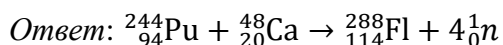


Решение заданий олимпиады «Ломоносов» по химии
2020/2021 учебный год
10-11 классы

Вариант 2

1. В городе Дубна Московской области находится Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), в котором на ускорителе тяжелых ионов были синтезированы изотопы многих новых элементов Периодической системы. Так, бомбардировка ядер ^{244}Pu (мишени) ионами ^{48}Ca привела к образованию ядер изотопа элемента с номером 114 (флеровий, ^{288}Fl). Запишите уравнение этой ядерной реакции. Кратко поясните, почему мишень облучают ионами, а не нейтральными атомами. **(10 баллов)**



Для получения сверхтяжелого ядра бомбардирующая частица должна иметь большую кинетическую энергию (скорость). До высоких скоростей разгоняют именно ионы, поскольку заряженные частицы реагируют на приложенное электрическое и магнитное поле, изменяя траекторию и скорость движения.

2. Раствор хлорида стронция объемом 200 мл с концентрацией 0.005 моль/л смешали с раствором карбоната натрия такой же концентрации и объемом на 50 мл больше. Будет ли наблюдаться выпадение осадка, если произведение растворимости карбоната стронция при температуре опыта равно $1.1 \cdot 10^{-10}$? Ответ подтвердите расчетом. **(10 баллов)**

Решение. Рассчитаем количества ионов:

$$\begin{aligned}v(\text{Sr}^{2+}) &= 0.005 \cdot 0.2 = 0.001 \text{ моль,} \\v(\text{CO}_3^{2-}) &= 0.005 \cdot 0.25 = 0.00125 \text{ моль.}\end{aligned}$$

Концентрации этих ионов в конечном растворе (объемом 450 мл) составляют

$$\begin{aligned}c(\text{Sr}^{2+}) &= \frac{0.001}{0.45} = 0.0022 \text{ моль/л,} \\c(\text{CO}_3^{2-}) &= \frac{0.00125}{0.45} = 0.0028 \text{ моль/л.}\end{aligned}$$

Рассчитаем произведение концентраций:

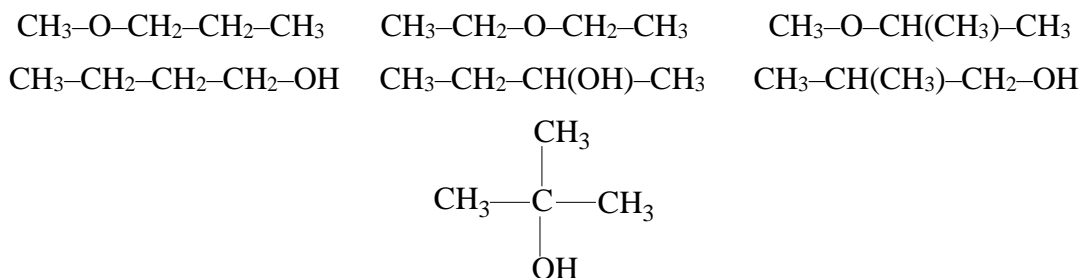
$$c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 6.2 \cdot 10^{-6} > 1.1 \cdot 10^{-10}$$

Поскольку произведение концентраций больше, чем ПР соли, осадок выпадет.

Ответ: осадок выпадет.

3. К какому классу относится кислородсодержащее органическое соединение, которое содержит в молекуле 42 электрона и является третьим членом гомологического ряда? Ответ поясните. Приведите общую формулу гомологического ряда. Запишите структурные формулы всех изомеров данного соединения (без учета оптической изомерии). **(15 баллов)**

Решение. В любом гомологическом ряду ближайшие соседи различаются на гомологическую разность CH_2 , фрагмент, включающий $6 + 2 = 8$ электронов. Первый член данного гомологического ряда содержит $42 - 8 \cdot 2 = 26$ электронов. Молекула содержит как минимум один атом кислорода (8 электронов). Подходит $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, но это не этанол, а диметиловый эфир (поскольку должен быть первый член ряда). Итак, это гомологический ряд простых эфиров с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$. Третий член ряда – простой эфир $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Формулы его семи структурных изомеров:

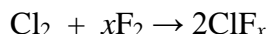


Ответ: простые эфиры $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 7 изомеров.

