

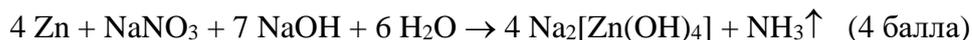
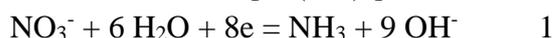
## Всероссийская олимпиада студентов «Я – профессионал»

Решения заданий письменного тура

по направлению «Химия»

Категория участия: «Бакалавриат»

### Задача 1 (12 баллов).



$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = (4 \cdot (-1092,5) - 46,2 + 230,5 + 7 \cdot 230,2 + 6 \cdot 285,8) \cdot 1000 - 298 \cdot (4 \cdot 89,7 + 192,6 - 4 \cdot 41,6 - 147,3 + 7 \cdot 8,6 - 6 \cdot 70,1) = -822935 \text{ Дж} \quad (2 \text{ балла})$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = 822935 / (8,314 \cdot 298) = 332$$

$$\lg K_p = 332 / 2,303 = 144,16$$

$$K_p = 1,44 \cdot 10^{144} \quad (2 \text{ балла})$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -nFE_r^0 = -8 \cdot 96500 \cdot E_r^0 = -882935$$

$$E_r^0 = (-0,12 - E^0([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{р-р}) / \text{Zn}_{(\text{тв.})})) = 1,14 \text{ В}$$

$$E^0([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{р-р}) / \text{Zn}_{(\text{тв.})}) = -1,26 \text{ В} \quad (2 \text{ балла})$$

$$E_r(\text{pH}=11) = E_r^0 - (0,0592/8) \cdot \lg[\text{OH}^-]^{-7} = 1,14 - (0,0592 \cdot 7/8) \cdot \text{pOH} = 1,14 - (0,0592 \cdot 7/8) \cdot 3 = 0,98$$

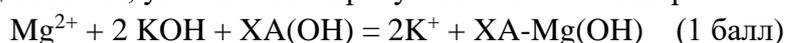
$\mathbf{B} > 0$

**Реакция при pH = 11 протекать будет.** (2 балла)

### Задача 2 (13 баллов).

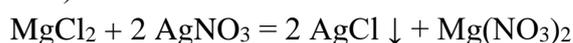
1. Окрашивание пламени в фиолетовый цвет при внесении в него образца минерала X позволяет предположить, что в состав его входит **калий**. (1 балл)

Синее окрашивание, появляющееся при растирании минерала X с хинализарином (XA) и едким кали, указывает на присутствие в этом минерале катионов **магния**:

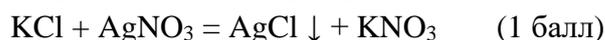


*хинализаринат магния,  
васильково-синее окрашивание*

При добавлении к раствору минерала X в воде нитрата серебра выпадает хлорид серебра - белый творожистый осадок, нерастворимый в азотной кислоте. Значит, в состав образца растворенного минерала входят **хлориды** магния и калия (в количестве, соответственно, x и y моль):



x моль 2x моль



y моль y моль

$$(2x + y) = 8,61/143,5 = 0,06 \text{ моль.} \quad (1 \text{ балл})$$

При добавлении к такому же раствору гидрофосфата натрия и аммиака выпадают бесцветные кристаллы гексагидрата магнийаммонийфосфата:



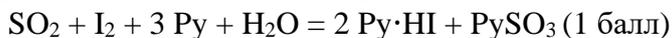
x моль x моль

$$x = 4,90/245 = 0,02$$

## Всероссийская олимпиада студентов «Я – профессионал»

Значит,  $y = 0,06 - 2 \cdot 0,02 = 0,02 = x$ . (1 балл)

Минерал **X** содержит кристаллизационную воду, так как приведенная в условии задачи реакция титрования иодом в присутствии пиридина и диоксида серы – известный метод определения **воды** по Фишеру. Во взятой навеске минерала **X** –  $z$  моль воды:



$z$  моль                       $z$  моль

$z = 30,48/254 = 0,12$  моль. (1 балл)

