МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ОЛИМПИАДНАЯ РАБОТА

Наименование олимпиады школьников: **«Ломоносов»**

Профиль олимпиады: **Химия**

ФИО участника олимпиады: **Ефименко Леонид Андреевич**

Технический балл: **97**

Дата: **23 мая 2020 года**

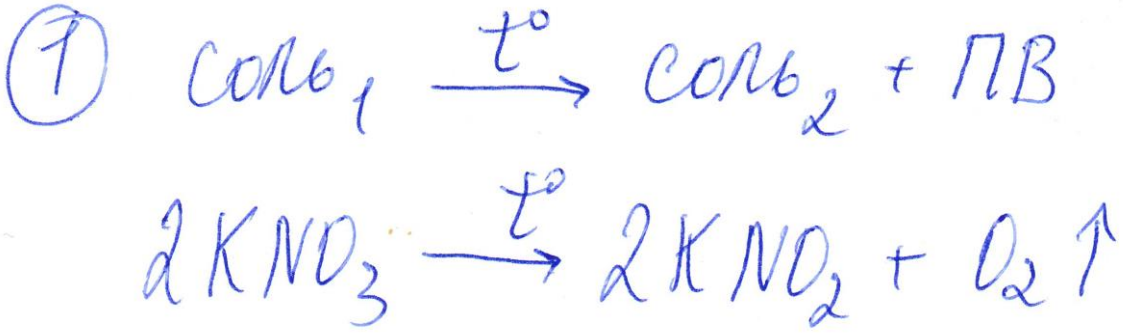
Задание номер: 14

Запишите уравнение реакции, соответствующее следующей схеме:

$$\text{соль1} \xrightarrow{t^\circ} \text{соль2} + \text{простое вещество}$$

(4 балла)

Введенный ответ:



Результат: 4

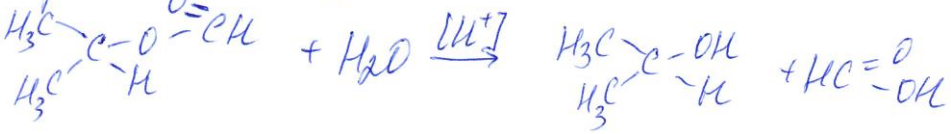
Задание номер: 24

Изобразите структурную формулу изомера бутановой кислоты, из которого в одну стадию можно получить изопропиловый спирт (пропанол-2). Напишите уравнение реакции.
(6 баллов)

Введенный ответ:

(2) Карбоновым кислотам изомерны сложные эфиры: $C_nH_{2n}O_2$

реакция этерификации (получение пропанола 2 из пропилметаната):



Результат: 6

Задание номер: 31

В 44.26%-ном водном растворе одноосновной неорганической кислоты число атомов водорода в 2.176 раза превышает число атомов кислорода. Определите неизвестную кислоту.

(10 баллов)

Введенный ответ:

③ Из соотношения количества водорода к количеству кислорода можно догадаться, что искомая кислота не содержит кислорода. Иначе (если бы она содержала n [n ≥ 1, n ∈ Z] атомов (0)) то соотношение имело бы следующий вид:

Дано: кислота вида: H_X

$\omega_{H_X} = 44{,}26\%$

$\frac{N_H}{N_O} = 2{,}176$

Определить неизвестную кислоту (H_X)?

$\frac{N_H}{N_O} = \frac{2{,}176}{(n+1)}$ — к знаменателю добавляется единица, т.к. в воде всегда содержится атом кислорода.

Например: (если бы в кислоте был бы 1 атом кислорода, то так бы выглядело соотношение): $\frac{N_H}{N_O} = \left[\frac{2{,}176}{1+1}\right] = 1{,}088 < 2{,}176$

(1) : (а): $\frac{N_H}{N_O} = 2{,}176 = \frac{2-y}{1-y}$ (=>)

(б): $N_H = y + 2(1-y) = 2-y \rightarrow$ (а)

(в): $N_O = 1-y \rightarrow$ (а)

(=>) $2{,}176 - 2{,}176y = 2-y$

$y = \frac{2{,}176-2}{2{,}176-1} \approx 0{,}1497$ (моль)

Раствор:

0,1497 (y) моль H_X

0,8503 (1-y) моль H_2O

Пусть общее количество раствора = 1 (моль), а кислоты = y (моль)

(2) $M_{к\text{-}ты} = M_H + M_X = 1 + x$ (г/моль) ; $M_{H_2O} = 18$ (г/моль)

