МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ОЛИМПИАДНАЯ РАБОТА

Наименование олимпиады школьников: **«Ломоносов»**

Профиль олимпиады: **Химия**

ФИО участника олимпиады: **Боровой Глеб Сергеевич**

Класс: **10**

Технический балл: **90**

Дата проведения: **27 февраля 2022 года**

9193154 Демидова

90

8 16 15 20 11 20

1. **8**
Решение верное и подробное, но ужасает то, что участник не знает слова нейтрон – НИТТРОНЫ…

2. **16**

3. **15**
Размерность константы
-1

4. **20**

5. **11**
Верен только расчет массы первого стакана. В расчете массы второго – арифметическая ошибка.
+10
Расчет и реакции при добавлении соды, в основном, неверны.
+1

6. **20**

Задача №1 Чистовик

Если исходное органическое соединение содержат только ^{12}C ^{1}H и ^{16}O, то содержание нейтронов и электронов в них

^{12}C — 6n и 6e⁻
^{1}H — 1e⁻ и 0n
^{16}O — 8n и 8e⁻

} во всех атомах за исключением H кол-во нейтронов и электронов совпадает ⟹ если молекула органического в-ва содержит 42e⁻ и 32n, то это различие обусловлено атомами водорода:

$n_{ат}$ H = ~~32~~ 42 − 32 = 10 (атомов H в молекуле)

На 10 шт. электронов больше чем нейтронов

42e⁻ − 10e⁻ = 32e⁻ (приходится на C и O)

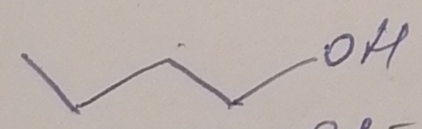
Пусть в органическом соединении x атомов C и y атомов O ⟹

число нейтронов:

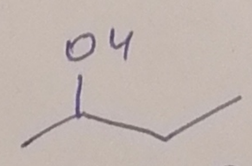
6x + 8y = 32 (как и число электронов); x и y ∈ N (числа натуральных чисел)

Перебирая возможные варианты приходим к x = 4 и y = 1:

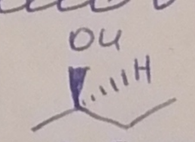
$C_4H_{10}O$ (удовлетворяет любому из изомеров бутилового спирта; либо простому эфиру (диэтиловому, метил пропиловому и i-р) изомеры



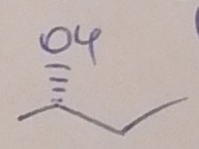
бутанол-1



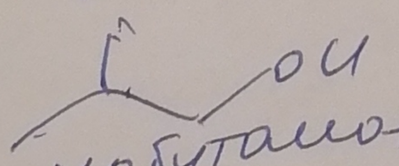
втор-бутанол (бутанол-2)



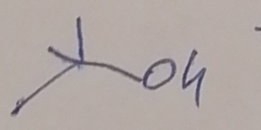
R-бутанол-2



S-бутанол-2



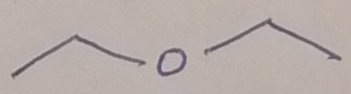
изобутанол (2метил пропанол-1)



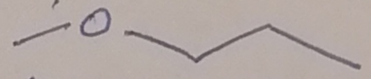
трет бутанол

↓ пр-ие.

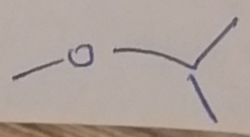
Эфиры:



диэтиловый эфир



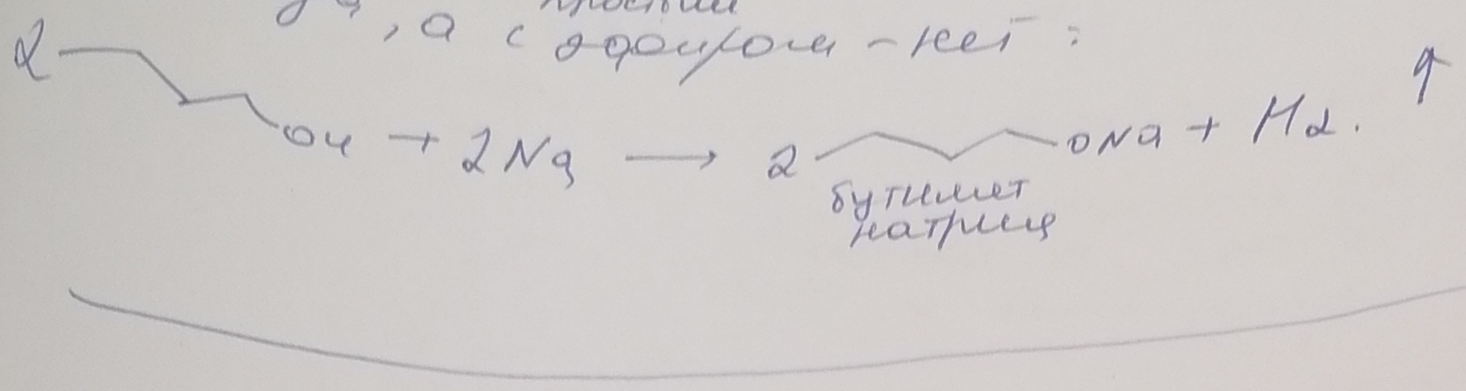
метил пропиловый эфир



метил-изопропиловый эфир

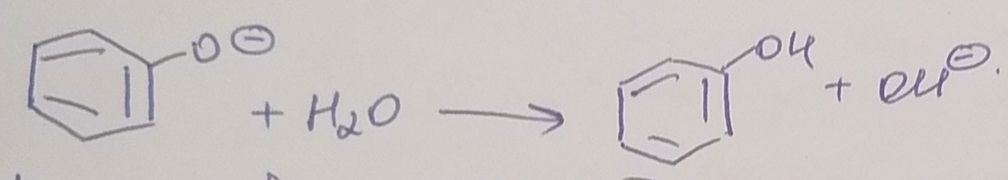
1

Для их различения можно использовать металлический Na:
С любыми из спиртов пойдет реакция замещения с об-ними алкоголята и выделением водорода, а с простым эфиром - нет:



№2

В р-ре фенолита калия протекает гидролиз. фенолит-иона:



$$K_{гидр} = \frac{[PhOH][OH^{\ominus}]}{[PhO^{\ominus}]} = \frac{K_w}{K_g(PhOH)} = \frac{1\cdot 10^{-14}}{10^{-10}} = 0{,}0001$$

С учетом pH=11; pOH=14−11=3.

$$C(OH^{\ominus}) = 10^{-pOH} = 10^{-3} = 0{,}001\ \frac{моль}{л}$$

$$\underset{1}{\overset{0{,}001}{PhO^{\ominus}}} + H_2O \rightarrow \underset{1}{\overset{0{,}001}{PhOH}} + \underset{1}{\overset{0{,}001}{OH^{\ominus}}}$$

(с учетом стехиометрии реакции

составим выражение для константы гидролиза: (x - начальная концентрация фенолита

$$K_г = \frac{(0{,}001)^2}{x - 0{,}001} = 0{,}0001$$

Активности приняты за концентрации, а активность воды принята за 1

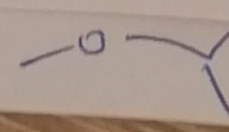
$$x - 0{,}001 = \frac{(0{,}001)^2}{0{,}0001} = 0{,}01$$

$$x = 0{,}01 + 0{,}001 = 0{,}011\ \frac{моль}{л}$$

Ответ: $0{,}011\ \frac{моль}{л}$.

2

↓ пр-ние.



метил-изопр-
пиновый эф...

№3.

$2A \rightleftarrows B$

С учетом соотношения компонентов, найдем их мольные доли.

$B : A = 1{,}86 : 1$; пусть $[B] = 1{,}86x$; $[A] = x$

$X_B = \frac{1{,}86x}{1{,}86x + x} = 0{,}65$ (65%) ; $X_A = \frac{x}{2{,}86x} = 0{,}35$ (35%)

Составим выражение для молярной массы:

$0{,}65 \cdot 2x + 0{,}35 \cdot x = 75{,}9$.

(x – молярная масса A; т.к происходит реакция димеризации, то $M(B) = 2x$ ⇒

$1{,}3x + 0{,}35x = 75{,}9$

$1{,}65x = 75{,}9$

$x = 46$ г/моль.

Перебирая возможные варианты приходим к тому, что A – NO_2 (с учетом возможной димеризации) ; диоксид азота

$B = N_2O_4$ (димер NO_2)

Рассчитаем константу равновесия (концентрационную, т.к необходимо найти скорости в $\frac{л}{моль \cdot с}$).

$K_c = \frac{[B]}{[A]^2}$;

$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$.

$PV = nRT$

$n = \frac{PV}{RT} = \frac{101{,}325 \cdot 1}{8{,}314 \cdot (30 + 273{,}15)} = 0{,}04$ моль ; с учетом мольных долей компонентов: ($V_{сис} = 1$ л).