Примечание: члены жюри внимательно рассматривали все варианты ответов участников олимпиады на вопросы задания и положительно оценивали разумные рассуждения и попытки построения гомологического ряда.

4. В закрытом реакторе при 20°C и высоком давлении смешали 0.125 моль хлора и 0.675 моль фтора. Реактор нагрели до 313°C , при этом с выходом 80% образовалось единственное газообразное соединение состава ClF_x , а давление в реакторе по окончании реакции оказалось равным исходному давлению смеси реагентов. Определите состав и количество (в моль) продукта реакции. Какой объем 2 М раствора гидроксида калия потребуется для полного поглощения полученного межгалогенного соединения? (15 баллов)

Решение. Уравнение реакции образования межгалогенного соединения:



Исходные количества, моль	0.125	0.675	0	всего 0.8 моль
Прореагировало	$0.125 \cdot 0.8 = 0.1$	a		
Осталось	0.025	$0.675 - a$	0.2	всего $(0.9 - a)$ моль

Выход реакции рассчитывается по количеству хлора (фтор в исходной смеси находился в избытке, а соединения ClF_7 не существует):

$$v(\text{ClF}_x) = 0.125 \cdot 2 \cdot 0.8 = 0.2 \text{ моль.}$$

По условию, $p_1 = p_2$, тогда, из уравнения Менделеева-Клапейрона при постоянном V

$$v_1 T_1 = v_2 T_2,$$

$$0.8 \cdot 293 = (0.9 - a) \cdot 586,$$

$$a = 0.5 \text{ (моль),}$$

$$x = 0.5 / 0.1 = 5.$$

Итак, состав межгалогенного соединения – ClF_5 , его реакция со щелочью:



Определяем необходимый объем щелочи:

$$V(\text{р-ра KOH}) = v / c = 1.2 / 2 = 0.6 \text{ л.}$$

Ответ: 0.2 моль ClF_5 ; 0.6 л.

5. Нагревание нитрила **A** с водным раствором гидроксида калия привело к образованию соединения **B**, электролиз водного раствора которого дал углеводород **C**. При бромировании 3.75 г **C** с выходом 64% образовалось единственное монобромпроизводное **D**, выделившийся при этом газ был поглощен 800 мл воды, и образовался раствор **E** с $\text{pH} = 1$ (растворение газа не вызвало изменения объема жидкости). Установите строение неизвестных веществ, напишите уравнения протекающих реакций, укажите условия реакции бромирования. Предложите способ получения 2-хлорбутана из соединения **B**.

Какой объем 0.5 М раствора KOH необходимо добавить к раствору **E**, чтобы значение pH составило 13? (25 баллов)

Решение. 1) Реакция бромирования **C** с получением монобромпроизводного:



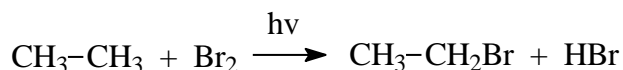
Газ, выделившийся при бромировании углеводорода **C**, это бромоводород, а раствор **E** – бромоводородная кислота. Бромоводородная кислота – сильная (сильный электролит), она полностью диссоциирует в водном растворе, поэтому

$$\begin{aligned} c(\text{HBr}) &= [\text{H}^+], \\ [\text{H}^+] &= 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0.1 \text{ моль/л}, \\ v(\text{HBr}) &= 0.1 \cdot 0.8 = 0.08 \text{ моль}. \end{aligned}$$

