Решение заданий
заключительного тура олимпиады «Ломоносов» по химии
10-11 классы
Вариант 1

1. В двух одинаковых пробирках находятся изомерные кислородсодержащие органические соединения, принадлежащие к разным классам. Приведите структурные формулы изомеров, если их молекулы содержат по 42 электрона и 32 нейтрона (во все вещества входят исключительно ^{12}C, ^{16}O и ^{1}H). Запишите уравнение реакции, при помощи которой можно распознать вещества. **(8 баллов)**

Решение. Неизвестное кислородсодержащее органическое соединение состоит из атомов углерода, водорода и кислорода, его формула $C_xH_yO_z$. Очевидно, что число атомов водорода равно разности чисел электронов и нейтронов:

$$y = 42 – 32 = 10.$$

Если соединение содержит 10 атомов водорода, то на атомы углерода и кислорода остаётся 32 электрона, и единственное решение $x = 4$, $z = 1$. Формула изомеров $C_4H_{10}O$, это бутанол $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2OH$ и диэтиловый эфир $CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3$, различить которые можно добавлением раствора перманганата калия, нагреванием с оксидом меди, реакцией с активными металлами – щелочными, щелочноземельными (одна из реакций):

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2OH + CuO \xrightarrow{t} CH_3–CH_2–CH_2–CHO + Cu + H_2O$$

$$3CH_3–CH_2–CH_2–CH_2OH + 4KMnO_4 \rightarrow 3CH_3–CH_2–CH_2–COOK + 4MnO_2\downarrow + KOH + 4H_2O,$$

$$2CH_3–CH_2–CH_2–CH_2OH + 2Na \rightarrow 2CH_3–CH_2–CH_2–CH_2ONa + H_2\uparrow.$$

Диэтиловый эфир в эти реакции не вступает.

Ответ: $C_4H_{10}O$, бутанол и диэтиловый эфир.

2. Определите молярную концентрацию фенолята калия в водном растворе с pH = 11. Константа диссоциации фенола $K_{дис} = 10^{-10}$. **(16 баллов)**

Решение. В растворе фенолят калия полностью диссоциирован:

$$C_6H_5OK \rightarrow C_6H_5O^- + K^+,$$

поэтому начальная (до гидролиза) концентрация аниона совпадает с искомой концентрацией соли (обозначим ее за x):

$$c(C_6H_5O^-) = c(C_6H_5OK) = x.$$

Соль образована очень слабой кислотой (фенолом) и сильным основанием, поэтому идет ее обратимый гидролиз по аниону и среда раствора становится щелочной:

$$C_6H_5O^- + H_2O \rightleftarrows C_6H_5OH + OH^-. \quad (1)$$

Обозначим фенол HA, а фенолят-анион A^-, тогда уравнение (1) примет вид

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-.$$

Константа равновесия этого обратимого процесса (константа гидролиза) имеет вид

$$K = [HA][OH^-] / [A^-].$$

С другой стороны, известно выражение для константы диссоциации кислоты:

$$K_{дис} = [H^+][A^-] / [HA].$$

Из ионного произведения воды $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ получим $[OH^-] = 10^{-14} / [H^+]$.

Тогда:

$$K = [HA] \cdot 10^{-14} / ([A^-] \cdot [H^+]) = 10^{-14} / K_{дис} = 10^{-14} / 10^{-10} = 10^{-4}.$$

По условию pH = 11, значит, $[H^+] = 10^{-11}$; $[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-11} = 10^{-3}$ (моль/л).