(3). Используя формулу для определения массовой доли вещества в р-ре, найдём неизвестную составляющую кислоты:

$\omega_{к\text{-}ты} = \frac{m_{к\text{-}ты}}{m_{р\text{-}ра}}$

$0{,}4426 = \frac{(1+x)\cdot 0{,}1497}{0{,}1497(1+x) + 0{,}8503 \cdot 18}$

$0{,}4426 \cdot 0{,}1497(1+x) + 0{,}8503 \cdot 18 \cdot 0{,}4426 = 0{,}1497(1+x)$

$0{,}0663 + 0{,}0663x + 6{,}7742 = 0{,}1497 + 0{,}1497x$

$6{,}6908 = 0{,}0834x \Rightarrow x = \frac{6{,}6908}{0{,}0834} \approx 80$ (г/моль)

$M_X = M_{Br} = 80$ (г/моль)

Ответ: HBr

Результат: 10

Задание номер: 42

Перекристаллизация – известный метод очистки веществ от растворимых примесей. Растворимость безводного вольфрамата(VI) натрия при 90°C составляет 94.02 г, а при 10°C – 72.06 г на 100 г воды. В каком объеме воды нужно растворить 49.5 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ для приготовления насыщенного при 90°C раствора? Сколько граммов перекристаллизованного кристаллогидрата можно получить при охлаждении этого раствора до 10°C?

(10 баллов)

Введенный ответ:

④ (1): $\boxed{w = \frac{S}{S+100}}$

(а): $w_{90°C} = \frac{94,02}{94,02+100} = 0,4846$

(б) $w_{10°C} = \frac{72,06}{72,06+100} = 0,4188$

(в) $w_{соли} = \frac{M_{Na_2WO_4}}{M_{Na_2WO_4 \cdot 2H_2O}} = \frac{294}{330} = 0,8909$

Дано: $\rho_{H_2O} = 1 (г/см^3)$

$S^{90°C}_{Na_2WO_4} = 94,02 (г)$ (на 100 г H_2O)

$S^{10°C}_{Na_2WO_4} = 72,06 (г)$ (на 100 г H_2O)

$m_{кг} = m_{Na_2WO_4 \cdot 2H_2O} = 49,5 (г)$

Найти: 1. V_{H_2O} - ?

2. $m_{тк}$ - ?

Чтобы найти m_{H_2O}, а в дальнейшем V_{H_2O}, введём некую (х), обозначающую количество (H_2O).

Часть 1: Используя формулу определения массовой доли и данные из пункта (1) и „Дано", составляем систему:

(2): $\begin{cases} w_{90°C} = \frac{m_{кг} \cdot w_{соли}}{m_{кг} + m_{H_2O}} \\ m_{H_2O} = x \cdot M_{H_2O} \end{cases} \Rightarrow w_{90°C} = \frac{m_{кг} \cdot w_{соли}}{m_{кг} + x \cdot M_{H_2O}}$ | Выразим (х) из этой формулы:

$x \cdot M_{H_2O} + m_{кг} = \frac{m_{кг} \cdot w_{соли}}{w_{90°C}}$

$x = \frac{m_{кг} \cdot w_{соли} - m_{кг} \cdot w_{90°C}}{90°C \cdot M_{H_2O}} = \frac{m_{кг}(w_{соли} - w_{90°C})}{w_{90°C} \cdot M_{H_2O}}$

$x = \frac{49,5 (0,8909 - 0,4846)}{0,4846 \cdot 18} \approx 2,3057 (моль)$

(3): $m_{H_2O} = M_{H_2O} \cdot x = 18 \cdot 2,3057 = 41,5026 (г)$

(4): $V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{41,5026}{1} = 41,5026 (мл)$

Часть 2: (Аналогично пункту (г) 1 Части, составляем формулу):

(1): $\boxed{w_{10°C} = \frac{m_{кг} \cdot w_{соли} - M_{соли} \cdot y}{m_{кг} + m_{H_2O} - M_{кг} y}}$

$0,4188 = \frac{44,0996 - 290y}{91,0026 - 330y}$

$38,1119 - 138,204y = 44,0996 - 290y$

$y = \frac{44,0996 - 38,1119}{290 - 138,204} \approx 0,0395 (моль)$

(2): $m_{тк} = M_{кг} \cdot y = 330 \cdot 0,0395 = 13,035 (г)$

Ответ: 1. $V_{H_2O} = 41,5026 (мл)$

2. $m_{тк} = 13,035 (г)$

Результат: 10

Задание номер: 52

Соединения **A** и **B** одинаковой молекулярной массы могут быть получены взаимодействием этилена с кислородом. В результате реакций **A** и **B** с этилмагнийбромидом (реактивом Гриньяра) после обработки смеси водой образуются соединения **C** и **D** также одинаковой молекулярной массы. Эти соединения обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия. Установите строение всех соединений, напишите уравнения протекающих реакций.