$[A] = \frac{0{,}35 \cdot 0{,}04}{1л} = 0{,}014 \frac{моль}{л}$

$v_{пр} = K_{пр} \cdot [NO_2]^2$

$v_{обр} = K_{обр} \cdot [N_2O_4]$

$[B] = \frac{0{,}65 \cdot 0{,}04}{1л} = 0{,}026 \frac{моль}{л}$

$K = \frac{0{,}026}{(0{,}014)^2} = 132{,}65$.

$K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]_2} = \frac{v_{пр}}{[NO_2]^2} : \frac{v_{обр}}{[N_2O_4]} = K_{пр} : K_{обр} = 132{,}65$.

$K_{обр} = \frac{K_{пр}}{132{,}65} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{132{,}65} = 3{,}77 \cdot 10^{-5} \frac{л}{моль \cdot мин}$

3

↓ пр-ние.

№ 4

$pV = nRT$

$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101,325 \cdot 11,15}{8,314 \cdot (180 + 273,15)} \approx 0,3$ моль

т.к происходит реакция внутримол. дегидратации, то образуется алкен:

спирт $\longrightarrow H_2O$ + алкен, т.е

$\underset{1}{\underline{C_nH_{2n+1}OH}} \longrightarrow \underset{1}{\underline{C_nH_{2n}}} + H_2O$. Найдем среднюю молярную массу смеси спиртов:

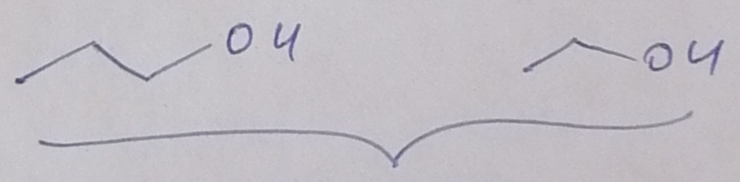
$M_{ср} = \frac{15,9}{0,3} = 53$ г/моль. С учетом того, что смесь состоит из насыщенных одноатомных спиртов можно прийти к следующему выводу

32 г/моль — 46 г/моль — 60 г/моль — 74 г/моль → M

CH_3OH не дегидратируется внутримол. — $EtOH$ — $PrOH$ i-$PrOH$ — $BuOH$ — ...

⇒ Смесь точно содержала этиловый спирт и могла содержать любой из спиртов с содержанием атомов C > 3

Примем, что второй спирт – пропиловый ($PrOH$)



Пусть $\chi(PrOH) = x$

$\chi(EtOH) = 1 - x$

$60x + 46(1-x) = 53$ (средняя мол. масса)

$60x + 46 - 46x = 53$

$46 + 14x = 53$

$14x = 53 - 46$

$14x = 7$

$x = 0,5$

$1 - x = 1 - 0,5 = 0,5 \Rightarrow$

смесь могла содержать равные хим. кол-ва $EtOH$ и $PrOH$

если $n = 1$, то $m(PrOH) = 60$ г

$n = 1$ то $m(EtOH) = 46$ г

$\omega(PrOH)$ в смеси $= \frac{60}{60+46} =$

0,566 (56,6%)

4

$K = \frac{[B]}{[A]^2}$; рассчитаем константу равновесия (концентрационную) и константу скорости в моль·с

$PV = nRT$

$n = \frac{PV}{RT} = \frac{101,325 \cdot 1}{8,314 \cdot (30+273,15)} = 0,04$ моль; с учетом

$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$

$(V_{сум} = 1 л)$.

Мольных долей компонентов:

$[A] = \frac{0,35 \cdot 0,04}{1л} = 0,014 \frac{моль}{л}$

$[B] = \frac{0,65 \cdot 0,04}{1л} = 0,026 \frac{моль}{л}$

$v_{пр} = k_{пр} \cdot [NO_2]^2$

$v_{обр} = k_{обр} \cdot [N_2O_4]$

$\omega(C_2H_5OH) = \frac{46}{60+46} = 43,4\%$

Ур-ние реакций дегидратации

1) $C_2H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} CH_2=CH_2 + H_2O$ (0,15 → 0,15)

2) $CH_3-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} CH_3-CH=CH_2 + H_2O$ (0,15 → 0,15)

т.к. алкенов в сумме 0,5 моль, а их мольное отношение = 1:1, то их хим. кол-во равно по 0,15 моль.

