

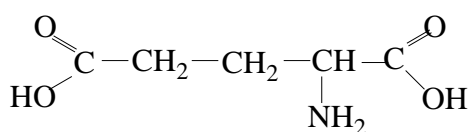
# Олимпиада «Ломоносов» по химии. 11 класс

## Вариант 2

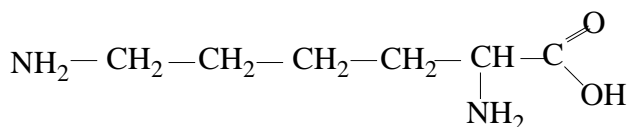
1. При инвентаризации реактивов в лаборатории обнаружили, что этикетки от трех банок с аминокислотами открепилась и лежат на полке отдельно. Чтобы установить содержимое банок, приготовили разбавленные растворы этих аминокислот и определили значение pH каждого из них. Результаты измерений представлены в таблице. Определите содержимое каждой банки, если известно, что в них были лизин, глицин и глутаминовая кислота. (6 баллов)

Банка	1	2	3
pH раствора	5.5	3.2	9.6

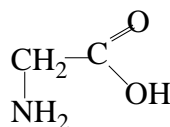
Решение. Аминокислоты:



Глутаминовая кислота



Лизин



Глицин

Из этих трех аминокислот глицин – единственная, в которой совпадает число аминогрупп и кислотных групп, поэтому ее раствор будет иметь значение pH, близкое к нейтральному (банка 1). В молекуле глутаминовой кислоты на одну аминогруппу приходится две карбоксильные, следовательно, среда ее раствора более кислотная (банка 2). В молекуле лизина, наоборот, на одну карбоксильную группу приходится две аминогруппы, следовательно, среда раствора будет щелочной (банка 3).

Ответ: 1 – глицин, 2 – глутаминовая кислота, 3 – лизин.

2. Смесь CO и CO<sub>2</sub> с плотностью по гелию 9.4 пропустили над раскаленным углем, объем смеси при этом увеличился в 1.3 раза (объемы измерены в одинаковых условиях). Определите плотность по гелию конечной газовой смеси. (10 баллов)

Решение. Пусть 1 моль исходной смеси содержит  $x$  моль CO и  $(1 - x)$  моль CO<sub>2</sub>. Средняя молярная масса смеси составляет

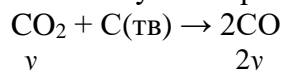
$$M(\text{см. 1}) = D_{\text{He}} \cdot M(\text{He}) = 9.4 \cdot 4 = 37.6 \text{ (г/моль)},$$

$$M(\text{см. 1}) = 28x + 44(1 - x) = 37.6,$$

$$x = 0.4 \text{ моль},$$

$$1 - x = 0.6 \text{ моль}.$$

При пропускании CO<sub>2</sub> над раскаленным углем протекает реакция:



Количества газов в полученной смеси составили

$$v(\text{CO}) = 0.4 + 2y,$$

$$v(\text{CO}_2) = 0.6 - y.$$

Суммарные количества вещества газовых смесей до и после реакции:

$$v_1 = 1 \text{ (моль)},$$

$$v_2 = 1 + 2y - y = 1 + y \text{ (моль)}.$$

При одинаковых условиях ( $p$  и  $T$ ) объемы смесей до и после реакции относятся так же, как суммарные количества веществ в них:

$$V_2 / V_1 = v_2 / v_1,$$

$$(1 + y) / 1 = 1.0,$$

$$y = 0.3.$$

После окончания реакции смесь содержит

$$\nu(\text{CO}) = 0.4 + 2 \cdot 0.3 = 1.0 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{CO}_2) = 0.6 - 0.3 = 0.3 \text{ моль}.$$

$$M(\text{см.2}) = (28 \cdot 1.0 + 44 \cdot 0.3) / 1.3 = 31.7 \text{ г/моль},$$

$$D_{\text{He}}(\text{см. 2}) = 31.7 / 4 = 7.93.$$

Ответ: 7.93.

