



**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

ОЛИМПИАДНАЯ РАБОТА

Наименование олимпиады школьников: **«Ломоносов»**

Профиль олимпиады: **Химия**

ФИО участника олимпиады: **Жиров Александр Владимирович**

Класс: **11**

Технический балл: **100**

Дата проведения: **27 февраля 2022 года**

9050055

1 – 8

2 – 16

3 – 16

4 – 20

5 – 20

6 – 20

100

Беклемишев М.К.

Истовик Вариант 1

№1

Согласно условию задачи можно составить общую формулу веществ в пробирке: $C_xH_yO_z$. Теперь, вспомнив, что в атоме C содержится 6e и 6 нейтронов, в атоме O — 8e и 8 нейтронов, а в атоме H — 1e и 0 нейтронов, мы можем составить систему уравнений:

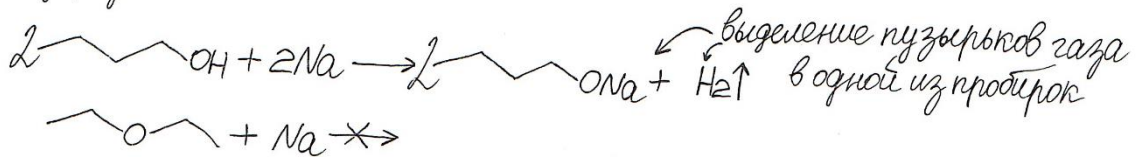
$$\begin{cases} 6x + y + 8z = 42 \\ 6x + 8z = 32 \end{cases}, \text{ тогда } y = 10, \Rightarrow 3x + 4z = 16 \text{ и с учетом целочисленности индексов имеем единственное решение: } x = 4; y = 10; z = 1$$

Брутто-формула соединения: $C_4H_{10}O$, что может соответствовать двум классам органических веществ: спирту и простому эфиру. Например, в первой пробирке содержится n-бутановый спирт:



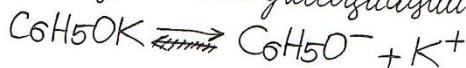
А во второй — диэтиловый эфир: CCOCC

Спирты, в отличие от простых эфиров, являются слабыми кислотами, способными реагировать с активными металлами с выделением водорода:



№2

Запишем уравнение диссоциации фенолята калия:



Гидролиз фенолят-иона: $C_6H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5OH + OH^-$ ($K_{гидр}$)

Диссоциация фенола: $C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H^+$ ($K_{дис}$)

Запишем выражение для $K_{гидр}$: $K_{гидр} = \frac{[C_6H_5OH][OH^-]}{[C_6H_5O^-]} = \frac{K_w}{K_{дис}}$, где

$$K_{дис} = \frac{[C_6H_5O^-][H^+]}{[C_6H_5OH]}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ — константа произведения воды}$$

По условию $pH = 11$, $\Rightarrow [H^+] = 10^{-11} \text{ M}$, $\Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ M}$

Пусть $C(C_6H_5OK) = x \text{ M}$, тогда $[C_6H_5O^-] = x - [OH^-]$, а $[C_6H_5OH] = [OH^-]$

Составим ур-е: $\frac{10^{-14}}{10^{-10}} = \frac{(10^{-3})^2}{x \cdot 10^{-3}}$, откуда $x = 0,011 \text{ M} = c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OK})$.

$\bar{N} = 3$

$2\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$, т.к. это реакция димеризации, то $M(\text{B}) = 2M(\text{A})$
 Определим молярные доли компонентов в состоянии равновесия:
 $\chi(\text{A}) = \frac{1}{1+1,86} = 0,3497$, а $\chi(\text{B}) = \frac{1,86}{1+1,86} = 0,6503$.

Тогда, $M_{\text{смеси}} = \chi(\text{A}) \cdot M(\text{A}) + \chi(\text{B}) \cdot M(\text{B}) \Rightarrow 75,9 = 0,3497 \cdot M(\text{A}) + 2 \cdot 0,6503 \cdot M(\text{A})$
 Откуда находим, что $M(\text{A}) = 46 \text{ г/моль}$, \Rightarrow вещество А — NO_2 ,
 а вещество В — N_2O_4 .

