

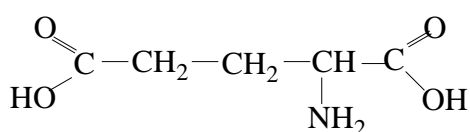
Олимпиада «Ломоносов» по химии. 11 класс

Вариант 1

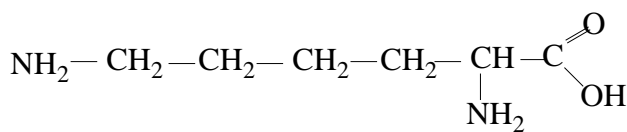
1. При инвентаризации реактивов в лаборатории обнаружили, что этикетки от трех банок с аминокислотами открепилась и лежат на полке отдельно. Чтобы установить содержимое банок, приготовили разбавленные растворы этих аминокислот и определили значение pH каждого из них. Результаты измерений представлены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

Банка	1	2	3
pH раствора	5.7	2.9	9.6

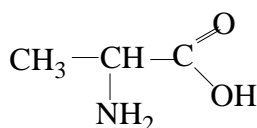
Решение. Аминокислоты:



Глутаминовая кислота



Лизин



Аланин

Из этих трех аминокислот аланин – 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 – аланин, 2 – глутаминовая кислота, 3 – лизин.

2. Смесь CO и CO₂ с плотностью по водороду 21.2 пропустили над раскаленным углем, объем смеси при этом увеличился в 1.5 раза (объемы измерены в одинаковых условиях). Определите плотность по водороду конечной газовой смеси. (10 баллов)

Решение. Пусть 1 моль исходной смеси содержит x моль CO и $(1 - x)$ моль CO₂. Средняя молярная масса смеси составляет

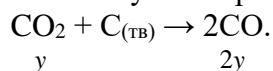
$$M(\text{см. 1}) = D_{\text{H}_2} \cdot M(\text{H}_2) = 21.2 \cdot 2 = 42.4 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{см. 1}) = 28x + 44(1 - x) = 42.4,$$

$$x = 0.1 \text{ моль},$$

$$1 - x = 0.9 \text{ моль}.$$

При пропускании CO₂ над раскаленным углем протекает реакция:



Количества газов в полученной смеси составили

$$v(\text{CO}) = 0.1 + 2y$$

$$v(\text{CO}_2) = 0.9 - y$$

Суммарные количества вещества газовых смесей до и после реакции составляют

$$v_1 = 1 \text{ моль},$$

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

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

$$\begin{aligned} V_2 / V_1 &= v_2 / v_1, \\ (1 + y) / 1 &= 1.5, \\ y &= 0.5. \end{aligned}$$

После реакции смесь содержит

$$\begin{aligned} v(\text{CO}) &= 0.1 + 2 \cdot 0.5 = 1.1 \text{ моль}, \\ v(\text{CO}_2) &= 0.9 - 0.5 = 0.4 \text{ моль}, \\ M(\text{см 2}) &= (28 \cdot 1.1 + 44 \cdot 0.4) / 1.5 = 32.3 \text{ г/моль}, \\ D_{\text{H}_2}(\text{см 2}) &= 32.3 / 2 = 16.15. \end{aligned}$$

Ответ: 16.15.

3. Сложный эфир **A** массой 47 г подвергли щелочному гидролизу и получили 44 г натриевой соли карбоновой кислоты неразветвлённого строения и 23 г 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

$$m(\text{NaOH}) = 44 + 23 - 47 = 20 \text{ г}.$$

$$v(\text{A}) = v(\text{NaOH}) = 20 / 40 = 0.5 \text{ моль},$$

откуда молярная масса сложного эфира **A**

$$M(\text{A}) = 47 / 0.5 = 94 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса спирта равна

$$M(\text{спирта}) = 23 / 0.5 = 46 \text{ г/моль},$$

что соответствует этанолу. Молярная масса кислотного остатка равна

$$94 - 29 = 65 \text{ г/моль},$$

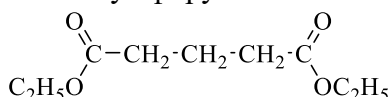
а масса углеводородного радикала составляет 21 г/моль. Такой кислоты нет, значит, неизвестная карбоновая кислота, входящая в состав сложного эфира, двухосновная.