Из уравнения (1):

$$[HA] = [OH^-] = 10^{-3} \text{ (моль/л)},$$

а равновесная концентрация фенолят-аниона равна

$$[A^-] = x - [OH^-] = x - 10^{-3}.$$

Тогда $$K = (10^{-3})^2 / (x - 10^{-3}) = 10^{-4};$$

$$x = 10^{-6} / 10^{-4} + 10^{-3} = 1.1 \cdot 10^{-2} = 0.011 \text{ (моль/л)}.$$

Можно решить эту задачу, не используя константу гидролиза. Как видно из уравнения (1), концентрация образующегося фенола равна концентрации гидроксид-ионов:

$$[HA] = [OH^-]$$

Нам известно значение константы кислотной диссоциации фенола:

$$K_{дис} = [A^-][H^+] / [HA]$$

Чтобы ответить на вопрос задачи, нужно найти общую концентрацию фенолята, являющуюся суммой равновесной концентрации фенолята и продукта его гидролиза – фенола:

$$x = [A^-] + [HA].$$

Подставим в это выражение $[A^-]$ из константы равновесия и $[HA]$ из выражения $[HA] = [OH^-]$. Учтем, что $[H^+][OH^-] = K_w = 1 \cdot 10^{-14}$, а $[H^+] = 1 \cdot 10^{-11}$ при pH 11:

$$x = [A^-] + [HA] = K_{дис}[HA] / [H^+] + [OH^-] = K_{дис}[OH^-] / [H^+] + [OH^-] =$$
$$= K_{дис} K_w / [H^+]^2 + K_w / [H^+] = 10^{-10} \cdot 10^{-14}/10^{-22} + 10^{-14}/10^{-11} = 10^{-2} + 10^{-3} = 0.011 \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: 0.011 моль/л.

3. В газофазной реакции димеризации

$$2\mathbf{A} \rightleftarrows \mathbf{B},$$

протекающей в замкнутом реакторе объемом 1.00 л при 30°C, равновесие установилось при мольном соотношении участников реакции **B** : **A** = 1.86 : 1. Давление, создаваемое в сосуде равновесной смесью, равно 1.00 атм. Определите вещества **A** и **B**, если средняя молярная масса равновесной смеси равна 75.9 г/моль. Рассчитайте константу скорости разложения **B**, если константа скорости прямой реакции равна $5.00 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·мин). **(16 баллов)**

Решение. Определим мольные доли компонентов в равновесной смеси:

$$x(\mathbf{A}) = 1 / (1 + 1.86) = 0.35,$$
$$x(\mathbf{B}) = 0.65.$$

Средняя молярная масса смеси выражается как

$$M_{ср} = 0.35 \cdot M(\mathbf{A}) + 0.65 \cdot M(\mathbf{B}) = 0.35 \cdot M(\mathbf{A}) + 0.65 \cdot 2M(\mathbf{A}) = 75.9 \text{ (г/моль)}.$$

Отсюда находим $M(\mathbf{A})$ = 46 г/моль. Подходящие по молярной массе вещества – NO_2, C_2H_5OH, HCOOH. Однако газообразным при 30ºC веществом, способным димеризоваться, является именно NO_2: $$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

Найдем количества вещества компонентов равновесной смеси:

$$\nu = \frac{pV}{RT} = 101.3 \cdot 1.0 / (8.314 \cdot 303) = 0.04 \text{ моль},$$
$$\nu(NO_2) = 0.04 \cdot 0.35 = 0.014 \text{ моль},$$
$$\nu(N_2O_4) = 0.04 \cdot 0.65 = 0.026 \text{ моль}.$$

Молярные концентрации веществ:

$$c(NO_2) = 0.014 / 1.0 = 0.014 \text{ моль/л},$$
$$c(N_2O_4) = 0.026 / 1.0 = 0.026 \text{ моль/л}.$$

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций одинаковы:

$$k_1 \cdot c(NO_2)^2 = k_2 \cdot c(N_2O_4),$$
$$k_2 = 0.005 \cdot 0.014^2 / 0.026 = 3.77 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}.$$

Ответ: **A** – NO_2, **B** – N_2O_4; $k_2 = 3.77 \cdot 10^{-5}$ мин$^{-1}$.

