

**Межрегиональная предметная олимпиада
Казанского федерального университета
для иностранных граждан
по профилю «Химия»**

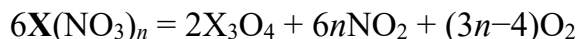
**Заключительный этап
2024-2025 учебный год**

Решения и разбалловка

Задача 1. Угадайка №1

Решение

1. Начать решение задачи нужно с определения веществ X_1 и X_5 . X_1 – нитрат, т.к. образуется в реакции с азотной кислотой. Тогда X_5 – какой-то оксид элемента X . Дальнейшее описание реакции X_5 с азотной кислотой (а именно образование двух X -содержащих продуктов) говорит о том, что это смешанный оксид. Попробуем определить X , предположив, что X_5 имеет состав X_3O_4 . Запишем уравнение *реакции 1* в общем виде:



Потеря массы составила 31.0%. Тогда:

$$2M(X_3O_4) : 6M(X(NO_3)_n) = 1 - 0.31$$

Обозначим массу элемента X за x , тогда:

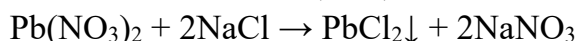
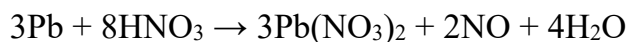
$$(6x + 16 \cdot 8) : (6x + 372n) = 0.69$$

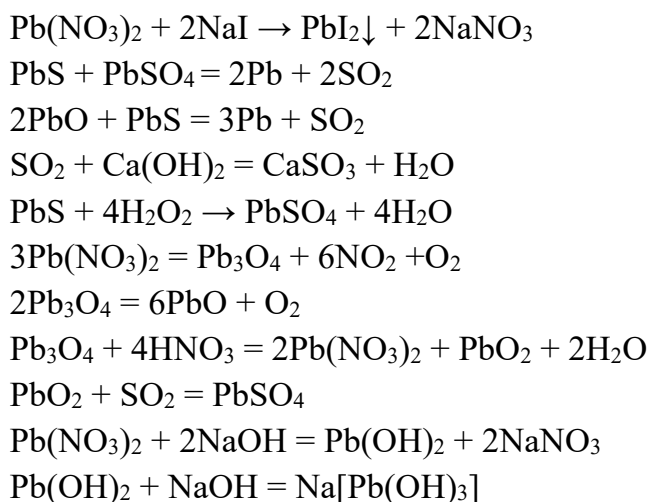
Отсюда $x = 138n - 68.84$. Перебирая степень окисления X в нитрате (n), получим x . При $n = 2$ $x = 207.2$, что соответствует свинцу. Следовательно, X – Pb, X_1 – $Pb(NO_3)_2$, X_5 – Pb_3O_4 , X_6 – PbO_2 .

Газ Γ вызывает помутнение известковой воды, при этом вступает в ОВР с PbO_2 , значит Γ – SO_2 , X_3 – $PbSO_4$. Возвращаясь ко второму абзацу: в результате *реакций 4* и *5* образуются Pb и SO_2 , причём в случае пятой реакции количество сернистого газа в два раза больше. Это даёт понять, что X_2 – PbS , X_4 – PbO .

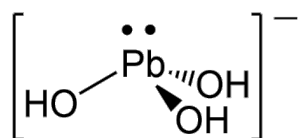
В последнем абзаце описываются амфотерные свойства свинца, значит, X_7 – $Pb(OH)_2$, растворяющийся в избытке щёлочи с образованием X_8 – $Na[Pb(OH)_3]$.

2. Уравнения реакций:





3. В анионе $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ у свинца три заместителя и одна неподелённая электронная пара (тип AX_3E по методу Гиллеспи), следовательно, он имеет пирамидальную геометрию:



Система оценивания:

1. Вещества X , $\text{X}_1\text{-X}_8$, Γ – по 1 баллу. Всего 10 баллов.
2. Реакции 1-13 по 1 баллу. Всего 13 баллов.
3. Геометрия иона $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ – 2 балла.

Задача 2. Угадайка №2

Решение

1. Цвет пламени говорит о том, что во всех соединениях содержится натрий.
2. В растворе **A** среда щелочная, в растворе **C** – кислая.