$$M(\text{A}) = 47 / 0.25 = 188 \text{ г/моль}.$$

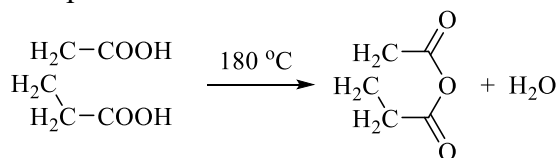
Молярная масса кислотного остатка двухосновной кислоты равна

$$188 - 58 = 130 \text{ г/моль},$$

что соответствует следующему сложному эфиру **A**



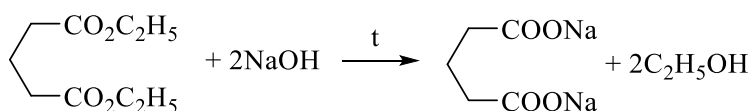
При нагревании глутаровой кислоты происходит отщепление молекулы воды и образование глутарового ангидрида:



Потеря массы при нагревании составит

$$M(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4) = 18 / 132 = 0.1364 \text{ (или 13.64\%)}. \quad \text{или } 13.64\%$$

Уравнение щелочного гидролиза сложного эфира **A**:



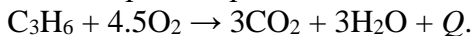
Ответ: диэтиловый эфир глутаровой кислоты; 13.64%.

4. Рассчитайте максимальную температуру газовой смеси, полученной в результате полного сгорания 1 моля пропена в 30 молях кислорода. Начальная температура равна 25 °С. Теплоты образования при 298 К и теплоёмкости газов приведены в таблице. (12 баллов)

Газ	$Q_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$C, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
C_3H_6	-20.4	142.7
O_2	0	34.7

Газ	$Q_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$C, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
CO_2	393.5	53.5
H_2O	241.8	43.0

Решение. Уравнение реакции сгорания пропена:



$$Q = 3 \cdot 393.5 + 3 \cdot 241.8 - (-20.4) = 1926.3 \text{ кДж}.$$

Полученная теплота расходуется на нагревание 3 моль CO_2 , 3 моль H_2O и 25.5 моль O_2 , общая теплоёмкость которых равна

$$C = 3C(\text{CO}_2) + 3C(\text{H}_2\text{O}) + 25.5C(\text{O}_2) = 3 \cdot 53.5 + 3 \cdot 43.0 + 25.5 \cdot 34.7 = 1174.35 \text{ Дж/К}.$$

Тогда

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

или

$$1926300 = 1174.35 \cdot \Delta T,$$

откуда $\Delta T = 1640 \text{ К}$.

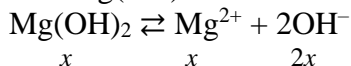
Следовательно, температура смеси равна

$$T = 298 + 1640 = 1938 \text{ К}.$$

Ответ: 1938 К.

5. Произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 25°C составляет $7.1 \cdot 10^{-12}$. Вычислите растворимость (в моль/л) гидроксида магния в чистой воде и определите pH раствора над осадком $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Дайте количественную оценку растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в растворе с pH = 12.5. (14 баллов)

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



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

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

$$x = \sqrt[3]{\text{ПР}/4} = 1.21 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем pH полученного насыщенного раствора:

$$[\text{OH}^-] = 2x = 2.42 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg(2.42 \cdot 10^{-4}) = 3.62,$$

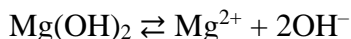
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10.38.$$

Если значение pH исходного раствора, в котором предполагается растворять гидроксид магния, составляет 12.5, то концентрация ионов 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 OH^- :



Исх. концентрация

$$0$$

$$0$$

$$0.0316$$

В равновесии

$$x$$

$$0.0316 + 2x$$

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

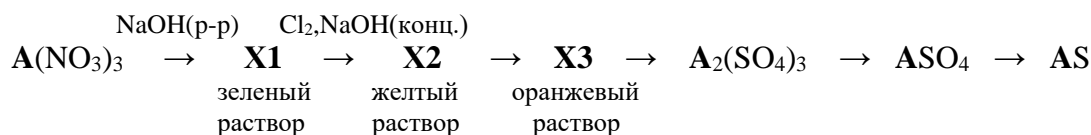
$$\text{ПР} = x \cdot (0.0316 + 2x)^2.$$

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

$$\text{ПР} = x \cdot 0.0316^2, \\ x = 7.1 \cdot 10^{-12} / 0.0316^2 = 7.1 \cdot 10^{-12} / 10^{-3} = 7.1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $1.21 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 10.38; $7.1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