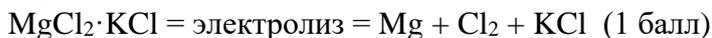
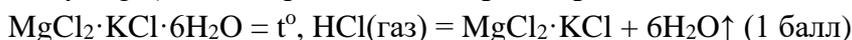
$x:y:z = 0,02:0,02:0,12 = 1:1:6$ . Состав минерала – **MgCl<sub>2</sub>·KCl·6H<sub>2</sub>O**. (1 балл)

Для каждого из исследований было взято по 0,02 моль этого минерала, т.е., по  $277,5 \cdot 0,02 = 5,55$  г, что совпадает с условием задачи. (0.5 балла)

Дополнительным доказательством правильности установленного состава минерала **X** является расчет массового содержания в нем магния:  $24/277,5 = 0,0865$  (или 8,65 масс%), что совпадает с условием задачи. (0.5 балла)

2. Минерал **MgCl<sub>2</sub>·KCl·6H<sub>2</sub>O** – **карналлит**, основным месторождением которого в России является **Верхнекамское месторождение** калийно-магниевых солей. Разрабатывает месторождение компания **Уралкалий**. (1 балл)

3. Для получения магния из карналлита проводят сначала его **обезвоживание** в присутствии хлороводорода (для предотвращения образования оксосолей из-за гидролиза по катиону **Mg<sup>2+</sup>**), затем проводят **электролиз расплава**:



### Задача 3 (12 баллов).

Полное осаждение **Fe<sup>2+</sup>**:  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow [\text{S}^{2-}] = 5.0 \times 10^{-12} \text{ M} \rightarrow \alpha(\text{S}^{2-}) = 5.0 \times 10^{-11}$

Начало осаждения **Mn<sup>2+</sup>**:  $[\text{Mn}^{2+}] = 0.01 \text{ M} \rightarrow [\text{S}^{2-}] = 2.5 \times 10^{-8} \text{ M} \rightarrow \alpha(\text{S}^{2-}) = 2.5 \times 10^{-7}$

$$\alpha(\text{S}^{2-}) = 1 / (1 + [\text{H}^+]/K_{a2} + [\text{H}^+]^2 / K_{a2} K_{a1})$$

Решая квадратные уравнения, получаем:

Полное осаждение **Fe<sup>2+</sup>**:  $[\text{H}^+] = 2.23 \times 10^{-5} \text{ M}$ , pH = 4.65

Начало осаждения **Mn<sup>2+</sup>**:  $[\text{H}^+] = 2.70 \times 10^{-7} \text{ M}$ , pH = 6.57

Правильный расчет одного значения  $[\text{S}^{2-}]$  - 2 балла

Правильный расчет одного значения pH - 4 балла

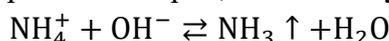
Арифметические ошибки - минус 1 балл

Приравнивание в ходе расчетов равновесной концентрации  $[\text{H}_2\text{S}]$  общей - минус 2 балла

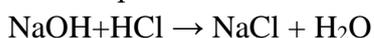
### Задача 4 (13 баллов).

*Схемы и уравнения реакций, происходящих процессов:*

- Прибавление к пробе гидроксида натрия, для последующего отгона аммиака:



- Титрование избытка кислоты гидроксидом натрия



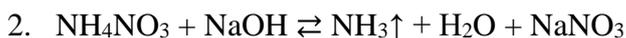
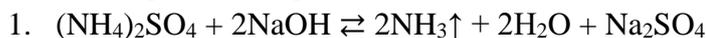
## Всероссийская олимпиада студентов «Я – профессионал»

- Нитрат-ионы из нитрата аммония восстанавливают сплавом Дебарда (сплав меди, алюминия и цинка: 50%, 45% и 5% соответственно) в щелочной среде:



Пусть проба удобрения содержала  $x$  – моль сульфата аммония,  $y$  – моль нитрата аммония.