(15 баллов)

Введенный ответ:

(5) 1 а). $H_2C=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag} H_2C-CH_2$ (O)

$\boxed{M^1_a} = (2\cdot12 + 4\cdot1 + 16) = 44$

$\boxed{M^1_б} = (2\cdot12 + 4\cdot1 + 16) = 44$ (г/моль)

б). $H_2C=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{PdCl_2, CuCl_2} H_3C-C(=O)-H$

2. а). H_2C-CH_2 (O) $+ CH_3-CH_2-MgBr \xrightarrow{эфир} H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OMgBr$

б). $H_3C-C(=O)-H + CH_3-CH_2-MgBr \xrightarrow{эфир} H_3C-CH(OMgBr)-CH_2-CH_3$

$\boxed{M^3_a = M^3_б}$

3. а). $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OMgBr + H_2O \longrightarrow H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OH + Mg(OH)Br\downarrow$

б). $H_3C-CH(OMgBr)-CH_2-CH_3 + H_2O \longrightarrow H_3C-CH(OH)-CH_2-CH_3 + Mg(OH)Br\downarrow$

4. а) $5H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} 5H_3C-CH_2-CH_2-C(=O)-OH +$

$+ 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 16H_2O$

б). $5H_3C-CH(OH)-CH_2-CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} 5H_3C-C(=O)-CH_2-CH_3 +$

$+ K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$.

Ответ: A – H_2C-CH_2 (O)

B – $H_3C-C(=O)-H$

C – $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

D – $H_3C-CH(OH)-CH_2-CH_3$

E – $H_3C-CH_2-CH_2-C(=O)-OH$

F – $H_3C-C(=O)-CH_2-CH_3$

Результат: 15

Задание номер: 63

Определите pH раствора, который образуется при смешении 150 мл 0.2 М раствора хлорноватистой кислоты и 250 мл 0.1 М раствора гидроксида калия. Константа диссоциации HClO равна $2.95 \cdot 10^{-8}$. Примите, что при смешении объемы растворов суммируются. (15 баллов)

Введенный ответ:

⑥ $\overset{0,03}{HClO} + \overset{0,025}{KOH} \longrightarrow \overset{0,025}{KClO} + H_2O$

Дано: HClO; KOH
$V_{HClO} = 0,15$ (л)
$C_{HClO} = 0,2$ (М)
$V_{KOH} = 0,25$ (л)
$C_{KOH} = 0,1$ (М)
$K_д^{HClO} = 2,95 \cdot 10^{-4}$
Определить $pH_{р-ра}$ - ?

(1): (а): $\nu_{HClO} = V_{HClO} \cdot C_{HClO} = 0,15 \cdot 0,2 = 0,03$ (моль)

(б): $\nu_{KOH} = V_{KOH} \cdot C_{KOH} = 0,25 \cdot 0,1 = 0,025$ (моль)

Из (1) пункта следует, что щелочь находится в недостатке, значит после реакции останется еще кислота:

$\nu^{ост}_{HClO} = \nu_{HClO} - \nu_{KOH} = 0,03 - 0,025 = 0,005$ (моль)

(2): $V_0 = V_{HClO} + V_{KOH} = 0,15 + 0,25 = 0,4$ (литр)

(3): (а): $C^{к-та}_{в\ р-ре} = \frac{\nu^{ост}_{HClO}}{V_0} = \frac{0,005}{0,4} = 0,0125$ (моль/литр)

(б): $C^{соли}_{в\ р-ре} = \frac{\nu_{KOH}}{V_0} = \frac{0,025}{0,4} = 0,0625$ (моль/литр)

(4): $K_д = \frac{[H^+][ClO^-]}{C^{соли}_{в\ р-ре}} = \frac{[H^+](C^{к-та}_{в\ р-ре} + [H^+])}{C^{соли}_{в\ р-ре} + [H^+]} \approx \frac{[H^+] C^{к-та}_{в\ р-ре}}{C^{соли}_{в\ р-ре}}$

Равновесный переход в пункте (4) возможен, т.к. HClO - очень слабая кислота, поэтому можно пренебречь $[H^+]$ в числителе и знаменателе константы диссоциации:

Выразим из формулы (4) $[H^+]$:

$$[H^+] = \frac{K_д \cdot C^{к-та}_{в\ р-ре}}{C^{соли}_{в\ р-ре}} = \frac{2,95 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0125}{0,0625} = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

(5) Используем формулу определения $pH_{р-ра}$:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(5,9 \cdot 10^{-5}) \approx 4,2291$$

Ответ: $pH \approx 4,2291$

Результат: 12

Задание номер: 73

Смесь массой 30.0 г, состоящую из нитрита щелочного металла и алюминиевой пыли, нагрели с избытком концентрированного раствора гидроксида калия. Выделившийся при этом газ с плотностью по воздуху 0.2759 занял объем 12.021 л (20°C, 1 атм). Определите неизвестный металл. Рассчитайте плотность по неону и объем газа (20°C, 1 атм), который выделится при обработке такого же количества смеси избытком подкисленного серной кислотой раствора иодида калия.

(20 баллов)

Введенный ответ:

⑦ (1). Часть 1

$D^{сл1}_{возд} = 0{,}2759 = \frac{M_{ср}^{сл1}}{M_{возд}} \Rightarrow M_{ср}^{сл1} = 0{,}2759 \cdot$

$\cdot M_{возд} = 0{,}2759 \cdot 29 \approx 8$ (г/моль)

Из значений средней молярной массы смеси газов можно понять, что аммиачный находится в избытке, следовательно идёт ещё одна реакция (II) помимо главной;

Дано: $m_{см} = 30$(г)

$D^{сл1}_{возд} = 0{,}2759$

$P_0 = P_{атм} = 101{,}325$(кПа)

$V^{сл1} = 12{,}021$(л) (н.у.)

Найти: $D^{сл2}_{Ne}$ - ?

$V^{сл2}$ - ?

(I) $Me + \overset{(x)}{NO_2} + \overset{(2x)}{2Al} + KOH + H_2O \longrightarrow Me + [Al(OH)_4] + K[Al(OH)_4] + \overset{(x)}{NH_3}\uparrow$

(II) $\overset{(y-2x)}{2Al} + 2KOH + 6H_2O \longrightarrow 2K[Al(OH)_4] + \overset{1{,}5(y-2x)}{3H_2}\uparrow$

(2). Используя уравнение Клайперона - Менделеева, найдём общее количество газовой смеси.

Пусть x - общее количество соли щелочного металла, а y - общее количество аммиачной воды

$PV^{сл1} = \nu_{сл1} RT \longrightarrow \nu_{сл1} = \frac{PV^{сл1}}{RT} = \frac{101{,}325 \cdot 12{,}021}{8{,}314 \cdot 293} = 0{,}5$(моль)

(3). Из пунктов (1) и (2) составим систему уравнений;

Средняя молярная масса определяется по следующей формуле:

$$M_{ср} = \frac{\nu_1 \cdot M_{x_1} + \nu_2 \cdot M_{x_2} + \dots + \nu_{n-1} \cdot M_{x_{n-1}} + \nu_n \cdot M_{x_n}}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_{n-1} + \nu_n}$$

$$\begin{cases} (а) M_{ср}^{сл1} = \frac{x \cdot M_{NH_3} + 1{,}5(y-2x) \cdot M_{H_2}}{x + 1{,}5(y-2x)} \\ (б) \nu_{сл1} = x + 1{,}5(y-2x) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 8 = \frac{17x + 3y - 6x}{1{,}5y - 2x} & (а) \\ 1 = 3y - 4x & (б) \end{cases}$$

(а): $12y - 16x = 11x - 3y$

$9y = 27x$

$y = 3x \rightarrow (б)$

$x = 0{,}2$ (моль)

$y = 0{,}6$ (моль)

(7) (Продолжение):

(4): $m_{см} = x \cdot M(MetNO_2) + y \cdot M_{Al}$ | $M(MetNO_2) = Met + 46$ (г/моль)
$30 = 0{,}2 \cdot (Met + 46) + 0{,}6 \cdot 27$ | $M_{Al} = 27$ (г/моль)

$\frac{30 - 0{,}6 \cdot 27}{0{,}2} - 46 \cdot 0{,}2 = Met = 23$ $\boxed{Met = Na}$

Часть 2

$2\overset{(x)}{NaNO_2} + 2KI + 2H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + K_2SO_4 + I_2\downarrow + 2H_2O + 2\overset{(x)}{NO}\uparrow$