6. Определите металл **A** и состав соединений **X1** – **X3**. Напишите уравнения протекающих реакций, укажите условия их проведения. Укажите окраску соединения **AS** и водного раствора **ASO₄**. (12 баллов)

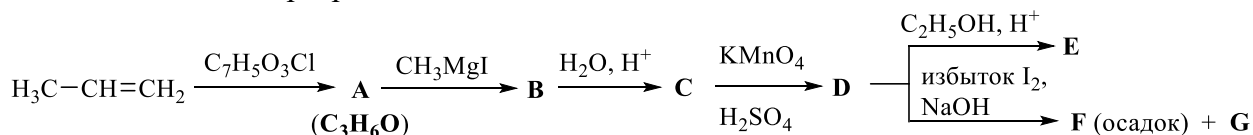


Решение. Металл **A** – хром. Уравнения возможных реакций:

- 1) $\text{Cr(NO}_3)_3 + 4\text{NaOH(р-р, изб.)} \rightarrow \text{Na[Cr(OH)}_4] + 3\text{NaNO}_3$
- 2) $2\text{Na[Cr(OH)}_4] + 3\text{Cl}_2 + 8\text{NaOH(конц.)} \xrightarrow{t} 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Zn} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})} 2\text{CrSO}_4 + \text{ZnSO}_4$
- 6) $\text{CrSO}_4 + \text{Na}_2\text{S(р-р)} \rightarrow \text{CrS} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

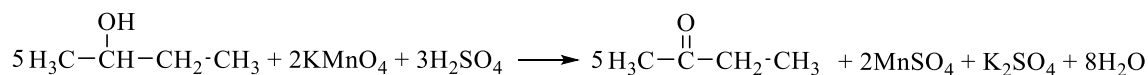
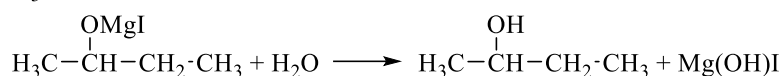
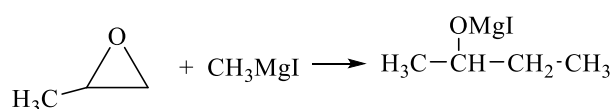
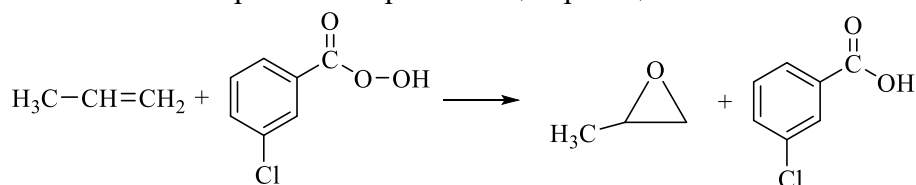
Ответ: **A** – хром; **X1** – $\text{Na[Cr(OH)}_4]$, **X2** – Na_2CrO_4 , **X3** – $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; CrSO_4 – голубой раствор, CrS – черный.

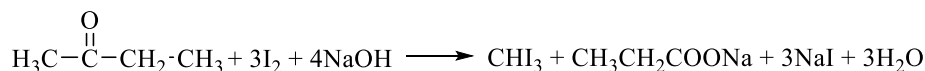
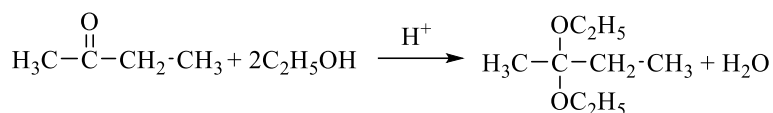
7. *мета*-Хлорнадбензойная кислота $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$ содержит непрочную связь $\text{O}-\text{O}$, которая легко подвергается атаке нуклеофильных реагентов с последующим переносом к ним атома кислорода. Такими реагентами являются алкены, некоторые ароматические соединения, сульфиды, 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 **F**, полученного из 10.8 г **D** с выходом 75%. (16 баллов)

Решение. Уравнения протекающих реакций:





Осадок **F** в последней реакции – это иодоформ CHI_3 . Определим его количество и массу:

$$\begin{aligned} \nu(\mathbf{D}) &= 10.8 / 72 = 0.15 \text{ моль,} \\ \nu(\text{CHI}_3) &= 0.75\nu(\mathbf{D}) = 0.1125 \text{ моль,} \\ m(\mathbf{F}) &= 0.1125 \cdot 394 = 44.33 \text{ г.} \end{aligned}$$

Ответ: 44.33 г иодоформа.