**3.** Сложный эфир **A** массой 30.3 г подвергли щелочному гидролизу и получили 24.3 г натриевой соли карбоновой кислоты неразветвлённого строения и 18 г вторичного предельного спирта (выход реакции 100%). Определите строение **A**. Рассчитайте, сколько процентов по массе потеряет кислота, входящая в состав **A**, при нагревании ее до 180°C. Напишите уравнения протекающих реакций. **(12 баллов)**

*Решение.* Масса щёлочи, использованной при гидролизе сложного эфира, равна

$$m(\text{NaOH}) = 24.3 + 18 - 30.3 = 12 \text{ г}.$$

$$\nu(\text{A}) = \nu(\text{NaOH}) = 12 / 40 = 0.3 \text{ моль},$$

откуда молярная масса сложного эфира **A** составляет

$$M(\text{A}) = 30.3 / 0.3 = 101 \text{ г/моль}.$$

Сложный эфир, состоящий только из атомов углерода, водорода и кислорода, не может иметь нечётную массу. Из этого можно сделать вывод, что сложный эфир **A** состоит из двухосновной кислоты и насыщенного спирта.

$$M(\text{A}) = 30.3 / 0.15 = 202 \text{ г/моль},$$

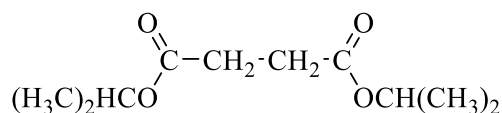
а молярная масса спирта равна

$$M(\text{спирта}) = 18 / 0.3 = 60 \text{ г/моль},$$

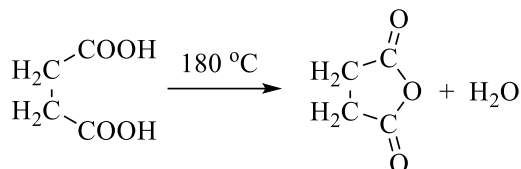
что соответствует пропанолу-2 (по условию, спирт – вторичный). Молярная масса кислотного остатка равна

$$202 - 43 \cdot 2 = 116 \text{ г/моль}.$$

Поскольку кислота – двухосновная, потеря массы при нагревании может быть обусловлена отщеплением молекулы воды. Таким образом, структура сложного эфира **A** следующая:



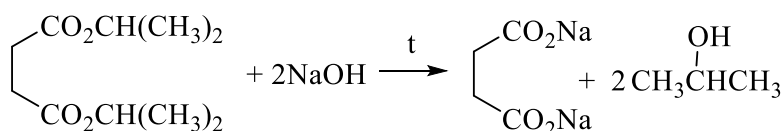
При нагревании янтарной кислоты происходит отщепление молекулы воды и образование янтарного ангидрида:



Потеря массы за счет отщепления воды при нагревании янтарной кислоты составит

$$M(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) = 18 / 118 = 0.1525 \text{ (или 15.25\%)}.$$

Уравнение щелочного гидролиза эфира **A**:



Ответ: диизопропиловый эфир янтарной кислоты; 15.25%.

4. Рассчитайте максимальную температуру газовой смеси, полученной в результате полного сгорания 1 моля пропана в 31 моле кислорода. Начальная температура равна 25 °С. Теплоты образования при 298 К и теплоёмкости газов приведены в таблице. **(12 баллов)**

Газ	$Q_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$C, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
$\text{C}_3\text{H}_8$	103.8	172.9
$\text{O}_2$	0	34.7

Газ	$Q_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$C, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
$\text{CO}_2$	393.5	53.5
$\text{H}_2\text{O}$	241.8	43.0

*Решение.* Уравнение реакции сгорания пропана:



$$Q = 3 \cdot 393.5 + 4 \cdot 241.8 - 103.8 = 2043.9 \text{ (кДж)}.$$

Полученная теплота расходуется на нагревание 3 моль  $\text{CO}_2$ , 4 моль  $\text{H}_2\text{O}$  и 26 моль  $\text{O}_2$ , общая теплоёмкость которых равна

$$C = 3C(\text{CO}_2) + 4C(\text{H}_2\text{O}) + 26C(\text{O}_2) = 3 \cdot 53.5 + 4 \cdot 43.0 + 26 \cdot 34.7 = 1234.7 \text{ (Дж/К)}.$$

Тогда

$$Q = C \cdot \Delta T,$$

или

$$2043900 = 1234.7 \cdot \Delta T,$$

откуда  $\Delta T = 1655 \text{ К}$ .

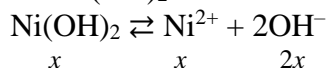
Следовательно, температура смеси равна

$$T = 298 + 1655 = 1953 \text{ К}.$$

*Ответ:* 1953 К.