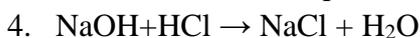
Тогда из первого титрования, на основании закона эквивалентов, получаем:



Отогнанный аммиак, поглотили избытком стандартного раствора соляной кислоты



Избыток кислоты оттитровали стандартным раствором гидроксида натрия



Суммарное количество, поглощенного аммиака, с учетом отобранной аликвоты:  
 $n(\text{NH}_3) = (2 \times \frac{x}{4} + \frac{y}{4}) = \frac{2x+y}{4}$  моль. Найти это количество можно исходя из разницы количеств вещества  $\text{HCl}_{\text{исх.}}$  и  $\text{NaOH}_{\text{израсход.}}$  на титрование избытка  $\text{HCl}$ .

$$n(\text{NH}_3) = \frac{V_{\text{HCl}_{\text{исх}}}}{1000} c_{\text{HCl}} - \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} c_{\text{NaOH}} = \frac{30.0}{1000} 0.0842 - \frac{10.10}{1000} 0.0880 = 1.6372 \text{ ммоль}$$

Из второго титрования, на основании закона эквивалентов, получаем:

Суммарное количество, поглощенного аммиака, с учетом отобранной аликвоты:  
 $n(\text{NH}_3) = (2 \times \frac{x}{8} + 2 \times \frac{y}{8}) = \frac{x+y}{4}$  моль, который получился из иона аммония – сульфата и нитрата аммония, а также из нитрат-иона, восстановленного сплавом Дебарда до иона аммония.

Найти это количество можно исходя из разницы количеств вещества  $\text{HCl}_{\text{исх.}}$  и  $\text{NaOH}_{\text{израсход.}}$  на титрование избытка  $\text{HCl}$ .

$$n(\text{NH}_3) = \frac{V_{\text{HCl}_{\text{исх}}}}{1000} c_{\text{HCl}} - \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} c_{\text{NaOH}} = \frac{60.0}{1000} 0.0421 - \frac{14.10}{1000} 0.0880 = 1.2852 \text{ ммоль.}$$

На основании данных двух серий титрований составим систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{2x+y}{4} = 1.6372 \\ \frac{x+y}{4} = 1.2852 \end{cases}$$

Откуда,  $x=1.41$  ммоль,  $y=3.73$  ммоль

Зная, молярные массы:  $M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)=132.140$  г/моль,  $M(\text{NH}_4\text{NO}_3)=80.043$  г/моль, получаем

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)=0.1863 \text{ г}, m(\text{NH}_4\text{NO}_3)=0.2985 \text{ г.}$$

$$\omega((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \frac{0.1863}{0.5000} \times 100\% = 37.26\%,$$

$$\omega(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{0.2985}{0.5000} \times 100\% = 59.70\%.$$

**Баллы ( $\Sigma$  13 баллов)**

<b>Схемы и уравнения реакций основных, происходящих процессов</b>	
Прибавление к пробе гидроксида натрия, для последующего отгона аммиака	1 балл

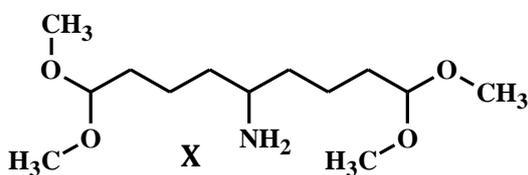
## Всероссийская олимпиада студентов «Я – профессионал»

Титрование избытка кислоты гидроксидом натрия	1 балл
Нитрат-ионы из нитрата аммония восстанавливают сплавом Дебарда (засчитываем в виде полуреакции окисления и/или восстановления)	1 балл
<b>Титрование I</b>	
Схемы и уравнения реакций основных, происходящих процессов	1 балл
Расчеты первого титрования, на основании закона эквивалентов	2 балла
<b>Титрование II</b>	
Схемы и уравнения реакций основных, происходящих процессов	1 балл
Расчеты второго титрования, на основании закона эквивалентов	2 балла
<b>Расчетный блок</b>	
Составление системы уравнений на основании данных двух серий титрований	1 балл
Вычисление «х», «у» из системы уравнений (принимаются решения без составления системы уравнений)	2 балла
Расчет содержаний основных компонентов	1 балл
Расчет содержания примеси по условию не требуется	