Реакции образующихся алкенов с $KMnO_4$ приводят к диолам:

3) $3CH_2=CH_2 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3CH_2(OH)-CH_2(OH) + 2KOH$ (0,15; 0,1)

4) $3CH_2=CH-CH_3 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3CH_3-CH(OH)-CH_2(OH) + 2KOH$ (0,5; 0,1)

$2C^{-2} \xrightarrow{-2e^-} 2C^{-1}$ $2e^-$ | 6 | 3

$Mn^{+7} \xrightarrow{+3e^-} Mn^{+4}$ $3e^-$ | | 2

$C^{-2} \rightarrow C^{-1}$ $-1e^-$

$C^{-1} \rightarrow C^0$ $-1e^-$ } $-2e^-$ | 2 | 6 | 3

$Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+4}$ $+3e^-$ | 3 | | 2

$\sum n$ $KMnO_4 = 0,1 + 0,1 = 0,2$ моль. с учетом $C = 0,4 \frac{моль}{л}$;

$C = \frac{n}{V}$ $V = \frac{n}{C} = \frac{0,2}{0,4} = 0,5л$.

Ответ: 0,5 л.

Ур-ние реакций:

$3C_2H_4 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3CH_2(OH)-CH_2(OH) + 2KOH$

$3CH_2=CH-CH_3 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3CH_3-CH(OH)-CH_2(OH) + 2KOH$

Р-ции дегидратации

$C_2H_5OH \xrightarrow[H^+]{t} C_2H_4 + H_2O$

$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+]{t} CH_3CH=CH_2 + H_2O$

$\omega(PrOH) = 56,6\%$

$\omega(EtOH) = 43,4\%$

$V(KMnO_4) = 0,5л$.

5

4 5

$\omega(P_2O_4) = 56,6\%$

$\omega(E_2O_4) = 43,4\%$

$C_2H_4 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH=CH_2 + H_2O$

$+ 4H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3CH_3CH(OH)CH_2OH + 2KOH$

V(KMnO₄)

6 ЕЕ С.

№5.

п.1

Напишем уравнение реакций:

1) $1CuS + 10HNO_3 \rightarrow 1Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + H_2SO_4 + 8NO_2$.

$S^{-2} \xrightarrow{-8e^-} S^{+6}$ 8e⁻ | 8 | 1

$N^{+5} \xrightarrow{+1e^-} N^{+4}$ 1 | 8

2) $1CuS + 4H_2SO_4 \rightarrow 1CuSO_4 + 4SO_2 + 4H_2O$.

$S^{-2} \xrightarrow{-8e^-} S^{+6}$ 8 | 8 | 1

$S^{+6} + 2e^- \rightarrow S^{+4}$ 2 | 4

Расчитаем массы обоих стаканов после реакции

$m(HNO_3) = 120 \cdot 0,63 = 75,6$ г. $n(HNO_3) = 1,2$ моль.

$m(H_2SO_4) = 142,7 \cdot 0,98 = 139,846$ $n(H_2SO_4) = \frac{139,846}{98 \text{ г/моль}} = 1,427$ моль.

$n(CuS) = \frac{9,6}{64+32} = 0,1$ моль ⇒ CuS и в первом и во втором случае р-ся полностью (т.к находится в недостатке ⇒ расчет 8 ведем вести по нему):

$0,1\ CuS + 10HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + H_2SO_4 + 8NO_2$

Изменение масс в 1 стакане происходит за счет выделения NO_2

$m(NO_2) = 0,8 \cdot (14+32) = 36,8$ г.

m(стакана) $= 9,6 + 120 - 36,8 = 92,8$ г n(ост.) ~~H_2SO_4~~ $HNO_3 = 1,2 - 1 = 0,2$ моль HNO_3 и 0,1 моль H_2SO_4.

Расчитаем массу 2-ого стакана после реакции:

$CuS + 4H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 4SO_2 + 4H_2O$

$n(SO_2) = 0,1 \cdot 4 = 0,4$ моль $m(SO_2) = 0,4 \cdot 64 = 25,6$ г.

m(ст.) $= 9,6 + 142,7 - 25,6 = 152,3$ г.

$\Delta m_{21} = 152,3 - 92,8 = 59,5$ г (разница масс)

п.2. При добавлении $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в стакан 1 протекают реакции сначала:

3) $Na_2CO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$

4) $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$

$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$

потом, после расходования к-т протекает реакция с $Cu(NO_3)_2$:

5) $2Cu(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow (CuOH)_2CO_3 + CO_2 + 4NaNO_3$.

$2MnO_2 + 3CH_2=CH_2 + 2KOH \rightarrow 2MnO_2 + 3CH_2(OH)-CH_2(OH) + 2KOH$

$+ 2KMnO_4 + KH_2O \rightarrow$

$C_2H_4 + H_2O$

$C_2H_5OH \xrightarrow[H^+]{t} CH_3CH=CH_2 + H_2O$

$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+]{t} CH_3CH=CH_2 + H_2O$

$\omega(PrOH) = 56,6\%$

$\omega(EtOH) = 43,4\%$

$V(KMnO_4) = 0,5л.$

(Т.к. $(CuOH)_2CO_3$ будучи основной солью существовать в пр-вах кислот не может.)