5. Произведение растворимости  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  при 25°C составляет  $2.0 \cdot 10^{-15}$ . Вычислите растворимость (в моль/л) гидроксида никеля(II) в чистой воде и определите pH раствора над осадком  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Дайте количественную оценку растворимости  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в растворе с pH = 12.5. **(14 баллов)**

*Решение.* Найдем растворимость  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в чистой воде:



$$x \quad \quad x \quad \quad 2x$$

$$\text{ПР} = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4x^3,$$

$$x = \sqrt[3]{\text{ПР}/4} = 7.94 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем pH полученного насыщенного раствора:

$$[\text{OH}^-] = 2x = 1.53 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg(1.53 \cdot 10^{-5}) = 4.8,$$

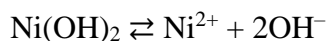
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9.2.$$

Если значение pH исходного раствора, в котором предполагается растворять гидроксид никеля, составляет 12.5, то концентрация ионов  $\text{OH}^-$  равна

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 1.5,$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-1.5} = 0.0316 = 3.16 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

До начала диссоциации основания в растворе уже имеется значительная концентрация ионов  $\text{OH}^-$ :



Исх. концентрация

$$0$$

$$0$$

$$0.0316$$

В равновесии

$$x$$

$$0.0316 + 2x$$

Тогда произведение растворимости  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  имеет вид:

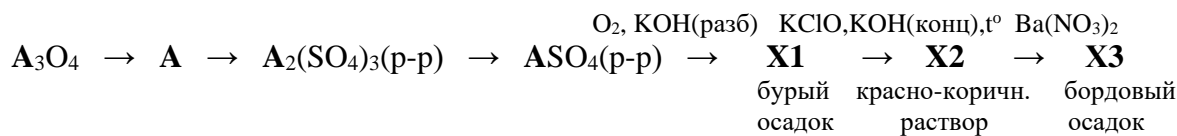
$$\text{ПР} = x \cdot (0.0316 + 2x)^2.$$

Даже в случае растворения основания в чистой воде значение  $x$  оказалось на четыре порядка меньше величины  $3.16 \cdot 10^{-2}$  моль/л. В щелочном растворе  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  будет растворяться хуже, чем в чистой воде, и значение  $x$  окажется еще меньше. Поэтому для оценки растворимости мы можем пренебречь слагаемым  $2x$ :

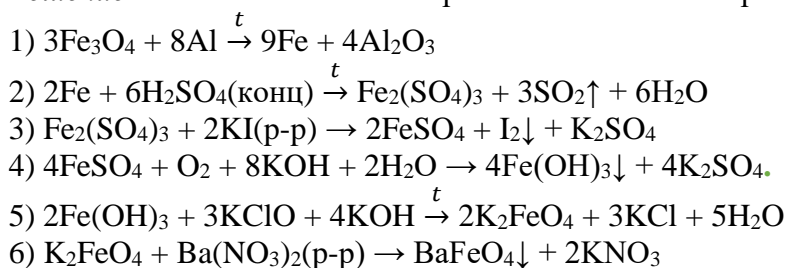
$$\text{ПР} = x \cdot 0.0316^2, \\ x = 2.0 \cdot 10^{-15} / 0.0316^2 = 2.0 \cdot 10^{-15} / 10^{-3} = 2.0 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Ответ:  $7.94 \cdot 10^{-6}$  моль/л; 9.2;  $2.0 \cdot 10^{-12}$  моль/л.

6. Определите металл **A** и состав соединений **X1** – **X3**. Напишите уравнения протекающих реакций, укажите условия их проведения. Укажите окраску водных растворов  $\text{A}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{ASO}_4$ . (12 баллов)

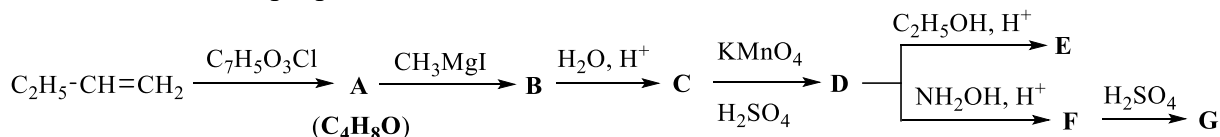


Решение. Металл **A** – железо. Уравнения возможных реакций:



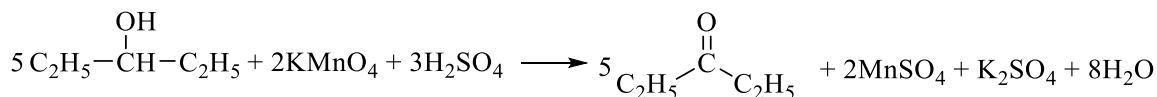
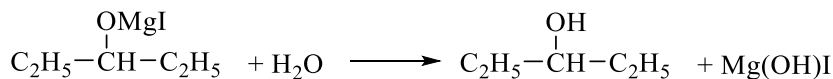
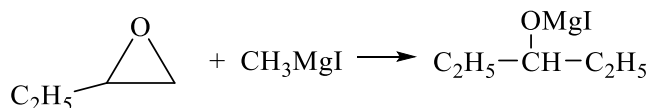
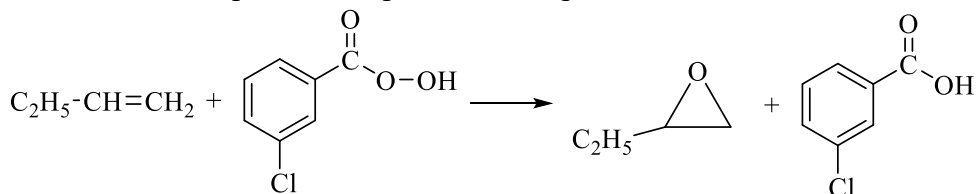
Ответ: **A** – железо; **X1** –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , **X2** –  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , **X3** –  $\text{BaFeO}_4$ ;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – желтый раствор,  $\text{FeSO}_4$  – бледно-голубой, практически бесцветный раствор.

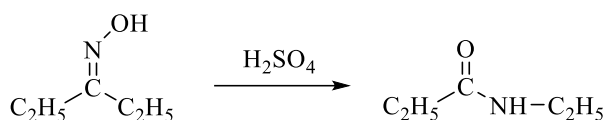
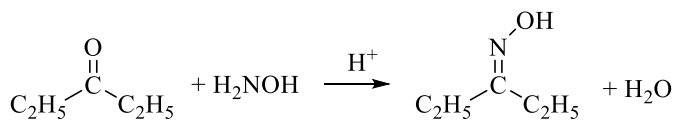
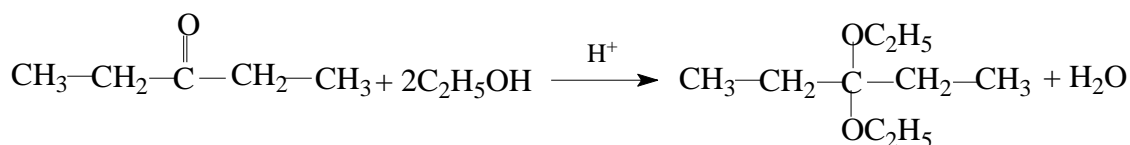
7. *мета*-Хлорнадбензойная кислота  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$  содержит непрочную связь  $\text{O}-\text{O}$ , которая легко подвергается атаке нуклеофильных реагентов с последующим переносом к ним атома кислорода. Такими реагентами являются алкены, некоторые ароматические соединения, сульфиды, селениды, амины и азотистые гетероциклы. Расшифруйте следующую последовательность превращений:



Определите неизвестные соединения и напишите уравнения всех протекающих реакций. Примите во внимание, что соединение **D** не реагирует с гидрокарбонатом калия. Рассчитайте массу соединения **G**, полученного из 12.9 г **D** с выходом 80% на каждой стадии. (16 баллов)

Решение. Уравнения протекающих реакций





Соединение **G** в последней реакции – это N-этиламин пропионовой кислоты.

$$\nu(\text{D}) = 12.9 / 86 = 0.15 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{G}) = 0.8 \cdot 0.8 \cdot \nu(\text{D}) = 0.096 \text{ моль,}$$

$$m(\text{G}) = 0.096 \cdot 101 = 9.70 \text{ г.}$$

Ответ: 9.70 г.