Используя ур-е Менделеева-Клапейрона, определим количество вещества:

$$V_{\text{смеси}} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101,325 \cdot 1}{8,314 \cdot 303} = 0,0402 \text{ моль}, \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \nu(\text{A}) = 0,3497 \cdot 0,0402 = 0,01406 \text{ моль}, \text{ а } \nu(\text{B}) = 0,02614 \text{ моль}$$

Вспомним, что $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$, где k_1 — скорость прямой реакции,
 а k_{-1} — скорость обратной.

$$\text{Т.к. } K = \frac{P(\text{N}_2\text{O}_4)}{P(\text{NO}_2)^2} = \frac{\nu(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot R \cdot T \cdot V^2}{V \cdot \nu(\text{NO}_2)^2 \cdot R^2 \cdot T^2} = \frac{\nu(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot V}{\nu(\text{NO}_2)^2 \cdot R \cdot T} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_{-1} = \frac{k_1 \cdot \nu(\text{NO}_2)^2 \cdot R \cdot T}{\nu(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot V} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01406^2 \cdot 8,314 \cdot 303}{1 \cdot 0,02614} =$$

$$\text{С другой стороны } K_p = K_c \cdot P_0^{-1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \cdot P_0^{-1} = \frac{0,02614 \cdot P_0}{1 \cdot 0,01406^2 \cdot P_0} = 132,327$$

(нужно учитывать что константа равновесия обычно давление подставляется в барах или атмосферах, но не в паскалях!) \leftarrow константа скорости реакции разложения В.

$$\text{Аналогично образом, } k_{-1} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{132,327} = 3,78 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{мин} \cdot \text{атм}} = 3,73 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{бар} \cdot \text{атм}}$$

$\bar{N} = 4$

При дегидратации внутримолекулярной одноатомных спиртов получаются алкены в количестве, равном количеству исходного спирта.

$$\text{Тогда, } V_{\text{алкенов}} = \frac{11,15 \cdot 101,325}{8,314 \cdot 453} = 0,3 \text{ моль} = V_{\text{спиртов}}, \Rightarrow$$

$$\Rightarrow M_{\text{смеси}} = \frac{15,9}{0,3} = 53 \text{ г/моль.}$$

Чистовик

Теперь запишем молярные массы насыщенных одноосновных спиртов, начиная с этанола (т.к. метанол не может дать алкена):

$$\begin{matrix} M(C_2H_5OH) = 46 \text{ г/моль} \\ M(C_3H_7OH) = 60 \text{ г/моль} \\ M(C_4H_9OH) = 74 \text{ г/моль} \end{matrix} \left. \begin{array}{l} \text{Т.к. Масса лежит между этими числами, то} \\ \text{двумя спиртами являемся: этиловый и} \\ \text{н-пропиловый.} \end{array} \right\}$$

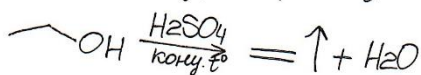
Определим $\gamma(C_2H_5OH)$ и $\gamma(C_3H_7OH)$: $53 = 46 \cdot \gamma(C_2H_5OH) + 60 \cdot (1 - \gamma(C_2H_5OH))$

Откуда, $\gamma(C_2H_5OH) = 0,5 = \gamma(C_3H_7OH)$

Тогда, $w(C_2H_5OH) = \frac{46 \cdot 0,5}{15,9} = \frac{46 \cdot 0,5 \cdot 0,3}{15,9} \cdot 100\% = 43,4\%$

$w(C_3H_7OH) = 56,6\%$

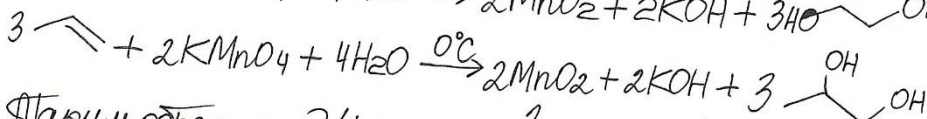
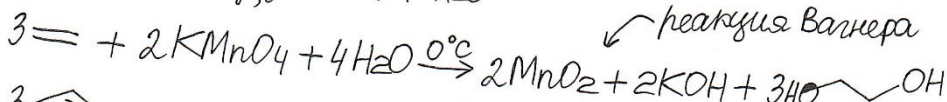
Запишем ур-я реакций:



$$\begin{aligned} \nu(C_2H_5OH) &= \nu(C_3H_7OH) = \nu(C_2H_4) = \\ &= \nu(C_3H_6) = \frac{0,3}{2} = 0,15 \text{ моль} \end{aligned}$$