4. При нагревании до 180ºС смеси двух насыщенных первичных одноатомных спиртов массой 15.9 г в присутствии концентрированной серной кислоты происходит внутримолекулярная дегидратация с образованием 11.15 л (при 180ºС и нормальном давлении) смеси газообразных органических продуктов реакции. Предложите возможный состав исходной смеси и рассчитайте массовые доли спиртов в ней. Рассчитайте объем 0.4 М водного раствора перманганата калия, способного при охлаждении прореагировать с газовой смесью продуктов реакции. Запишите уравнения всех протекающих реакций. Примите, что все упомянутые реакции протекают с выходом 100%. **(20 баллов)**

Решение. Уравнения реакций дегидратации исходной смеси спиртов:

$$C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow{H_2SO_4(конц),180^o} C_nH_{2n} + H_2O$$

$$C_mH_{2m+1}OH \xrightarrow{H_2SO_4(конц),180^o} C_mH_{2m} + H_2O$$

Суммарное количество вещества образовавшихся алкенов C_nH_{2n} и C_mH_{2m} равно

$$\nu(\text{смеси}) = 11.15 \cdot 101.3 / (8.314 \cdot 453) = 0.3 \text{ моль},$$

следовательно, и спиртов суммарно тоже было 0.3 моль. Пусть первого спирта было x моль, а второго – y моль, тогда:

$$\begin{cases} x + y = 0.3 \\ x(14n + 18) + y(14m + 18) = 15.9 \end{cases}$$

Полученная система двух уравнений содержит четыре неизвестных. Найдем среднюю молярную массу смеси спиртов:

$$M(\text{спиртов}) = m / \nu = 15.9 / 0.3 = 53 \text{ г/моль}.$$

Один из спиртов должен иметь молярную массу меньше, а второй – больше 53 г/моль. Молярную массу менее 53 г/моль могут иметь метанол и этанол, но метанол не подвергается внутримолекулярной дегидратации, значит, один из спиртов – этанол (n = 2). Выразим из первого уравнения x и подставим во второе уравнение. Тогда второе уравнение приобретает вид

$$46(0.3 - y) + y(14m + 18) = 15.9,$$

откуда, выражая y через m, получаем:

$$y = 2.1 / (14m - 28).$$

Минимальное значение, которое может принять m, равно 3, откуда y = 0.15. Также возможны и другие решения (например, при m = 4, y = 0.075 и т.д.). Итак, возможное решение – эквимолярная (по 0.15 моль) смесь этанола и пропанола-1.

Массовые доли спиртов в данной смеси:

$$\omega(\text{этанола}) = 43.4\%,$$

$$\omega(\text{пропанола-1}) = 56.6\%.$$

Уравнения протекающих реакций:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4(конц),180^o} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4(конц),180^o} CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

$$3C_2H_4 + 2KMnO_4 + 4H_2O \xrightarrow{\mathbf{0\text{-}5^oC}} 3\underset{OH}{CH_2}\underset{OH}{CH_2} + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$3CH_3CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \xrightarrow{\mathbf{0\text{-}5^oC}} 3CH_3\underset{OH}{CH}\underset{OH}{CH_2} + 2MnO_2 + 2KOH$$

Полученная смесь алкенов (0.3 моль) обесцвечивает перманганат калия в водном растворе в количестве

$$\nu(KMnO_4) = 0.3 \cdot 2 / 3 = 0.2 \text{ моль},$$

$$V(\text{р-ра}) = \nu / c = 0.2 / 0.4 = 0.5 = 500 \text{ мл}.$$

Ответ: 43.4% этанола и 56.6% пропанола-1; 500 мл.