8.4. 53.8 г смеси безводного сульфата меди CuSO_4 и хлорида калия полностью растворили в 0.45 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 2 : 3 (объемы измерены при одинаковых условиях), масса полученной меди при этом составила 9.6 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 (H_2), значит, сульфат меди до этого подвергается полному электролитическому разложению. Тогда можно рассчитать количество и массу CuSO_4 в исходной смеси по массе полученной меди:

$$\nu(\text{Cu}) = \nu(\text{CuSO}_4) = 9.6 / 64 = 0.15 \text{ моль,}$$

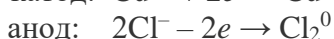
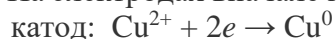
$$m(\text{CuSO}_4) = 160 \cdot 0.15 = 24 \text{ г.}$$

Тогда

$$m(\text{KCl}) = 53.8 - 24 = 29.8 \text{ г,}$$

$$\nu(\text{KCl}) = \nu(\text{Cl}^-) = 29.8 / 74.5 = 0.4 \text{ моль.}$$

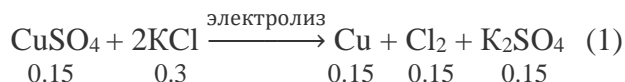
1) На электродах вначале протекают следующие процессы:



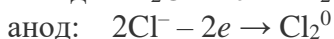
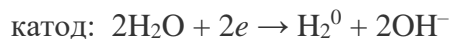
Ионы меди, очевидно, находятся в недостатке по отношению к ионам хлора, и после завершения восстановления меди в растворе останется некоторое количество ионов Cl^- :

$$\nu(\text{Cl}^-) = 0.4 - 0.3 = 0.1 \text{ моль.}$$

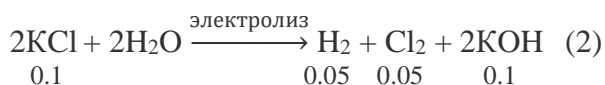
В молекулярном виде уравнение первого этапа электролиза можно записать следующим образом:



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



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

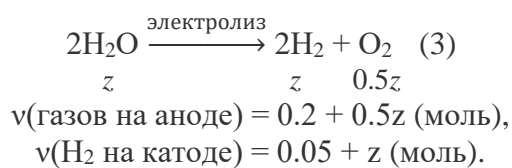


3) После завершения двух этапов электролиза на электродах выделилось

$$\nu(\text{Cl}_2 \text{ на аноде}) = 0.15 + 0.05 = 0.2 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{H}_2 \text{ на катоде}) = 0.05 \text{ моль.}$$

К данному моменту соотношение количеств газов на аноде и катоде $0.2 / 0.05 = 4$, что не удовлетворяет условию задачи. Значит, далее происходит разложение воды:



По условию задачи

$$(0.2 + 0.5z) / (0.05 + z) = 2 / 3,$$

отсюда $z = 1$ моль.

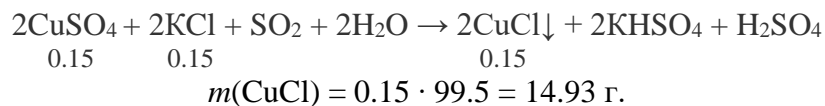
Масса раствора после окончания электролиза:

$$\begin{aligned}
 m &= m(\text{солей}) + m(\text{H}_2\text{O на растворение}) - m(\text{Cu}) - m(\text{Cl}_2) - m(\text{H}_2) - m(\text{H}_2\text{O}) = \\
 &= 53.8 + 450 - 9.6 - 0.2 \cdot 71 - 0.05 \cdot 2 - 1 \cdot 18 = 461.9 \text{ г.}
 \end{aligned}$$

Массовые доли веществ в растворе после завершения электролиза:

$$\begin{aligned}
 \omega(\text{K}_2\text{SO}_4) &= 0.15 \cdot 174 / 461.9 = 0.0565 \text{ (5.65\%),} \\
 \omega(\text{KOH}) &= 0.1 \cdot 56 / 461.9 = 0.0121 \text{ (1.21\%).}
 \end{aligned}$$

Если в исходный раствор пропустить сернистый газ, образуется осадок CuCl:



Ответ: 5.65% K₂SO₄, 1.12%, KOH; 14.93 г CuCl.