44/3 + 2M_2/3$, откуда $M_2=28$ г/моль, это может быть N_2 , CO или C_2H_4 . Так как при разложении осталось твёрдое вещество, то логично предположить, что второй газ был CO, а разлагался оксалат какого-то металла.

Таким образом, при разложении получается смесь $2\text{CO} + \text{CO}_2$. Однако если не изменяется с.о. металла, то при разложении оксалатов всегда получается эквимольная смесь двух газов. В данном случае из 1 моля оксалата А, содержащего 2 атома углерода, получается смесь газов, содержащая 3 атома углерода. Поэтому можно записать уравнение реакции в следующем виде:



Исходя из стехиометрии данной реакции, можно определить молярную массу оксалата:

$$n(\text{Э}_n\text{C}_2\text{O}_4) = 0.5n(\text{газов}) = 0.0417/2 = 0.02085 \text{ моль,}$$

тогда $M(\text{Э}_n\text{C}_2\text{O}_4)=3.00/0.02085=144$ г/моль. Определим Э:

$$M(\text{Э}) = \frac{144 - 12 \cdot 2 - 16 \cdot 4}{n} = \frac{56}{n} \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

при $n=1$ $M(\text{Э})=56$ г/моль, что соответствует железу. Таким образом, А — FeC_2O_4 , тогда В — Fe_3O_4 . Проверим это: $n(\text{Fe}_3\text{O}_4)=n(\text{газов})/6=0.00695$ моль, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)=232 \cdot 0.00695=1.61$ г, что совпадает с условием задачи.

Пункт 2. Уравнение реакции разложения при 200°C : $3\text{FeC}_2\text{O}_4=\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} + 2\text{CO}_2$ (реакция 1).

Пункт 3. По условию задачи при разложении при 400°C получается пирофорное вещество X. Действительно высокотемпературное разложение оксалата железа(II) является лабораторным способом получения пирофорного железа Fe.

Оксалат железа(II) можно получить действием щавелевой кислоты (Y) на металлическое железо.

Пункт 4. $\text{FeC}_2\text{O}_4=\text{Fe} + 2\text{CO}_2$ (реакция 2); $\text{Fe} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4=\text{FeC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2$ (реакция 3).

Критерии

Определены вещества А и В	$6 \times 2=12$ баллов
Определены вещества X и Y	$4 \times 2=8$ баллов
Записано уравнение реакции разложения FeC_2O_4 при 400°C если неверно расставлены коэффициенты — 0 баллов	4 балла
Записаны уравнения реакции (2) и (3) если неверно расставлены коэффициенты — 0 баллов	$3 \times 2=6$ балла

Сумма: 30 баллов

Задача 10.2

Пункт 1. Объём одного моля идеального газа можно рассчитать по приведённому уравнению Менделеева-Клапейрона, подставив численные значения:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ [моль]} \cdot 8.314 \left[\frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \cdot 273.15[\text{К}]}{101.3[\text{кПа}]} = 22.42 \text{ л.}$$

Это величина по факту и обозначается, как молярный объём, V_m .

Пункт 2. Исходя из уравнения реального газа Ван дер Ваальса, рассмотрим множители по отдельности: $(p + v^2 a/V^2)$ должен иметь размерность давления, а $(V - nb)$ — объёма. Тогда

$$\frac{n^2 a}{V^2} = [\text{кПа}] \Leftrightarrow \frac{[\text{моль}]^2 [a]}{[\text{л}]^2} = [\text{кПа}] \Leftrightarrow [a] = \frac{[\text{кПа}][\text{л}]^2}{[\text{моль}]^2},$$

а

$$nb = [\text{л}] \Leftrightarrow [\text{моль}][b] = [\text{л}] \Leftrightarrow [b] = \frac{[\text{л}]}{[\text{моль}]}.$$

Поправка b учитывает конечный суммарный объём частиц газа, к этому выводу можно прийти логически. Выражение $(V - nb)$ означает, что из всего объёма, который занимает газ, *вычитается* какое-то слагаемое, пропорциональное количеству вещества, где коэффициент пропорциональности имеет размерность $[\text{л}]/[\text{моль}]$. Причём слагаемое nb тем больше, чем больше количества вещества газа содержится в определённом объёме. Следовательно, можно предположить, что отклонение поведения реального газа от идеального связано с наличием силы отталкивания между частицами газа на близких расстояниях, т.е. с отсутствием предположения, что рассматриваемые частицы — материальные точки. Логично предположить, что тогда поправка a будет учитывать силы притяжения газа (за счёт наличия ван-дер-ваальсовых сил), при этом действие притяжения будут вносить дополнительное воздействие, или давление, на частицы газа (поэтому в первом множителе и стоит *знак сложения*). Член $n^2 a/V^2$ опять же тем больше, чем больше количества вещества (это логично, т.к. большее число частиц будет притягиваться и большее дополнительное давление будет создаваться), а также тем больше, чем меньше общий объём газа, что так же логично, т.к. в меньшем объёме дополнительное давление будет вносить больший вклад в общее давление.