реакция Вильера



Аналогично образом, $\nu(KMnO_4) = \frac{2}{3} \nu(C_2H_4) + \frac{2}{3} \nu(C_3H_6) = \frac{2}{3} \cdot 0,15 + \frac{2}{3} \cdot 0,15 = 0,2 \text{ моль}$

$V(KMnO_4) = \frac{\nu}{c} = \frac{0,2}{0,4} = 0,5 \text{ л} = 500 \text{ мл.}$

№ 6

Решение задачи начнём с определения $M_{\text{смеси}} = 32 \cdot 0,875 = 28 \text{ г/моль}$, \Rightarrow предположим самый простой вариант, что газы В и Г имеют молярную массу по 28 г/моль, соответственно такими газами могут быть CO , N_2 , C_2H_4 . Кроме того, в тексте задачи явно сказано, что оксидность А или Б является кислотой, дающей газ при реакции с $H_2SO_4(\text{конц.})$, тогда очень логичной выследит предположение, что вещество А: $HOOC-CH_3$ (уксусная кислота), а

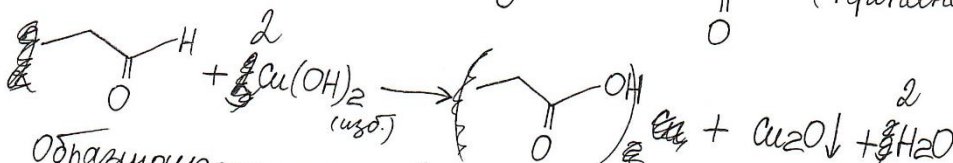
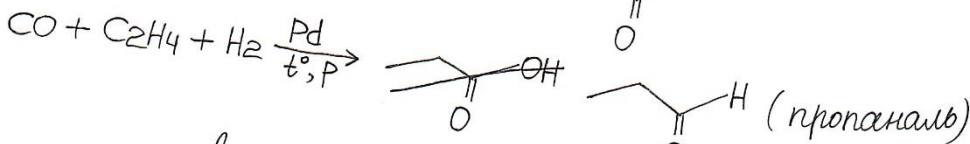
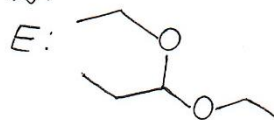
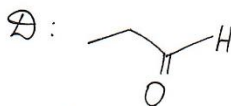
Б тогда: CH_3CH_2OH (этиловый спирт)

Чистовик

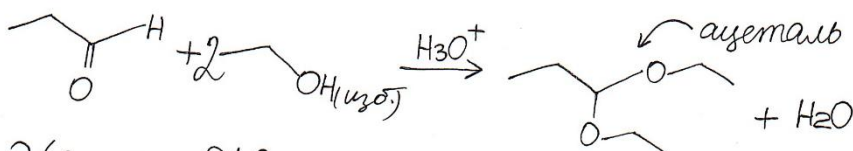
Уравнения протекающих реакции:



Зашифрованные вещества:
 В: CO; Г: C₂H₄; Д:



Образуемая пропановая кислота может взаимодействовать с избытком гидроксида меди (II) — реакция нейтрализации.