$2\overset{(y)}{Al} + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$

(1). $M_{ср}^{с22} = \frac{x \cdot M_{NO} + 1{,}5y \cdot M_{H_2}}{x + 1{,}5y} = \frac{0{,}2 \cdot 30 + 1{,}5 \cdot 0{,}6 \cdot 2}{0{,}2 + 1{,}5 \cdot 0{,}6} = \frac{7{,}8}{1{,}1} = 7{,}0909$ (г/моль)

(2) $D_{He}^{с22} = \frac{M_{ср}^{с22}}{M_{He}} = \frac{7{,}0909}{20} \approx 0{,}3546$

(3). $V_{O_2} = x + 1{,}5y = 0{,}2 + 1{,}5 \cdot 0{,}6 = 1{,}1$ (моль).

(4). Используем уравнение Клапейрона-Менделеева для нахождения объёма второй смеси газов:

$PV_2 = \nu_{O_2} RT \longrightarrow V_2 = \frac{\nu_{O_2} RT}{P} = \frac{1{,}1 \cdot 8{,}314 \cdot 293}{101{,}325} = 26{,}4456$ (л)

Ответ: 1. $Met = Na$
2. $D_{He}^{с22} = 0{,}3546$
$V_2 = 26{,}4456$ (л)

Результат: 20

Задание номер: 82

При нагревании смеси аминокислот формулы $C_3H_7NO_2$ ее масса уменьшилась на 5.3 г и выделился газ, который был поглощен 250 мл соляной кислоты с концентрацией 0.4 М. При действии избытка азотистой кислоты на то же количество исходной смеси был получен газ, прореагировавший с 10.5 г лития. Установите строение и массы аминокислот и всех органических продуктов их превращений. Напишите уравнения описанных реакций. Сколько различных дипептидов может быть получено из этих аминокислот? (20 баллов)

Введенный ответ:

(8) $C_3H_7NO_2$ - аланин

Пусть смесь аминокислот состоит из α- и β- аланина, а их количества соответственно равны (x) и (y) моль.

Дано: $C_3H_7NO_2$ - брутто формула вещ-ва

$\Delta m = 5{,}3$ (г)

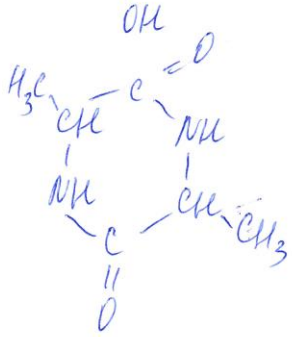
$V_{HCl} = 0{,}25$ (л)

$C_{HCl} = 0{,}4$ (М)

$m_{Li} = 10{,}5$ (г)

(I)(а): $CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-C\overset{O}{\underset{OH}{\diagdown}} + HNO_2 \longrightarrow H_3C-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-C\overset{O}{\underset{OH}{\diagdown}} + N_2\uparrow + H_2O$

(б): $H_2\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}-CH_2-C\overset{O}{\underset{OH}{\diagdown}} + HNO_2 \longrightarrow H_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH_2-C\overset{O}{\underset{OH}{\diagdown}} + N_2\uparrow + H_2O$

(II) (а): $2CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-C\overset{O}{\underset{OH}{\diagdown}} \xrightarrow{t^\circ}$  $+2H_2O$

(б): $\underset{NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-C\overset{O}{\underset{OH}{\diagdown}} \xrightarrow{t^\circ} CH_2=CH-C\overset{O}{\underset{OH}{\diagdown}} + NH_3\uparrow$

(III) $HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl$

(1) $\nu_{HCl} = V_{HCl}\cdot C_{HCl} = 0{,}25\cdot 0{,}4 = 0{,}1$ (моль)

$\nu_{HCl} = \nu_{NH_3} = \nu^{\beta}_{k\,ТЫ} = 0{,}1$ (моль)

(IV) $6Li + N_2 \longrightarrow 2Li_3N$

(2) $\nu_{Li} = \frac{m_{Li}}{M_{Li}} = \frac{10{,}5}{7} = 1{,}5$ (моль) $\Rightarrow \nu_{N_2} = \frac{1}{6}\nu_{Li} = \frac{1{,}5}{6} = 0{,}25$ (моль)

$\begin{cases} \nu_{N_2} = x + y = 0{,}25 \\ y = 0{,}1 \end{cases}$ $\begin{cases} y = 0{,}1 \\ x = 0{,}15 \end{cases}$

⑧ (Продолжение):