3. Раствор **C** во многих реакциях ведет себя как кислота: реагирует с железом и мелом с выделением газов, газы также выделяются при взаимодействии **C** с **A** и **B**. Скорее всего, **C** – кислая соль. Поскольку с мелом **C** образует осадок, этой кислой солью может быть либо гидросульфат, либо дигидрофосфат.

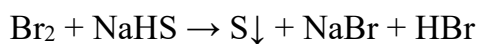
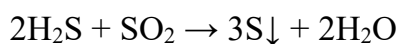
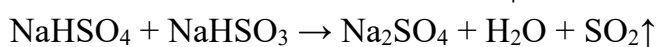
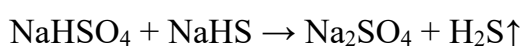
Из **A** и **B** при реакции с «кислотой» (**C**) выделяются бесцветные газы (это могут быть сульфиты, карбонаты, сульфиды, цианиды, и т.д.), которые при пропускании в один раствор образуют светлый осадок. Из перечисленных анионов, выделяющих газы с кислотами, подходят только сульфит и сульфид, так как сероводород и сернистый газ легко сопропорционируют с выделением серы: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$. Это удовлетворяет и условию о том, что три вещества содержат 3 общих элемента: один из них натрий, а другой – сера. Тогда вещество **C** – гидросульфат натрия, NaHSO_4 .

Чтобы отличить растворы **A** и **B**, рассмотрим последние опыты. Сульфит бромной водой окислится без образования осадка (раствор **B**), а сульфид – с выделением $S\downarrow$ (раствор **A**).

Однако все вещества содержат еще и третий общий элемент. Кислород не может содержаться в веществе из раствора **A**, который ведет себя во всех реакциях как сульфид натрия. Однако все три соли могут быть кислыми, и тогда третий общий элемент – это водород. Следовательно, **A** – $NaHS$, гидросульфид натрия, а **B** – $NaHSO_3$, гидросульфит натрия.

Газ **X** выделяется из **A**, это сероводород, H_2S . **Y** выделяется из **B**, это – SO_2 . **Z** выделяется из мела, это углекислый газ, CO_2 .

4. Уравнения реакций:

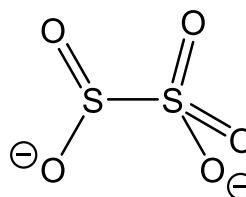
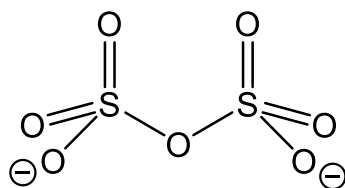


5. Щелочь может превратить гидросульфид в сульфид натрия. Поскольку **A**₁ по качественному составу совпадает с $NaHSO_3$, это может быть кристаллогидрат сульфида натрия, $Na_2S \cdot nH_2O$. Из уравнения $16n : (78 + 18n) = 0.5995$ находим $n = 9$, то есть **A**₁ – это $Na_2S \cdot 9H_2O$.

Поскольку при кристаллизации раствора $NaHSO_3$ качественный состав изменяется, возможно, происходит дегидратация, и **B**₁ не содержит водород. Если степень окисления серы не изменилась, то формулу можно представить в виде $Na_{2x}S_yO_{x+2y}$ (исходя из степеней окисления элементов). Тогда из уравнения $16(x + 2y) : (62x + 64y) = 0.4208$, находим соотношение $y = 2x$, то есть формула соединения $Na_{2x}S_{2x}O_{5x}$, то есть **B**₁ – $Na_2S_2O_5$ (пиросульфит натрия).

При прокаливании гидросульфата натрия также происходит дегидратация, образуется $Na_2S_2O_7$, пиросульфат натрия. Расчетom массовой доли можно убедиться в верности этого предположения, **C**₁ – $Na_2S_2O_7$.

6. Структурные формулы $S_2O_7^{2-}$ и $S_2O_5^{2-}$:



Система оценивания:

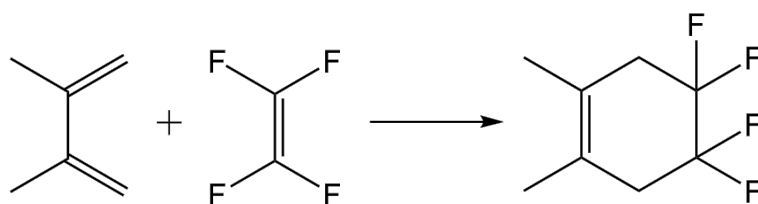
1. Указание на натрий – **1.5 балла**.