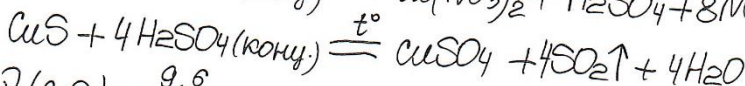
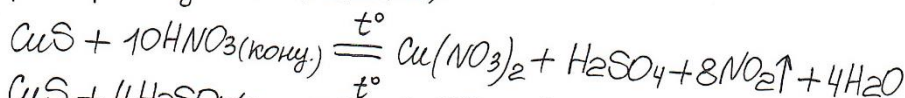


$$n(\text{Cu}_2\text{O}) = \frac{21,6}{64 \cdot 2 + 16} = 0,15 \text{ моль}, \Rightarrow n(\text{Д}) = 2 \cdot 0,15 = 0,3 \text{ моль}$$

$$m(\text{Д}) = 0,3 \cdot (12 \cdot 3 + 16 + 6) = 17,4 + 8,7 = 26,1$$

$$\bar{D} = 5$$

Ур-я реакций в стаканах:



$$n(\text{CuS}) = \frac{9,6}{64 + 32} = 0,1 \text{ моль}; \quad n(\text{HNO}_3) = \frac{0,83 \cdot 120}{63} = 1,2 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,98 \cdot 142,7}{98} = 1,427 \text{ моль}$$

По уравнениям реакций и соотношениям понимаем, что расчёт ведём по CuS в обеих реакциях:

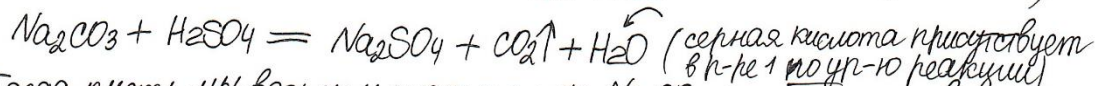
$$n(\text{NO}_2) = 8 \cdot 0,1 = 0,8 \text{ моль}; \quad n_{\text{ост.}}(\text{HNO}_3) = 0,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{SO}_2) = 0,1 \cdot 4 = 0,4 \text{ моль}; \quad n_{\text{ост.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,027 \text{ моль}$$

Чистовик

$$\left. \begin{aligned} m_{p-ра1} &= 9,6 + 120 - 0,8 \cdot 46 = 92,8 \text{ г} \\ m_{p-ра2} &= 9,6 + 142,7 - 0,4 \cdot 64 = 126,7 \text{ г} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta m = 33,9 \text{ г (с учётом равных масс солих стаканов)}$$

Очевидно, что карбонат натрия нужно добавить в первый стакан, тогда будут протекать ур-я (кристаллизационную воду в ур-ях можно не учитывать):



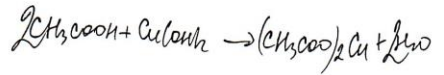
Тогда пусть мы возьмем недостаток Na_2CO_3 , чтобы расчет вести по нему, в противном случае избыточная соль будет прибыль массы будет слишком большой.

$$\text{Пусть } n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = x \text{ моль, тогда } \Delta m = 286x - 44x = 33,9$$

$$\text{Откуда } x = 0,1712 \text{ моль - суммарное кол-во карбоната натрия}$$

$$\begin{aligned} \text{Таким образом, } m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= 0,1712 \cdot 286 = 48,96 \text{ г} \\ &= 0,14 \cdot 286 = 40,04 \text{ г} \end{aligned}$$

Черновик



$$\frac{\chi(\text{B}) \cdot p_0}{\chi(\text{A}) \cdot p_0^2} = \frac{[\text{C}]}{[\text{C}]^2} \cdot p^1 = \dots$$



$$K_r = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{OH}^-]}{[\text{H}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]} \cdot \frac{K_w}{K_a}$$



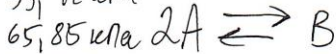
$$K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14} \cdot K}{10^{-10}} \quad \text{pH} = 11, \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-11} = 10^{-3} \text{ M}$$

$$C = 0,01 \text{ M}$$

без приближения

1 атм = 101,325 кПа
1 бар = 100 кПа
k = 134,08 бар² / 10⁻³ = 10⁻⁴
= 3,73 · 10⁵ бар² / моль²



Было $M_{\text{ср}} = 75,9$ $\gamma_{\text{моль}} = 2M(\text{A}) + 2,86 \cdot M(\text{A})$
 тогда $\gamma(\text{A}) = 1$ моль, $\gamma(\text{B}) = 1,86$ моль