5. Два стакана одинаковой массы, в каждом из которых находится по 9.6 г сульфида меди(II), поместили на две чаши весов. В один из стаканов добавили 120 г 63%-ного горячего раствора азотной кислоты, в другой – 142.7 г 98%-ного горячего раствора серной кислоты. Определите разницу в массе стаканов после окончания реакций. В какой из стаканов и какую массу кристаллогидрата карбоната натрия $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ нужно будет поместить, чтобы весы уравновесились? Напишите уравнения всех реакций. **(20 баллов)**

Решение. В каждом из стаканов находится сульфид меди(II) в количестве

$$\nu(CuS) = 9.6 / 96 = 0.1 \text{ моль.}$$

В первом стакане после добавления концентрированной азотной кислоты в количестве

$$\nu(HNO_3) = 120 \cdot 0.63 / 63 = 1.2 \text{ моль}$$

происходит растворение сульфида и выделение оксида азота(IV):

$$\underset{0.1\text{ моль}}{CuS} + \underset{1.0}{10HNO_3} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + \underset{0.8}{8NO_2\uparrow} + \underset{0.1}{H_2SO_4} + 4H_2O$$

Если реакцию записать с образованием сульфата меди, на конечном ответе это не скажется.

Поскольку кислота была взята в избытке, сульфид меди растворяется полностью. В образовавшемся после реакции растворе избыток HNO_3 составляет

$$\nu(HNO_{3(изб)}) = 1.2 – 1 = 0.2 \text{ моль.}$$

Масса этого раствора

$$m_1 = m(CuS) + m(HNO_{3(р\text{-}р)}) – m(NO_2) = 9.6 + 120 – 46 \cdot 0.8 = 92.8 \text{ г.}$$

Во втором стакане после добавления концентрированной серной кислоты в количестве

$$\nu(H_2SO_4) = 142.7 \cdot 0.98 / 98 = 1.427 \text{ моль}$$

также происходит растворение сульфида и выделение оксида серы(IV):

$$\underset{0.1}{CuS} + \underset{0.4}{4H_2SO_4} \rightarrow CuSO_4 + \underset{0.4}{4SO_2\uparrow} + 4H_2O$$

Кислота была взята в избытке, сульфид меди растворяется полностью. Масса этого раствора

$$m_2 = m(CuS) + m(H_2SO_{4(р\text{-}р)}) – m(SO_2) = 9.6 + 142.7 – 64 \cdot 0.4 = 126.7 \text{ г.}$$

Таким образом, после окончания реакций масса первого стакана становится меньше массы второго на

$$\Delta m = 126.7 – 92.8 = 33.9 \text{ г.}$$

Чтобы уравновесить чаши весов, навеску $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (молярная масса 286 г/моль) следует добавить в первый стакан. В нем после растворения сульфида осталось 0.2 моль азотной кислоты и образовалось 0.1 моль серной кислоты. Если x моль кристаллогидрата прореагирует с кислотами, то выделится x моль углекислого газа, масса стакана увеличится при этом на $286x – 44x$.

$$286x – 44x = 242x = 33.9;$$

$$x = 0.14 \text{ (моль);}$$

$$m(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = 286 \cdot 0.14 \approx 40.0 \text{ г.}$$

Реакции карбоната натрия с кислотами:

$$\underset{0.1}{Na_2CO_3} + \underset{0.2}{2HNO_3} \rightarrow 2NaNO_3 + \underset{0.1}{CO_2\uparrow} + H_2O$$

$$\underset{0.04}{Na_2CO_3} + \underset{0.08}{2H_2SO_4} \rightarrow 2NaHSO_4 + \underset{0.04}{CO_2\uparrow} + H_2O$$

С присутствующей в растворе солью меди в кислой среде карбонат натрия не реагирует.

Ответ: 33.9 г; 40.0 г.

6. В двух сосудах находятся жидкие при комнатной температуре соединения **А** и **Б**. При обработке концентрированной серной кислотой при нагревании в первом сосуде выделяется газ **В**, а во втором – газ **Г**. Газы смешали, плотность смеси по кислороду составила 0.875. К газовой смеси добавили избыток водорода и пропустили под давлением над катализатором, при этом образовалось жидкое при нормальных условиях соединение **Д**. Взаимодействие **Д** с избытком того из веществ **А** и **Б**, которое не является кислотой, приводит к образованию продукта **Е.** Рассчитайте массу **Д**, если известно, что его реакция с избытком свежеполученного гидроксида меди дает 21.6 г осадка. Определите неизвестные соединения **А** – **Е**, напишите уравнения упомянутых реакций, укажите условия их протекания.