Пункт 3. Используя данные условия, составим следующее уравнение:

$$13.20 = \frac{0.082 \cdot 373}{2.24 - 0.0427} - \frac{a}{2.24^2}$$

Таким образом, получим, что $a=3.61 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ ($0.366 \text{ м}^6 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-2}$). Теперь решим обратную задачу:

$$p = \frac{0.082 \cdot 424}{0.224 - 0.0427} - \frac{3.61}{0.224^2}$$

Отсюда $p=119.8 \text{ атм}$ ($1.21 \cdot 10^7 \text{ Па}$).

Пункт 4. Подставим данные из условия в уравнение Ван дер Ваальса без учёта слагаемого nb :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) V = nRT,$$

перепишем его относительно степеней n :

$$pV^2 + n^2 a = nRTV \Leftrightarrow n^2 a - nRTV + pV^2 = 0.$$

Тогда, решая квадратное уравнение относительно n в общем виде, получим

$$n = \frac{RTV \pm \sqrt{(RTV)^2 - 4apV^2}}{2a}.$$

Подставляя численные значения, получим 2 решения $n_1=0.130 \text{ моль}$ и $n_2=2.21 \text{ моль}$. Посчитаем молярные массы для обоих случаев:

$$M_{r_1} = \frac{m}{n_1} = \frac{2.214 \text{ [г]}}{0.130 \text{ [моль]}} = 17.03 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует веществу NH_3 (**X**),

$$M_{r_2} = \frac{m}{n_2} = \frac{2.214 \text{ [г]}}{2.21 \text{ [моль]}} = 1.00 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

но такого вещества нет.

Если подставить полученные данные в уравнение Менделеева-Клапейрона, то получим

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.130 \text{ [моль]} \cdot 8.314 \left[\frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \cdot 243.15[\text{К}]}{506.5[\text{кПа}]} = 518.9 \text{ мл.}$$

Рассчитаем относительную погрешность определения объёма

$$\delta = \frac{|V_{\text{реал}} - V_{\text{ид}}|}{V_{\text{реал}}} \cdot 100\% = \frac{|490.0 - 518.9|}{490.0} \cdot 100\% = 5.9\%.$$

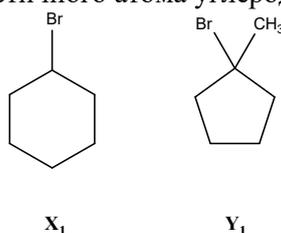
Критерии

Рассчитан объём одного моля идеального газа	3 балла
Обозначено, что рассчитанная величина есть молярный объём	1,5 балла
Определены размерности параметров a и b	1,5 × 2=3 балла
Указано, какой параметр отвечает за отталкивание и за притяжение (с объяснением)	1,5 × 2=3 балла
Рассчитан параметр a	3 балла
Рассчитан молярный объём при 424 К	3 балла
Определено вещество X	7,5 баллов
Рассчитан объём по уравнению Менделеева-Клапейрона	1,5 балла
Рассчитана относительная погрешность	4,5 балла

Сумма: 30 баллов

Задача 10.3

Пункт 1. По данным плотности по аргону можно вычислить молярную массу X и Y : $M=M(\text{Ar}) \cdot 2.1=84$ г/моль. Поскольку вещество не реагирует ни с бромной водой, ни с хлороводородом, логично предположить, что это алкан. Но молярной массе удовлетворяет брутто-формула C_6H_{12} , значит вещества X и Y содержит цикл. X – циклогексан, поскольку может образовывать одно монобромпроизводное. Y – метилциклопентан, в нем будет преимущественно замещаться водород у третичного атома углерода.