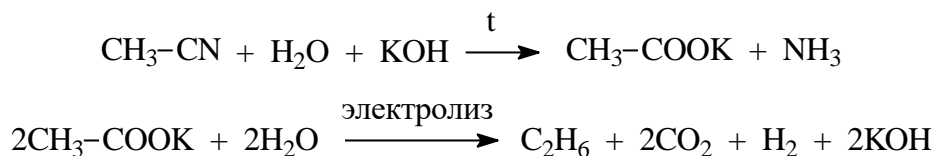
Поскольку реакция галогенирования прошла с выходом 80%, то

$$\begin{aligned} v(\text{C}_x\text{H}_y) &= 0.08 / 0.64 = 0.125 \text{ моль}, \\ M(\text{C}_x\text{H}_y) &= 3.75 / 0.125 = 30 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

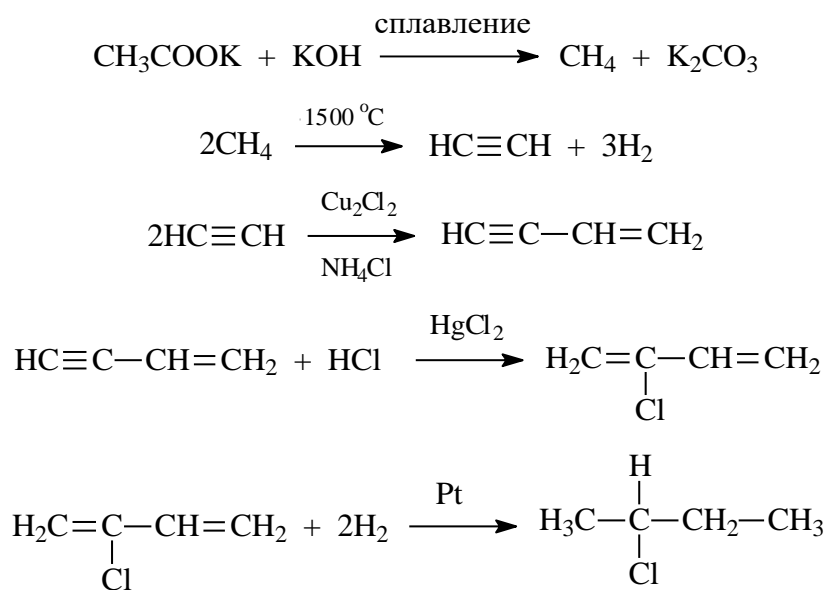
Углеводород с массой 30 г/моль — это этан C_2H_6 (**C**). Бромирование этана – радикальная реакция, протекает при освещении:



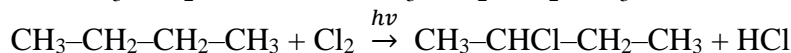
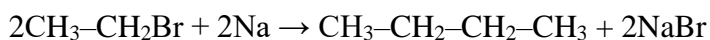
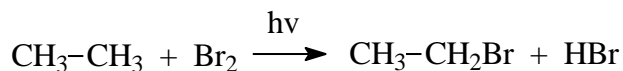
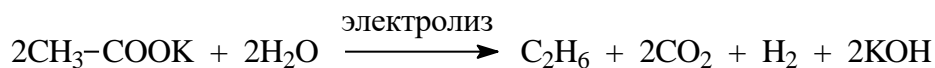
Этан образовался при электролизе ацетата калия **B**, который, в свою очередь, был получен при щелочном гидролизе нитрила **A**:



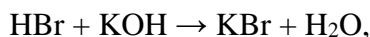
2) Вариант синтеза 2-хлорпропана из ацетата калия:



Другой вариант синтеза:



3) При добавлении раствора KOH к бромоводородной кислоте (соединение **Е**) сначала происходит реакция нейтрализации:



$$v(\text{HBr}) = 0.08 \text{ моль},$$

затем добавление избыточного количества щёлочи создаёт щелочную среду. Пусть в сумме необходимо добавить x л раствора щелочи, тогда

$$v(\text{KOH}) = 0.5x \text{ моль}.$$

Концентрация гидроксид-ионов в конечном растворе составляет

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ (моль/л)}$$

$$10^{-1} = (0.5x - 0.08) / (0.8 + x),$$

$$x = 0.4 \text{ л} = 400 \text{ мл}.$$

Ответ: **А** – ацетонитрил, **В** – ацетат калия, **С** – этан, **Д** – бромэтан, **Е** – бромоводородная кислота; радикальное бромирование (на свету); 400 мл.