1) $\sum n H^+ = 0,2 + 0,1\cdot 2 = 0,4$ моль H^+.

При помощи таких H^+: $\overset{0,2}{Na_2CO_3} + 2H^+ \rightarrow H_2O + \overset{0,2}{CO_2} + 2Na^+$ расходуется 0,2 моль $Na_2CO_3\cdot 10H_2O$.

При этом увеличение массы стакана происходит на: $0,2\cdot(23\cdot 2+12+48+18\cdot 10) - 0,2\cdot 44 = 48,4$ г.

Необходимо добиться увеличения массы стакана еще на: $59,5 - 48,4 = 11,1$ г. (для уравновешивания весов необходимо $m_1 = m$)

Происходит реакция:

$2Cu(NO_3)_2 + 2\overset{x}{Na_2CO_3} + H_2O \rightarrow (CuOH)_2CO_3 + \overset{0,5x}{CO_2} + 4NaNO_3$

Пусть необходимо добавить x моль $Na_2CO_3\cdot 10H_2O$ или $286x$ г.; при этом выделится газа: $22x$ г. $(0,5x\cdot 44)$

$\Delta m = 286x - 22x = 264x = 11,1$

$x = \frac{11,1}{264} = 0,0242$ моль; с учетом реакции с к-той:

$\sum n\, Na_2CO_3\cdot 10H_2O = 0,2 + 0,0242 = 0,2242$ моль

$m(Na_2CO_3\cdot 10H_2O) = 0,0242\cdot 286 = 12$ г.

Ответ: 12 г. $Na_2CO_3\cdot 10H_2O$ необходимо добавить в стакан с р-ром, полученным после доб-ия HNO_3: $\Delta m = 59,5$ г.

№6.

Т.к. плотность по кислороду полученной газовой смеси $= 0,875$, то ее $M = 0,875\cdot 32 = 28$ г/моль.

Т.е в ней таки входит газы молярных масс которых либо равно по 28 г/моль; либо 1 из газов имеет меньшую молярную массу чем 28 г/моль, а другой большую.

С учетом того, что газовая смесь реагирует с H_2 (при давлении и в пр-вии катализатора с об-ием к выводу, что один из газов - алкен, 2-ой - CO, а т-ре 2), реагирующий с $Cu(OH)_2$; то можно прийти к пр-т. 2-альдегид.

$M(CO) = 28$ г/моль $\Rightarrow M(\text{алкена}) = 28$ г/моль $\Rightarrow$

$M(CH) = 28$ г/моль

этен C_2H_4

Лист

4

5

$\omega(PrOH) = 56,6\%$

$\omega(EtOH) = 43,4\%$

$V(KMnO_4) = 0,5л.$

А исходные в-ва должны образовывать CO и C_2H_4 при нагревании с H_2SO_4 (конц) ⇒ одно из в-в (ж-ка) – муравьиная к-та, а другое – этанол.

1) $C_2H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} C_2H_4 + H_2O$

2) $HCOOH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} CO + H_2O$

об-ие Д:

3) $CO + C_2H_4 + H_2 \xrightarrow[t, p]{кат} CH_3CH_2CHO$ т-ра при н.у. р-ция гидроформилирования.

Пропиновый альдегид (Д) взаимодействует со спиртом (EtOH) с об-нием ацеталя (изобутон):

4) $CH_3CH_2C(=O)H \xrightarrow{H^+} CH_3-CH_2-C(OH)H \xrightarrow{EtOH} CH_3-CH_2-C(OEt)_2H \xrightarrow{H^+}$

$CH_3CH_2-C(OH_2)H-OEt \xrightarrow[-H_2O]{EtOH} CH_3CH_2-CH(OEt)-OEt \xrightarrow{-H^+} CH_3CH_2-CH(OEt)_2$ ацеталь

$= CH_3CH_2-CH(OC_2H_5)_2$.

5) $CH_3\overset{0,15}{CH_2CHO} + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} \overset{0,15}{Cu_2O} + 2H_2O + CH_3CH_2COOH$

$n(Cu_2O) = \frac{21,6}{64\cdot2+16} = 0,15$ моль

$n(CH_3CH_2CHO) = 0,15$ моль; $m = (12+3+12+2+12+1+16)\cdot0,15 = 8,7г$

Ответ: 8,7г. пропаналь

8