Проп $M(\text{A}) = 11,3$ $\gamma_{\text{моль}}$
 стало $K_p = \frac{0,0216 \cdot 0,0216}{0,014095^2} = 13,327$

$$75,9 = \frac{1}{2,86} \cdot M(\text{A}) + \frac{1,86}{2,86} \cdot M(\text{A}) \quad M(\text{A}) = 46 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{A} - \text{NO}_2; \text{B} - \text{N}_2\text{O}_4$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$



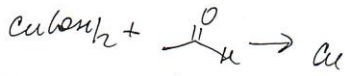
$$k_{-1} = \frac{1,86^2}{12} = 5 \cdot 10^{-3} \quad \text{с/моль}$$

$$k_{-1} = 3,78 \cdot 10^5 \frac{1,1,86}{\text{моль} \cdot \text{мин}} = 2,69 \cdot 10^{-3} \frac{\text{д}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$$

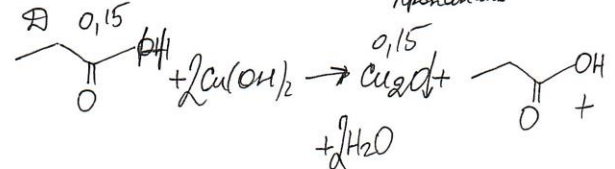
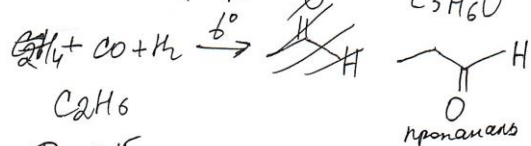
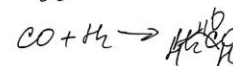
Ванесу = 0,04022 моль

Менесу = 28 $\gamma_{\text{моль}}$ - смесь B и Г

CO и N₂, C₂H₄, m(A) = 8,7 г

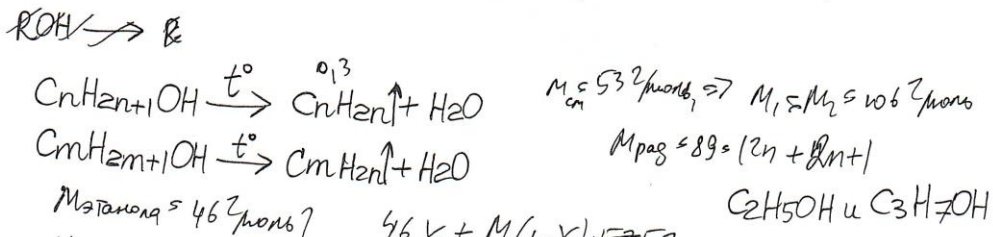
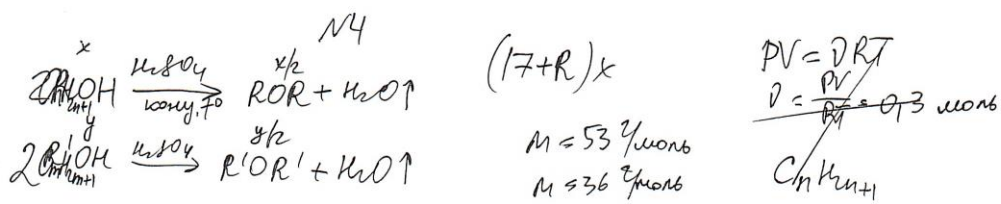
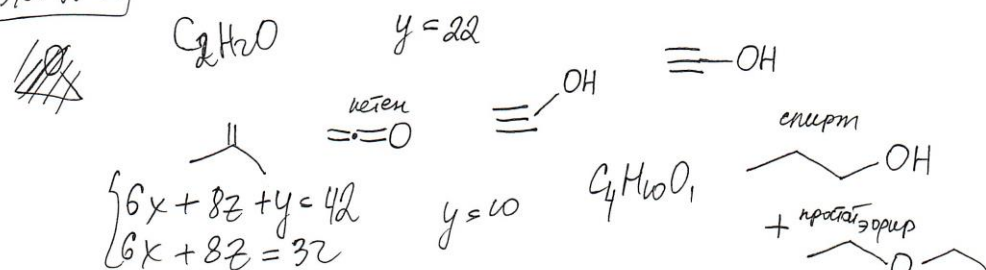