**8.** 121.8 г смеси пентагидрата сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и хлорида натрия полностью растворили в 0.6 л воды и подвергли полученный раствор электролизу с инертными электродами, разделенными диафрагмой. Электролиз проводили до тех пор, пока отношение объемов выделившихся на аноде и катоде газов не стало равным 1.2 (объемы измерены при одинаковых условиях), масса полученной меди при этом составила 19.2 г. Рассчитайте массовые доли веществ, оставшихся в растворе после окончания электролиза. Определите состав и массу осадка, который образуется, если в исходный раствор пропустить ток сернистого газа. Запишите уравнения всех реакций. **(18 баллов)**

*Решение.* При электролизе полученного раствора сначала на катоде идет выделение меди, на аноде – хлора. Из условия задачи следует, что затем на катоде выделяется газ ( $\text{H}_2$ ), значит, сульфат меди до этого подвергается полному электролитическому разложению. Тогда можно рассчитать количество  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси по массе полученной меди:

$$\nu(\text{Cu}) = \nu(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 19.2 / 64 = 0.3 \text{ моль,}$$

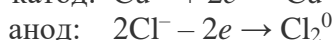
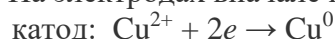
$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250 \cdot 0.3 = 75 \text{ г.}$$

Тогда

$$m(\text{NaCl}) = 121.8 - 75 = 46.8 \text{ г,}$$

$$\nu(\text{NaCl}) = \nu(\text{Cl}^-) = 46.8 / 58.5 = 0.8 \text{ моль.}$$

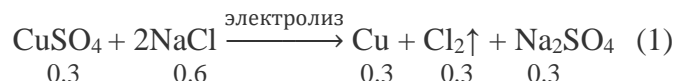
1) На электродах вначале протекают следующие процессы:



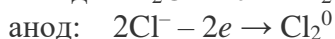
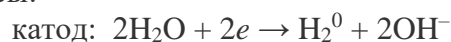
Ионы меди, очевидно, находятся в недостатке по отношению к ионам хлора, и после завершения восстановления меди в растворе останется некоторое количество ионов  $\text{Cl}^-$ :

$$\nu(\text{Cl}^-) = 0.8 - 0.6 = 0.2 \text{ моль.}$$

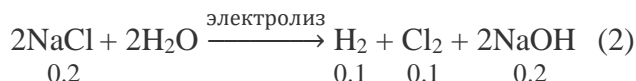
В молекулярном виде уравнение первого этапа электролиза можно записать следующим образом:



2) Далее на электродах до завершения выделения хлора протекают следующие процессы:



В молекулярном виде уравнение второго этапа электролиза может быть записано следующим образом:



$$\begin{aligned} \nu(\text{Cl}_2 \text{ на аноде}) &= 0.3 + 0.1 = 0.4 \text{ моль,} \\ \nu(\text{H}_2 \text{ на катоде}) &= 0.1 \text{ моль.} \end{aligned}$$
$$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \underset{z}{2\text{H}_2\uparrow} + \underset{0.5z}{\text{O}_2\uparrow} \quad (3)$$

$$v(\text{газов на аноде}) = 0.4 + 0.5z \text{ (моль)},$$

$$v(\text{H}_2 \text{ на катоде}) = 0.1 + z \text{ (моль)}.$$
$$(0.4 + 0.5z) / (0.1 + z) = 1.2,$$

Масса раствора после завершения электролиза:

$$m = m(\text{солей}) + m(\text{H}_2\text{O на растворение}) - m(\text{Cu}) - m(\text{Cl}_2) - m(\text{H}_2) - m(\text{H}_2\text{O}) = \\ = 121.8 + 600 - 19.2 - 0.4 \cdot 71 - 0.1 \cdot 2 - 0.4 \cdot 18 = 666.8 \text{ г.}$$

$$\begin{aligned}\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) &= 0.3 \cdot 142 / 666.8 = 0.0639 \text{ (6.39\%)}, \\ \omega(\text{NaOH}) &= 0.2 \cdot 40 / 666.8 = 0.0120 \text{ (1.20\%)}. \end{aligned}$$
$$\underset{0.3}{2\text{CuSO}_4} + \underset{0.3}{2\text{NaCl}} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \underset{0.3}{2\text{CuCl}\downarrow} + 2\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4.$$
$$m(\text{CuCl}) = 0.3 \cdot 99.5 = 29.85 \text{ г.}$$

*Отвѣт:* 6.39%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1.20%  $\text{NaOH}$ ; 29.85 г  $\text{CuCl}$ .