Определим вещество Z , предположим, что при его сгорании образуются только углекислый газ и вода. Среднюю молярную массу газовой смеси можно рассчитать с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона:

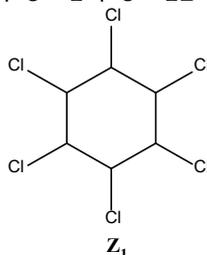
$$PV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{\rho RT}{P} = 35.33 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Пусть мольная доля воды равна x , $CO_2 - 1 - x$, тогда

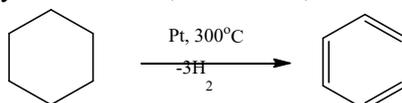
$$18x + 44(1 - x) = 35.33 \Rightarrow x = 0.33,$$

таким образом в продуктах сгорания соотношение $CO_2:H_2O=2:1$, значит соотношение $C:H$ в веществе Z 1:1. Можно сделать вывод, что Z – бензол. При взаимодействии бензола с хлором на свету образуется гексахлорциклогексан.

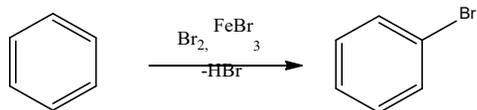
$$\omega(Cl) = \frac{6 \cdot 35.5}{6 \cdot 35.5 + 6 \cdot 1 + 6 \cdot 12} \cdot 100\% = 73.20\%.$$



Пункт 2. Получить бензол из циклогексана можно дегидрированием последнего при повышенной температуре, в качестве катализаторов используются никель, палладий, платина.



Для получения бромбензола из бензола в качестве катализаторов требуется кислоты Льюиса, такие как бромиды алюминия, железа (III).



Критерии

Определены вещества X , Y , X₁ , Y₁	4 × 3=12 баллов
---	------------------------

Определены вещества Z , Z₁	2 × 5=10 баллов
---	------------------------

Если состав X, Y, Z, Z₁ не подтвержден расчетом, то за них только половина баллов

Приведен способ получения Z из X и монобромпроизводного Z	2 × 4=8 баллов
--	-----------------------

Если не указан катализатор реакции, то за нее 0 баллов

Сумма: 30 баллов



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020-2021 учебный год. Отборочный этап

Решения задач для 11 класса с критериями

Задача 11.1

Пункт 1. Определим массу газа:

$$m(\text{газа}) = 3.00 - 1.61 = 1.39 \text{ г.}$$

Найдём количество вещества:

$$n(\text{газа}) = 0.934 / 22.4 = 0.0417 \text{ моль}$$

Определим молярную массу

$$M(\text{газа}) = 1.39 / 0.0417 = 33.3 \text{ г/моль.}$$

Индивидуального такого соединения нет, из чего можно сделать вывод, что это смесь газов. На эту же мысль наталкивает тот факт, что только часть газа поглощается раствором NaOH.

Так как поглощается 1/3 от всей смеси, то количество вещества поглощенного газа $0.0417/3=0.0139$ моль. Изменение массы раствора NaOH соответствует массе поглощенного газа. Из этих данных найдём молярную массу поглощенного газа: $0.61/0.0139=44$ г/моль, что совпадает с молярной массой CO_2 , Ar, C_3H_8 или N_2O . Единственным подходящим под условие задачи газом является CO_2 .

Определим молярную массу второго газа. Так как 2/3 всего объёма остаётся, то объёмная доля второго газа равна 2/3. Составим уравнение: $M_{\text{ср}}=x_1M_1 + x_2M_2$, тогда $33.33=44/3 + 2M_2/3$, откуда $M_2=28$ г/моль, это может быть N_2 , CO или C_2H_4 . Так как при разложении осталось твёрдое вещество, то логично предположить, что второй газ был CO, а разлагался оксалат какого-то металла.

Таким образом, при разложении получается смесь $2\text{CO} + \text{CO}_2$. Однако если не изменяется с.о. металла, то при разложении оксалатов всегда получается эквимольная смесь двух газов. В данном случае из 1 моля оксалата А, содержащего 2 атома углерода, получается смесь газов, содержащая 3 атома углерода. Поэтому можно записать уравнение реакции в следующем виде:



Исходя из стехиометрии данной реакции, можно определить молярную массу оксалата:

$$n(\text{Э}_n\text{C}_2\text{O}_4) = 0.5n(\text{газов}) = 0.0417/2 = 0.02085 \text{ моль,}$$

тогда $M(\text{Э}_n\text{C}_2\text{O}_4)=3.00/0.02085=144$ г/моль. Определим Э:

$$M(\text{Э}) = \frac{144 - 12 \cdot 2 - 16 \cdot 4}{n} = \frac{56}{n} \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

при $n=1$ $M(\text{Э})=56$ г/моль, что соответствует железу. Таким образом, А — FeC_2O_4 , тогда В — Fe_3O_4 . Проверим это: $n(\text{Fe}_3\text{O}_4)=n(\text{газов})/6=0.00695$ моль, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)=232 \cdot 0.00695=1.61$ г, что совпадает с условием задачи.