6. Минерал **А**, относящийся к семейству шпинелей (общая формула $\text{X}^{+2}\text{Y}_2^{+3}\text{O}_4$) и, кроме кислорода, содержащий элемент **З** (54.17% по массе) и магний, подвергли сплавлению с твердым гидроксидом калия в присутствии хлората калия. Охладив полученный расплав, к нему добавили воды. Получили желтый из-за присутствия вещества **В** раствор, добавление к которому раствора нитрата бария привело к выпадению осадка **С**. Осадок отфильтровали, обработали раствором серной кислоты, образовался оранжевый раствор вещества **Д** и остался белый осадок. К раствору **Д** добавили щавелевую кислоту и оксалат калия. При охлаждении из раствора выделилось вещество **Е** в виде темно-зеленых, почти черных кристаллов комплексной соли (кристаллизуется с тремя молекулами воды). Установите состав **Е**, если известно, что элемент **З** в этом соединении имеет степень окисления +3, а массовая доля его составляет 10.68%. Расшифруйте неизвестные вещества, напишите уравнения всех реакций.

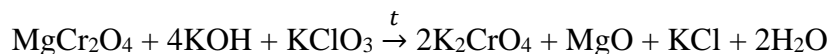
(25 баллов)

Решение. Магний – это элемент **Х** в составе шпинели, так как в соединениях он проявляет степень окисления +2. Элемент **З** – это **У**, поэтому формула соединения **А** может быть представлена как MgZ_2O_4 .

$$\omega(\text{Z}) = 2M(\text{Z}) / (2M(\text{Z}) + 24 + 64) = 0.5417,$$

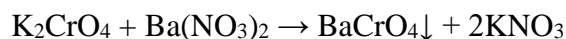
$$M(\text{Z}) = 52 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, **З** – это Cr, соединение **А** – шпинель MgCr_2O_4 (природный минерал магнезиохромит).

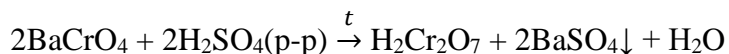


Вещество **В** – хромат калия K_2CrO_4 . После добавления воды к расплаву образуется желтый из-за присутствия в нем K_2CrO_4 раствор. Оксид магния с водой реагирует медленно, образуя плохо растворимый гидроксид, поэтому в раствор не переходит.

При добавлении раствора нитрата бария к полученному раствору происходит выпадение желтого осадка BaCrO_4 (вещество **С**):



Нагревание осадка хромата бария с раствором серной кислоты приводит к образованию оранжевого раствора дихромовой кислоты (вещество **D**) и белого осадка сульфата бария:



Взаимодействие полученного оранжевого раствора со щавелевой кислотой и оксалатом калия приводит к образованию серо-синего раствора комплексной соли, из которого при охлаждении выпадают почти черные кристаллы комплексной соли (тригидрата), состав которой можно представить следующим образом



где x – число оксалат-ионов в комплексном анионе. По условию,

$$\omega(\text{Cr}) = 52 / (39(2x - 3) + 52 + 88x + 18 \cdot 3) = 0.1068,$$

$$x = 3.$$

Значит, **E** – это тригидрат триоксалатохромата(III) калия, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Уравнение реакции его образования (при последующем охлаждении раствора):



Ответ: **Z** – Cr, **A** – MgCr_2O_4 (минерал магнезиохромит), **B** – K_2CrO_4 , **C** – BaCrO_4 , **D** – $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, **E** – $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.