Проверим истинный состав смеси аминокислот с помощью выражения потери массы после их нагревания:

(3) $\Delta m = x \cdot M_{H_2O} + y \cdot M_{NH_3}$

$5{,}3 = 0{,}15 \cdot 18 + 0{,}1 \cdot 17$

$5{,}3 \neq 4{,}4$

(3)': $(x+z) \cdot M_{H_2O} + y M_{NH_3} = \Delta m$

$z = \dfrac{\Delta m - y \cdot M_{NH_3} - x \cdot M_{H_2O}}{M_{H_2O}}$

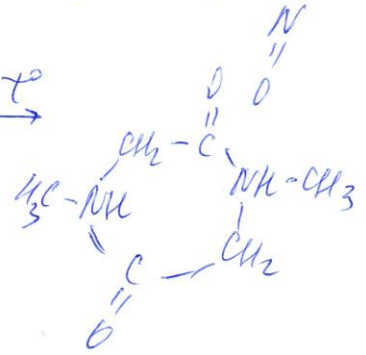
$z = \dfrac{5{,}3 - 1{,}7 - 2{,}7}{18} = 0{,}05$ (моль)

Значит в смеси аминокислот содержится ещё одна а-к-та, которая не выделяет азот при взаимодействии с HNO_2, но при нагревании выделяет побочный продукт. Это ~~диамин~~ вторичный амин; пусть его количество -(z) моль

Недостающие реакции:

I(в): $H_3C-NH-CH_2-C{=}^{O}_{OH} + HNO_2 \longrightarrow H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{N}}-CH_2-C{=}^{O}_{OH} + H_2O$

II(в): $2H_3C-NH-CH_2-C{=}^{O}_{OH} \xrightarrow{t^\circ}$



$+ 2H_2O$ (z)

Часть 2:

$x = 0{,}15$ (моль); $y = 0{,}1$ (моль); $z = 0{,}05$ (моль)

$m^{\alpha}_{ал} = M_{ал} \cdot x = 89 \cdot 0{,}15 = 13{,}35$ (г)

$m^{\beta}_{ал} = M_{ал} \cdot y = 89 \cdot 0{,}1 = 8{,}9$ (г)

$m^{диам.}_{ал} = M_{ал} \cdot z = 89 \cdot 0{,}05 = 4{,}45$ (г)

$m^{\alpha}_{гидр.\ к\text{-}та} = x \cdot (M_{ал}+1) = 90 \cdot 0{,}15 = 13{,}5$ (г)

$m^{\beta}_{гидр.\ к\text{-}та} = y \cdot (M_{ал}+1) = 0{,}1 \cdot 90 = 9$ (г)

$m^{(II)(a)}_{четер.\ цикл.} = \frac{x}{2} \cdot 2(M_{ал} - M_{H_2O}) = 0{,}15 \cdot (89-18) = 10{,}65$ (г)

$m^{к\text{-}ты}_{непрез.} = y \cdot (M_{ал} - M_{NH_3}) = 0{,}1 \cdot (89-17) = 7{,}2$ (г)

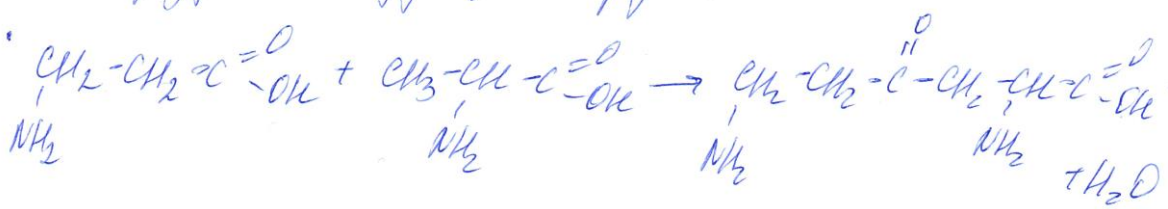
$m^{амин}_{нитроз.} = z \cdot (M_{ал} - 1 + 3M_{NO}) = 0{,}05 \cdot (89+29) = 5{,}9$ (г)

$m^{II(в)}_{четер.\ цикл.} = \frac{z}{2} \cdot 2(M_{ал} - M_{H_2O}) = 0{,}05 \cdot 71 = 3{,}55$ (г).

Часть 3: Всего мисот: XYZ

Количество дипептидов: XX YY ZZ
XY YX ZX = 9 шт.
XZ YZ ZY

Они образуются следующим образом:



Результат: 20