Пункт 2. Уравнение реакции разложения при 200°C : $3\text{FeC}_2\text{O}_4=\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} + 2\text{CO}_2$ (реакция 1).

Пункт 3. По условию задачи при разложении при 400°C получается пирофорное вещество Х. Действительно высокотемпературное разложение оксалата железа(II) является лабораторным способом получения пирофорного железа Fe.

Оксалат железа(II) можно получить действием щавелевой кислоты (Y) на металлическое железо.

Пункт 4. $\text{FeC}_2\text{O}_4=\text{Fe} + 2\text{CO}_2$ (реакция 2); $\text{Fe} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4=\text{FeC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2$ (реакция 3).

Критерии

Определены вещества А и В	6 × 2=12 баллов
Определены вещества Х и Y	4 × 2=8 баллов
Записано уравнение реакции разложения FeC_2O_4 при 400°C если неверно расставлены коэффициенты — 0 баллов	4 балла
Записаны уравнения реакции (2) и (3) если неверно расставлены коэффициенты — 0 баллов	3 × 2=6 балла

Сумма: 30 баллов

Задача 11.2

Пункт 1. Объём одного моля идеального газа можно рассчитать по приведённому уравнению Менделеева-Клапейрона, подставив численные значения:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ [моль]} \cdot 8.314 \left[\frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \cdot 273.15 [\text{К}]}{101.3 [\text{кПа}]} = 22.42 \text{ л.}$$

Это величина по факту и обозначается, как молярный объём, V_m .

Пункт 2. Исходя из уравнения реального газа Ван дер Ваальса, рассмотрим множители по отдельности: $(p + v^2 a/V^2)$ должен иметь размерность давления, а $(V - nb)$ — объёма. Тогда

$$\frac{n^2 a}{V^2} = [\text{кПа}] \Leftrightarrow \frac{[\text{моль}]^2 [a]}{[\text{л}]^2} = [\text{кПа}] \Leftrightarrow [a] = \frac{[\text{кПа}][\text{л}]^2}{[\text{моль}]^2},$$

а

$$nb = [\text{л}] \Leftrightarrow [\text{моль}][b] = [\text{л}] \Leftrightarrow [b] = \frac{[\text{л}]}{[\text{моль}]}.$$

Поправка b учитывает конечный суммарный объём частиц газа, к этому выводу можно прийти логически. Выражение $(V - nb)$ означает, что из всего объёма, который занимает газ, *вычитается* какое-то слагаемое, пропорциональное количеству вещества, где коэффициент пропорциональности имеет размерность $[\text{л}]/[\text{моль}]$. Причём слагаемое nb тем больше, чем больше количества вещества газа содержится в определённом объёме. Следовательно, можно предположить, что отклонение поведения реального газа от идеального связано с наличием силы отталкивания между частицами газа на близких расстояниях, т.е. с отсутствием предположения, что рассматриваемые частицы — материальные точки. Логично предположить, что тогда поправка a будет учитывать силы притяжения газа (за счёт наличия ван-дер-ваальсовых сил), при этом действие притяжения будут вносить дополнительное воздействие, или давление, на частицы газа (поэтому в первом множителе и стоит *знак сложения*). Член $n^2 a/V^2$ опять же тем больше, чем больше количества вещества (это логично, т.к. большее число частиц будет притягиваться и большее дополнительное давление будет создаваться), а также тем больше, чем меньше общий объём газа, что так же логично, т.к. в меньшем объёме дополнительное давление будет вносить больший вклад в общее давление.

Пункт 3. Используя данные условия, составим следующее уравнение:

$$13.20 = \frac{0.082 \cdot 373}{2.24 - 0.0427} - \frac{a}{2.24^2}$$

Таким образом, получим, что $a=3.61 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ ($0.366 \text{ м}^6 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-2}$). Теперь решим обратную задачу:

$$p = \frac{0.082 \cdot 424}{0.224 - 0.0427} - \frac{3.61}{0.224^2}$$

Отсюда $p=119.8 \text{ атм}$ ($1.21 \cdot 10^7 \text{ Па}$).