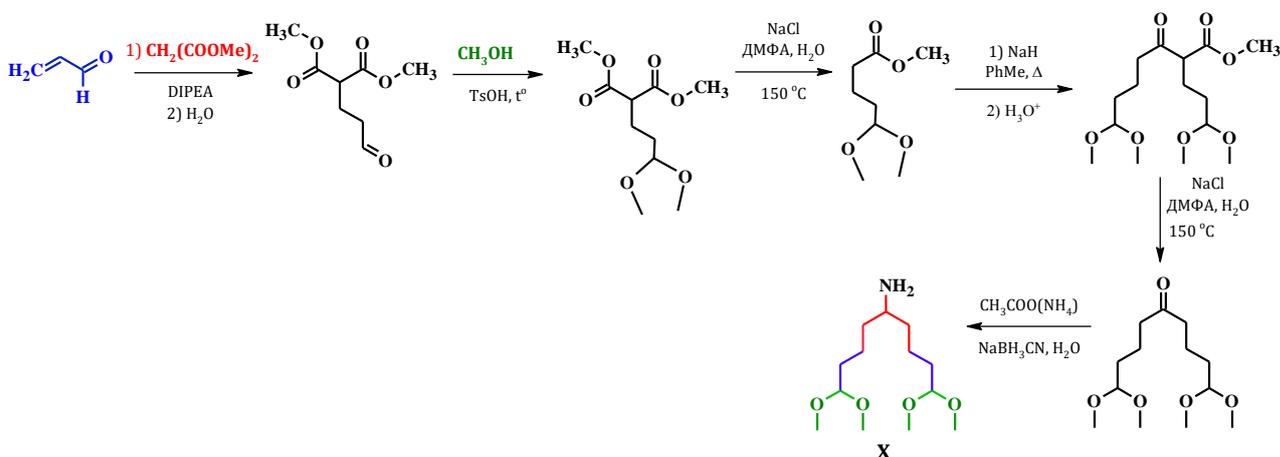
## Задача 5 (12 баллов).

Блок-А

Из **акролеина**, **диметилмалоната**, **метанола** и других необходимых реагентов получите амин **X**.



Решение



6 стадий по 1 баллу – всего 6 баллов.

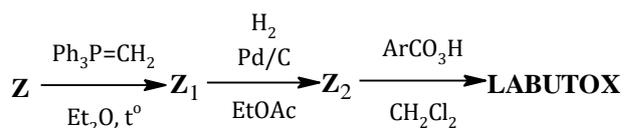
Блок Б

Олимпиада студентов «Я – профессионал»

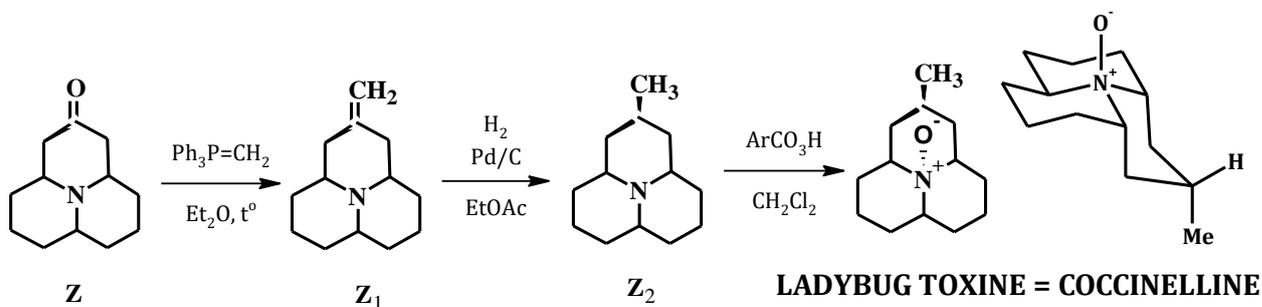
2019/2020 учебный год



## Всероссийская олимпиада студентов «Я – профессионал»



## Решение



2 структуры по 1 баллу и конечная структура 2 балла – всего 4 балла.