2. Верно определенная среда обоих растворов – **1.5 балла**.
3. Формулы **A, B, C** по **1.5 балла**, формулы **X, Y, Z** по **1 баллу**. Всего **7.5 баллов**.
4. Уравнения 7 реакций по **1 баллу**. Всего **7 баллов**.
5. Формулы трех соединения по **1.5 балла**. Всего **4.5 балла**.
6. Структурные формулы двух анионов по **1.5 балла**. Всего **3 балла**.

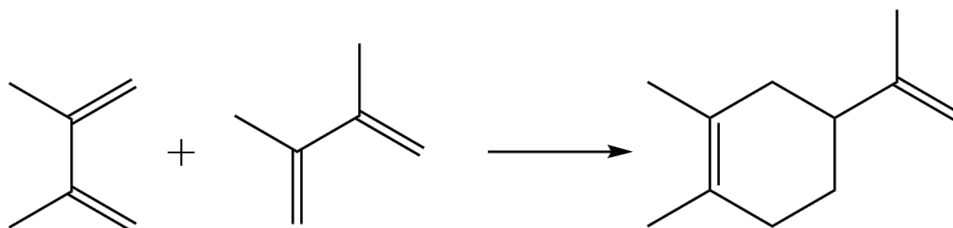
Задача 3. Стратегическая важность

Решение

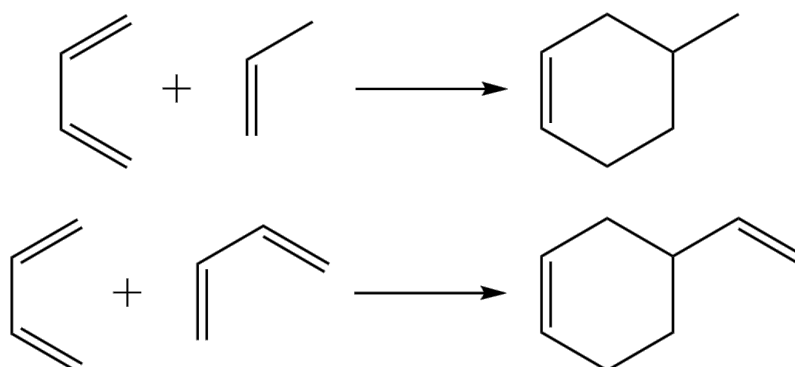
1. В первом случае 2,3-диметилбутадиен-1,3 является диеном, а тетрафторэтилен – диенофилом:



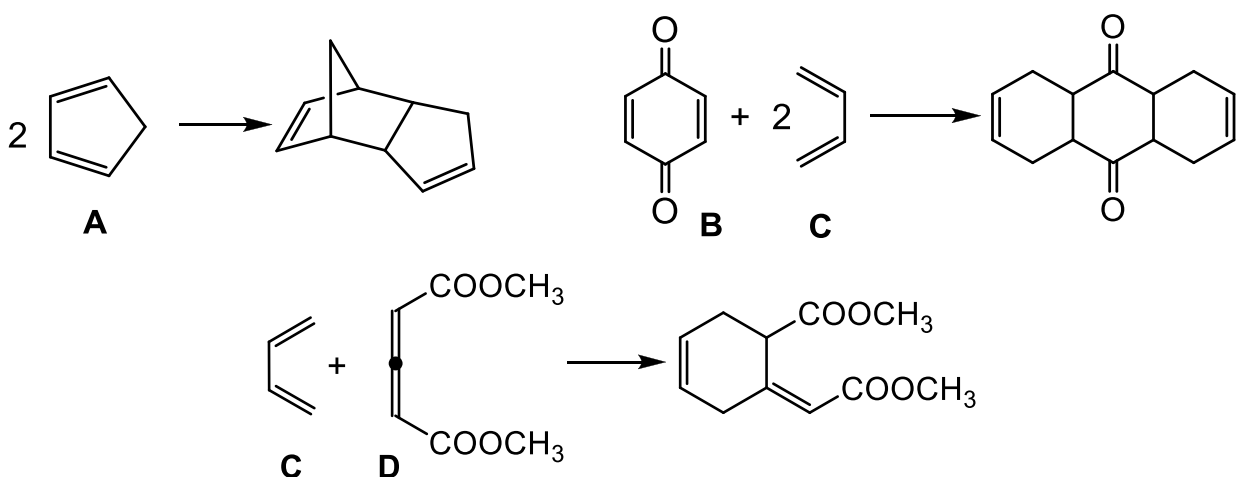
Во втором случае 2,3-диметилбутадиен-1,3 является одновременно и диеном, и диенофилом:



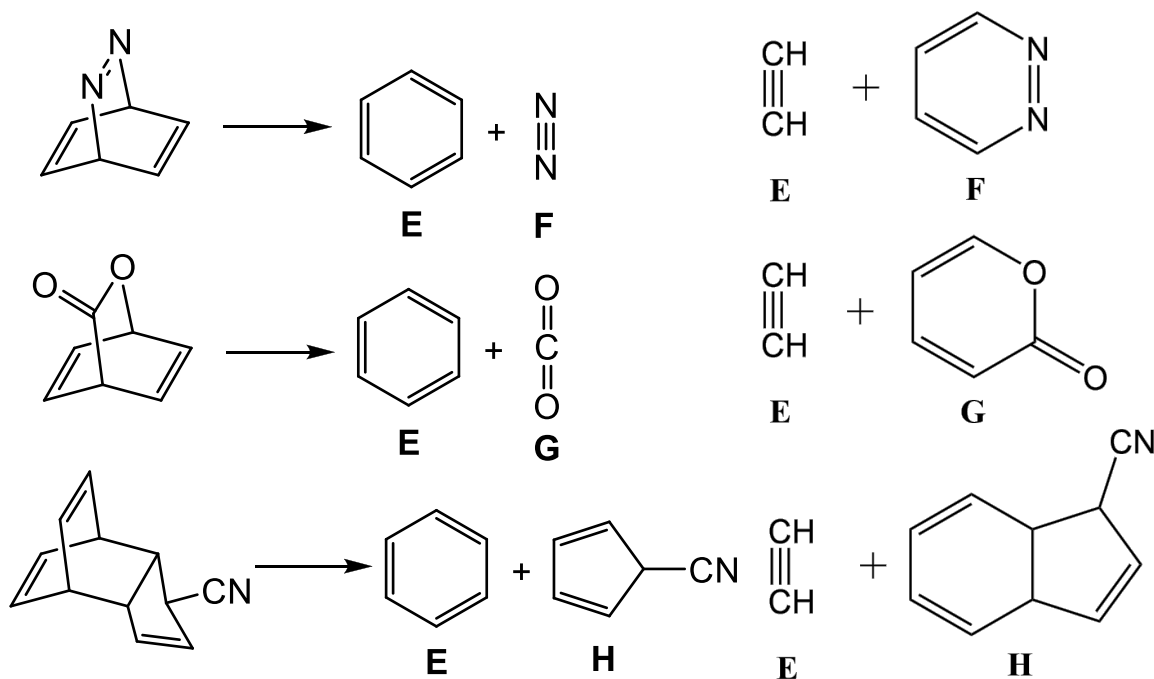
2. Образуется 2 продукта:



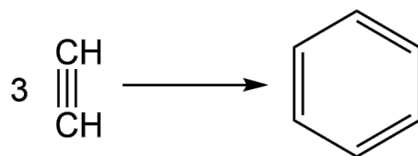
3. Соединения **A–D** вступают в классические реакции Дильса-Альдера. Во второй реакции она реализуется дважды. В третьей реакции диенофилом является алленовый фрагмент:



4. Стабильной молекулой, образующейся из описанных в условии веществ, по реакции, обратной реакции Дильса-Альдера, может быть бензол (жидкость **Е**) или ацетилен (газ **Е**). Пути распада с образованием упомянутых соединений представлены на схеме ниже с образованием бензола (слева) и образованием ацетилена (справа):



Бензол можно получить каталитической реакцией тримеризации ацетилена:



Система оценивания:

1. 2 структуры продуктов по 1 баллу, определение диенов и диенофилов – по 1 баллу для каждого из продуктов. Всего 4 балла.
2. 2 структуры продуктов по 1 баллу. Всего 2 балла.
3. Структуры веществ **А**, **В**, **С** и **Д** по 1.5 балла. Всего 6 баллов.

4. Структуры 8 веществ по 1.5 балла, получение бензола из ацетиленов – 1 балл. Всего 13 баллов.