Пункт 4. Подставим данные из условия в уравнение Ван дер Ваальса без учёта слагаемого nb :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) V = nRT,$$

перепишем его относительно степеней n :

$$pV^2 + n^2 a = nRTV \Leftrightarrow n^2 a - nRTV + pV^2 = 0.$$

Тогда, решая квадратное уравнение относительно n в общем виде, получим

$$n = \frac{RTV \pm \sqrt{(RTV)^2 - 4apV^2}}{2a}.$$

Подставляя численные значения, получим 2 решения $n_1=0.130 \text{ моль}$ и $n_2=2.21 \text{ моль}$. Посчитаем молярные массы для обоих случаев:

$$M_{r_1} = \frac{m}{n_1} = \frac{2.214 \text{ [г]}}{0.130 \text{ [моль]}} = 17.03 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует веществу NH_3 (X),

$$M_{r_2} = \frac{m}{n_2} = \frac{2.214 \text{ [г]}}{2.21 \text{ [моль]}} = 1.00 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

но такого вещества нет.

Если подставить полученные данные в уравнение Менделеева-Клапейрона, то получим

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.130 \text{ [моль]} \cdot 8.314 \left[\frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \cdot 243.15 [\text{К}]}{506.5 [\text{кПа}]} = 518.9 \text{ мл.}$$

Рассчитаем относительную погрешность определения объёма

$$\delta = \frac{|V_{\text{реал}} - V_{\text{ид}}|}{V_{\text{реал}}} \cdot 100\% = \frac{|490.0 - 518.9|}{490.0} \cdot 100\% = 5.9\%.$$

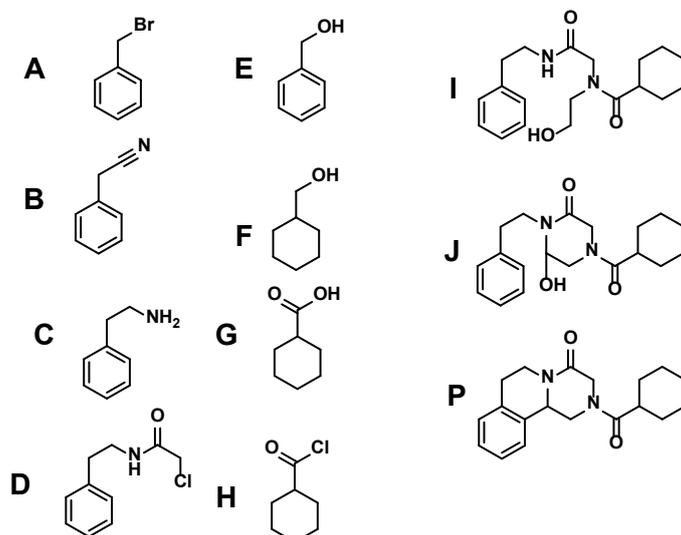
Критерии

Рассчитан объём одного моля идеального газа	3 балла
Обозначено, что рассчитанная величина есть молярный объём	1,5 балла
Определены размерности параметров a и b	$1,5 \times 2 = 3$ балла
Указано, какой параметр отвечает за отталкивание и за притяжение (с объяснением)	$1,5 \times 2 = 3$ балла
Рассчитан параметр a	3 балла
Рассчитан молярный объём при 424 К	3 балла
Определено вещество X	7,5 баллов
Рассчитан объём по уравнению Менделеева-Клапейрона	1,5 балла
Рассчитана относительная погрешность	4,5 балла

Сумма: 30 баллов

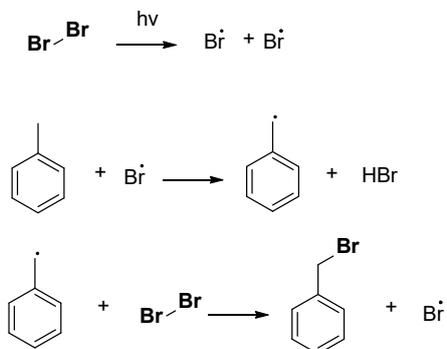
Задача 11.3

Пункт 1.



Пункт 2. LiAlH_4 выполняет роль **восстановителя**, восстанавливая цианогруппу до амина.

Пункт 3. Механизм бромирования толуола:



Пункт 4. Vn_4NBr является межфазным катализатором, служит для переноса нуклеофильных частиц CN^- из неорганической фазы (H_2O) в органическую (CH_2Cl_2).

Пункт 5. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ Празиквантел.

Критерии

Приведены структурные формулы А-Ж	10 × 2=20 баллов
Определено Р	5 баллов
Указана роль LiAlH_4	1 балл
Приведен механизм бромирования тоурола	2 балла
Указана роль Vn_4NBr	1 балл
Приведено название Р	1 балл

Сумма: 30 баллов