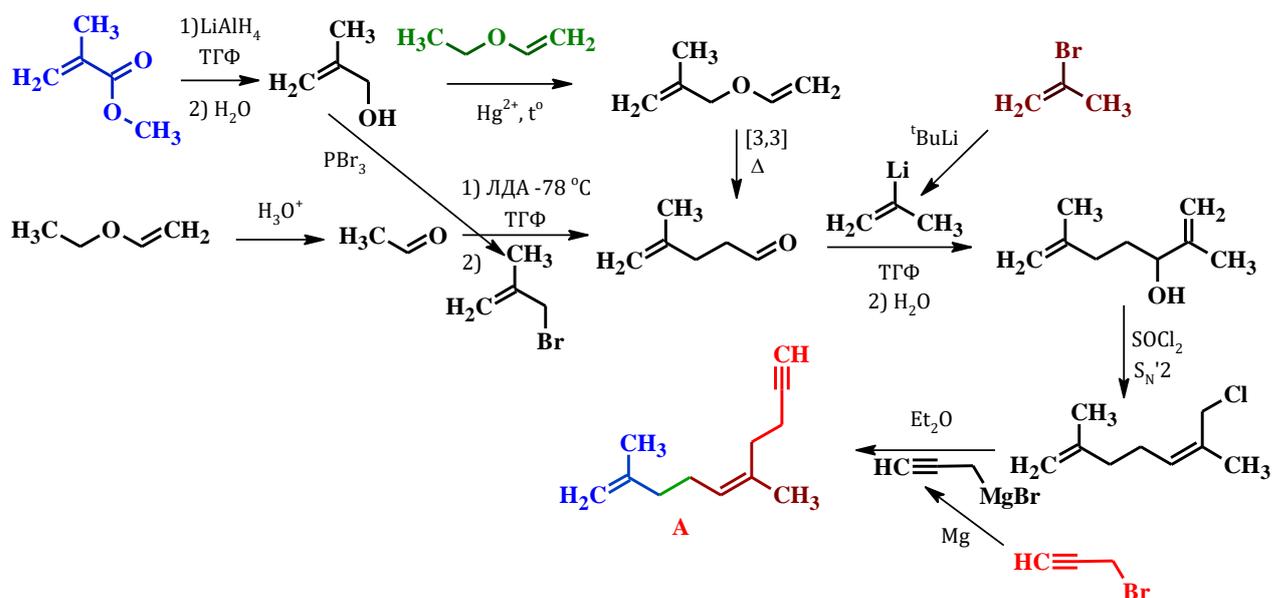
Итого, по всем блокам  $6+2+6+4=18$  технических баллов (ТБ). Перевод технического балла в зачетный балл (ЗБ)  $0.67 \text{ ТБ}=1 \text{ ЗБ}$ , округление с сотой части балла (например,  $1.45 \approx 1.5 \approx 2$ ;  $1.44 \approx 1.4 \approx 1$ ).

## Задача 6 (13 баллов).

## Блок А

Из метилметакрилата, винилэтилового эфира, пропаргилбромида, 2-бромпропена и других необходимых реагентов, не вносящих углерод в продукт, получите (5E)-2,6-диметилдекадиен-1,5-ин-9 (прекурсор А)

## Решение



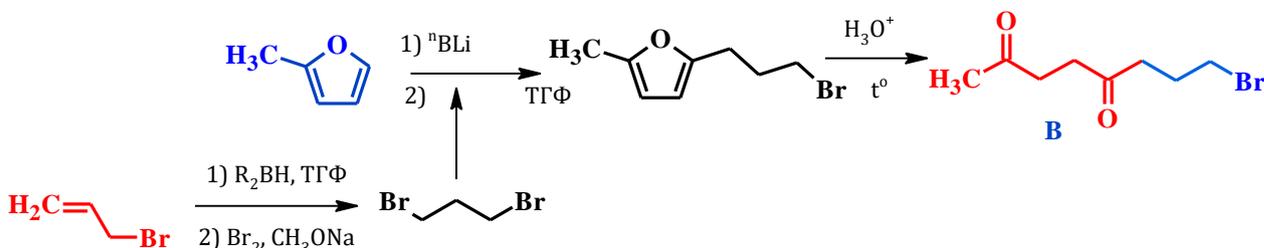
6 стадий по 1 баллу – всего 6 баллов, синтез металлоорганических прекурсоров не оценивался.