Задача 4. Псевдогалогениды серебра

Решение

1. Количество ионов серебра в 1 л: $n = N/N_A = 3.5 \cdot 10^{-10}$ моль, значит $[Ag^+] = 3.5 \cdot 10^{-10}$ моль/л. $[SCN^-] = K_s / [Ag^+] = 3.1 \cdot 10^{-3}$ М.

2. Константу образования комплекса можно выразить следующим уравнением через равновесные концентрации частиц:

$$\beta = \frac{[Ag(SCN)_2^-]}{[Ag^+][SCN^-]^2}$$

3. Растворимость складывается из концентраций комплекса и свободного серебра в растворе: $s = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-]$, откуда:

$$s = [Ag^+] + \beta [Ag^+][SCN^-]^2 = \frac{K_s}{[SCN^-]} + \beta \frac{K_s}{[SCN^-]} [SCN^-]^2 = \frac{K_s}{[SCN^-]} + \beta K_s [SCN^-]$$

Для нахождения минимума можно приравнять нулю производную растворимости по $[SCN^-]$:

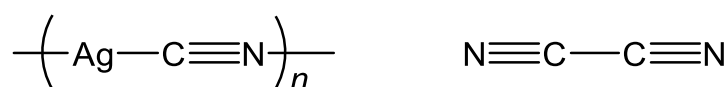
$$\frac{ds}{d[SCN^-]} = -\frac{K_s}{[SCN^-]^2} + \beta K_s = 0$$
$$[SCN^-] = \frac{1}{\sqrt{\beta}} = 1.64 \cdot 10^{-4}$$

4. Растворимость проходит через минимум, поэтому нам необходимо выбрать больший из двух корней уравнения:

$$10^{-5} = \frac{K_s}{[SCN^-]} + \beta K_s [SCN^-]$$
$$10^{-5} = \frac{1.1 \cdot 10^{-12}}{[SCN^-]} + 3.7 \cdot 10^{-3} [SCN^-]$$
$$10^{-5} [SCN^-] = 1.1 \cdot 10^{-12} + 3.7 \cdot 10^{-3} [SCN^-]^2$$

Корни квадратного уравнения: $[SCN^-]_1 = 2.7 \cdot 10^{-3}$ М, $[SCN^-]_2 = 1.1 \cdot 10^{-7}$ М. Выбираем в качестве ответа корень $[SCN^-]_1 = 2.7 \cdot 10^{-3}$ М как больший из двух.

5. Структурные формулы координационного полимера и дициана:



Координационное число серебра в координационном полимере равно 2.

6. Уравнение реакции разложения: $2AgCN \rightarrow 2Ag + C_2N_2$. Откуда:

$$\Delta_r H = \Delta_f H(C_2N_2) - 2 \cdot \Delta_f H(AgCN) = 601 \text{ кДж/моль.}$$

7. Теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагрева 1 моль вещества на единицу температуры. В случае, если она зависит от температуры, теплоемкость является производной теплоты по температуре.

$$c = \frac{dQ}{dT} = 34 + 0.09645T$$

$$dQ = (34 + 0.09645T)dT$$

$$Q = \int_{298}^{528} (34 + 0.09645T)dT = \left(34T + 0.09645 \frac{T^2}{2} \right) \Bigg|_{298}^{528} =$$

$$\left(34 \cdot 528 + 0.09645 \cdot \frac{528^2}{2} \right) - \left(34 \cdot 298 + 0.09645 \cdot \frac{298^2}{2} \right) = 16982 \text{ Дж} \approx 17 \text{ кДж}$$

Нагревание означает увеличение энтальпии вещества, значит:

$$\Delta_f H_{528\text{К}} = \Delta_f H_{298\text{К}} + Q = 326 \text{ кДж/моль}.$$

Система оценивания:

1. Количество ионов Ag^+ и концентрация SCN^- по 1 баллу. Всего 2 балла.
2. Выражение для β – 2 балла.
3. Выражение для s , производная s , численное значение концентрации по 2 балла. Всего 6 баллов.
4. Расчет концентрации – 3 балла.
5. 2 структурные формулы и КЧ серебра по 1 баллу. Всего 3 балла.
6. Расчет энтальпии реакции – 2 балла.
7. Запись общего вида интеграла – 2 балла, расчет теплоты – 3 балла, расчет энтальпии образования – 2 балла. Всего 7 баллов.