R - альдегид/формальдегид

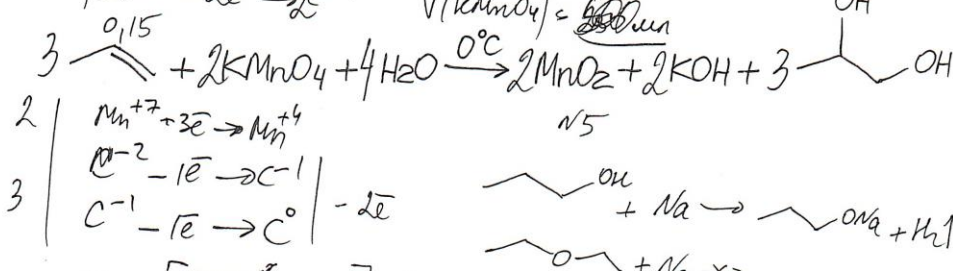
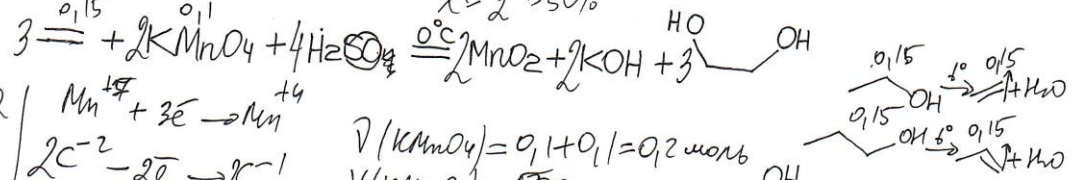


Зерновик

$N(e) = 42e$
 $N(n) = 32n$
 $3x + 4z = 16$
 $C_xH_yO_z$
 $12x + y + 16z = 42$
 $6x + 8z = 32$



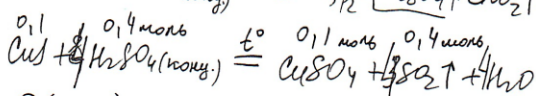
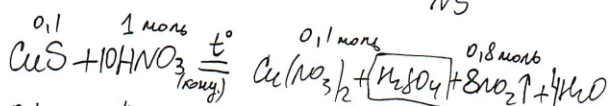
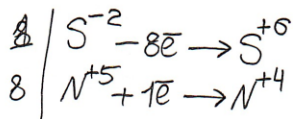
$46x + M(1-x) = 53$
 $46x + 60(1-x) = 53$
 $x = \frac{1}{2} = 50\%$
 реакция Вильмера



$K = \left[\frac{\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}}{\text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}} \cdot \text{бар}^{-1} \right] = \left[\frac{\text{л} \cdot \text{бар}}{\text{моль}} \right]$
 $K_A = \frac{1}{\text{моль} \cdot \text{моль}} \Rightarrow k_{-1} = \frac{K \cdot \text{моль}}{\text{моль} \cdot \text{моль} \cdot \text{л} \cdot \text{бар}} = (\text{моль} \cdot \text{бар})^{-1}$

решение

NS



$$V(\text{CuS}) = 0,1 \text{ моль}$$

$$V(\text{HNO}_3) = 1,2 \text{ моль}$$

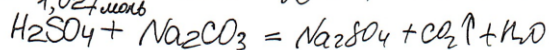
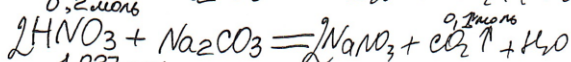
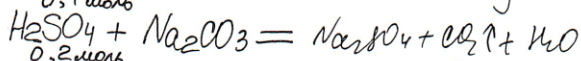
$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,427 \text{ моль}$$

$$92,8 + 120 - 2 \cdot 44 = 33,9$$

$$92,8 + 120 - 2 \cdot 44 = 33,9$$

$$m_1 = 9,6 + 120 - 0,8 \cdot 46 = 92,82$$

$$m_2 = 9,6 + 142,7 - 0,4 \cdot 64 = 126,72 \quad \left. \vphantom{m_2} \right\} \Delta m = 33,9$$



$$V(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,0856 \text{ моль} \cdot 2 =$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1712 \cdot 286 = 48,962$$