(20 баллов)

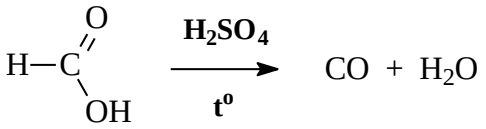
Решение. Средняя молярная масса образовавшейся смеси газов **В** и **Г** составляет

$$M_{ср.} = 0.875 \cdot 32 = 28 \text{ г/моль}.$$

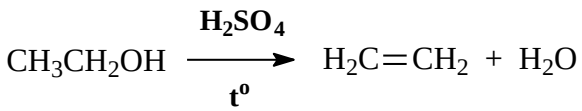
Поскольку в задаче нет упоминания об объёмном соотношении газов, то можно предположить, что молярные массы газов одинаковы:

$$M(\mathbf{В}) = M(\mathbf{Г}) = 28 \text{ г/моль}.$$

Газы с такой молярной массой – например, N_2, CO или C_2H_4. Поскольку исходные соединения являются жидкостями при комнатной температуре, и одно из них – кислота, можно предположить, что газ **В** – это CO, а газ **Г** – C_2H_4, а исходными веществами **А** и **Б** являются муравьиная кислота и этанол соответственно:

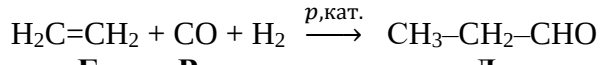


А **В**



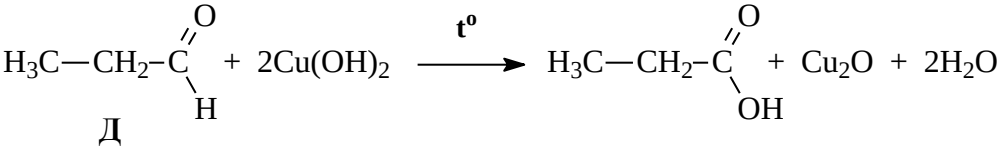
Б **Г**

Взаимодействие газов **В** и **Г** с избытком водорода в присутствии катализатора – это реакция гидроформилирования алкенов (оксосинтез):



Г **В** **Д**

Соединение **Д** – это пропионовый альдегид, уравнение его окисления гидроксидом меди(II) с образованием осадка Cu_2O:

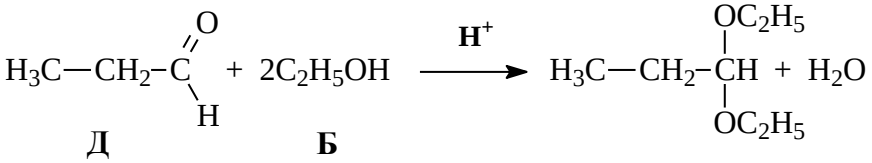


Д

$$\nu(C_3H_6O) = \nu(Cu_2O) = 21.6 / 144 = 0.15 \text{ моль},$$

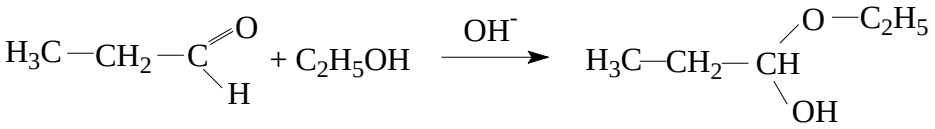
$$m(C_3H_6O) = 0.15 \cdot 58 \text{ г/моль} = 8.7 \text{ г}.$$

Пропаналь **Д** реагирует с избытком этанола в кислой среде с образованием соответствующего ацеталя **Е**:



Д **Б** **Е**

В щелочной среде образуется полуацеталь:



Д **Б** **Е**

Ответ: 8.7 г; **А** – HCOOH, **Б –** C_2H_5OH, **В** – CO, **Г** – C_2H_4, **Д** – пропаналь C_3H_6O, **Е** – ацеталь (полуацеталь).