## Всероссийская олимпиада студентов «Я – профессионал»

## Блок Б

Из **силвана** (2-метилфурана) и **бромистого аллила** получите 8-бромоктандион-2,5 (прекурсор **B**).

## Решение

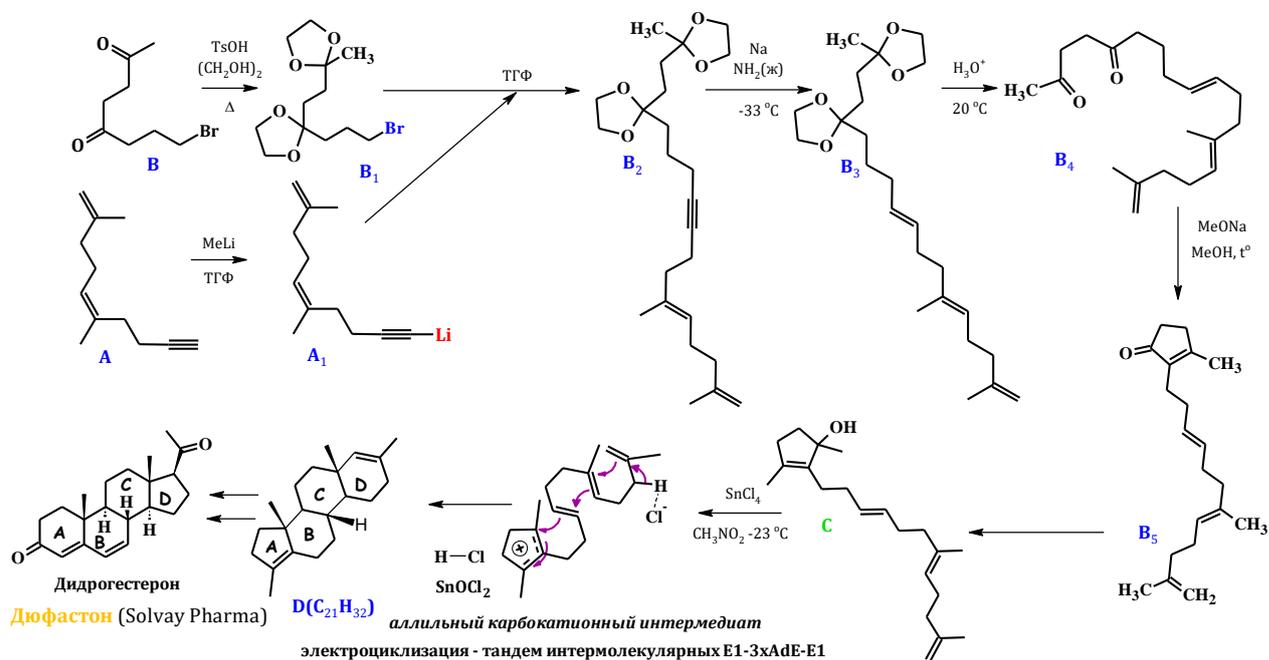


3 стадий по 1 баллу – всего 3 балла, изменение порядка превращения двойной связи и замена гидроборирования на реакцию Хараши не снижала оценки.

## Блок В

Превратите прекурсоры **A** и **B** в соединение **C** за указанное кол-во стадий, приведя условия реакций и указав структуры промежуточных соединений<sup>1</sup>, напишите какой углеводород **D** (прекурсора в синтезе гормонального препарата **Дюфастон** (R)) получается в указанных далее на схеме условиях.

## Решение



7 стадий по 1 баллу + 4 балла за механизм и верную структуру **D** – всего 11 баллов, синтез метиллития или метилмагнигалоида не оценивался.

<sup>1</sup> используйте постановку защитных групп и синтеза через металлоорганические соединения  
Олимпиада студентов «Я – профессионал»

## Всероссийская олимпиада студентов «Я – профессионал»

Итого, по всем блокам  $6+3+11=20$  технических баллов (ТБ). Перевод технического балла в зачетный балл (ЗБ)  $0.65 \text{ ТБ}=1 \text{ ЗБ}$ , округление с сотой части балла (например,  $1.45 \approx 1.5 \approx 2$ ;  $1.44 \approx 1.4 \approx 1$ ).

