



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  $\text{CO}_2$ , Ar,  $\text{C}_3\text{H}_8$  или  $\text{N}_2\text{O}$ . Единственным подходящим под условие задачи газом является  $\text{CO}_2$ .

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  $\text{N}_2$ , CO или  $\text{C}_2\text{H}_4$ . 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 —  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ , тогда В —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 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 °С:  $3\text{FeC}_2\text{O}_4=\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} + 2\text{CO}_2$  (реакция 1).

**Пункт 3.** По условию задачи при разложении при 400 °С 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 $\text{FeC}_2\text{O}_4$ при 400 °С 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:

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

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  $\text{NH}_3$  (**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

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

Рассчитаем относительную погрешность определения объёма

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

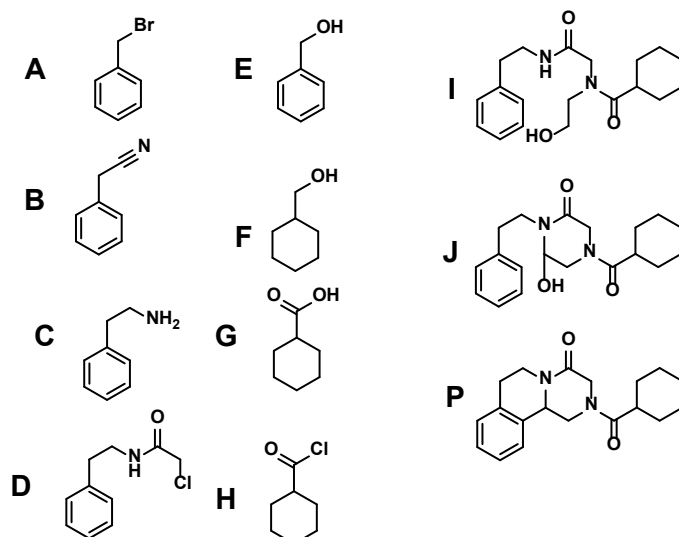
### Критерии

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

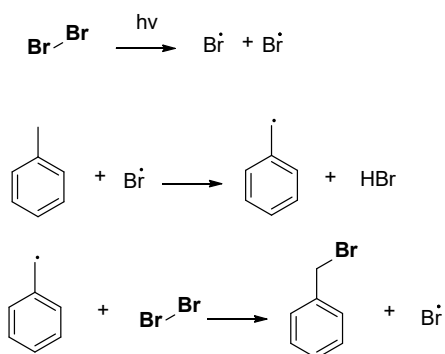
### Задача 11.3

Пункт 1.



Пункт 2.  $\text{LiAlH}_4$  выполняет роль **восстановителя**, восстанавливая цианогруппу до амина.

Пункт 3. Механизм бромирования толуола:



**Пункт 4.**  $\text{Vn}_4\text{NBr}$  является межфазным катализатором, служит для переноса нуклеофильных частиц  $\text{CN}^-$  из неорганической фазы ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в органическую ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**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 $\text{LiAlH}_4$	1 балл
Приведен механизм бромирования тоуола	2 балла
Указана роль $\text{Vn}_4\text{NBr}$	1 балл
Приведено название Р	1 балл

Сумма: 30 баллов