### Задача 7 (12 баллов).

В кислой среде взаимодействие щавелевой кислоты с перманганатом калия описывается следующим уравнением:



По уравнению реакции получаем, что перманганатом калия оттитровали 8.80 ммоль  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , т.е. после облучения светом осталось 8.80 ммоль щавелевой кислоты. (3 балла)

Следовательно, в фотохимическую реакцию вступило  $0.1163 - 0.0088 = 0.1075$  моль щавелевой кислоты. (2 балла)

С учетом квантового выхода интенсивность излучения составляет:

$$I = \frac{nN_A}{\varphi t} = \frac{0.1075 \cdot 6.023 \cdot 10^{23}}{0.57 \cdot 150} = 7.57 \cdot 10^{20} \text{ фотон/сек} \quad (5 \text{ баллов})$$

### Задача 8 (13 баллов).

Соединение **В** содержит 20.2 масс. % Al и 79.8 масс. % Ca. Пусть соединение **В** имеет формулу  $\text{Al}_x\text{Ca}_y$ , тогда

$$\frac{x}{y} = \frac{0.202/27}{0.798/40} = \frac{3}{8}, \text{ следовательно, } \text{В} = \text{Al}_3\text{Ca}_8. \quad (1 \text{ балл})$$

Анализ кривой охлаждения расплава **А** позволяет сделать вывод о том, что **А** – это конгруэнтно плавящееся соединение, либо эвтектическая смесь. **А** плавится при 900 К, этому условию согласно фазовой диаграмме соответствует только эвтектический состав 95 мол. % Al и 5 мол. % Ca. (2 балла)

Соединение **С** состоит из  $0.202 \cdot 12 + \frac{0.95 \cdot 27}{0.95 \cdot 27 + 0.05 \cdot 40} \cdot 10 = 11.70$  г Al и  $0.798 \cdot 12 + \frac{0.05 \cdot 40}{0.05 \cdot 40 + 0.95 \cdot 27} \cdot 10 = 10.30$  г Ca.  $x(\text{Al}) = \frac{11.70/27}{11.70/27 + 10.30/40} = 0.627$ ,  $x(\text{Ca}) = 1 - 0.627 = 0.373$ . (2 балла)

Согласно фазовой диаграмме при медленном (равновесном) охлаждении расплав **С** превращается в смесь  $\text{Al}_2\text{Ca}$  и  $\text{AlCa}$  - смесь **1**. (1 балл)

Количественный состав смеси **1** может быть определен с помощью решения системы уравнений:

пусть  $n(\text{Al}_2\text{Ca}) = a$  моль,  $n(\text{AlCa}) = b$  моль, тогда

$$\begin{cases} a + b = 10.30/40 \\ 2a + b = 11.70/27 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n(\text{Al}_2\text{Ca}) = a = 0.176 \\ n(\text{AlCa}) = b = 0.082 \end{cases}, \text{ следовательно,}$$

$m(\text{Al}_2\text{Ca}) = 16.50$  г,  $m(\text{AlCa}) = 5.50$  г (2 балла)

При быстром охлаждении расплава **С** возможно образование метастабильного состояния. Если соединение  $\text{AlCa}$  не образовалось, то смесь **2** может быть образована фазами  $\text{Al}_2\text{Ca}$  и  $\text{Al}_3\text{Ca}_8$ . (1 балл)

Количественный состав смеси **2** может быть определен по аналогии с расчетом состава смеси **1**. В результате смесь **2** состоит из  $m(\text{Al}_2\text{Ca}) = 19.46$  г,  $m(\text{Al}_3\text{Ca}_8) = 2.54$  г (2 балла)

## Всероссийская олимпиада студентов «Я – профессионал»

В случае быстрого охлаждения возможно образование метастабильной фазы. Так, если, например, по кинетическим причинам образование фазы AlCa затруднено, то в этом случае фазовая диаграмма может выглядеть следующим образом (см. рис). Эвтектическая температура в этом случае составляет 800 К, что согласуется с условиями задачи. (2 балла)

