МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ОЛИМПИАДНАЯ РАБОТА

Наименование олимпиады школьников: **«Ломоносов»**

Профиль олимпиады: **Химия**

ФИО участника олимпиады: **Шаврин Иван Олегович**

Класс: **11**

Технический балл: **84**

Дата проведения: **27 февраля 2022 года**

Проверил: Музалевский В.М.

Шифр	1	2	3	4	5	6	Сумма
9454492	8	16	10	20	18	12	84

1

2

3 Неверный расчет константы

4

5 Ошибка в массе, сульфат вместо гидросуоьфата

6 Неверны Д, Е и масса.

Чистовик 1

№3

$$\begin{cases} \chi_A + \chi_B = 1 \\ \frac{\chi_B}{\chi_A} = 1{,}86 \end{cases} \Rightarrow \chi_A + 1{,}86\chi_A = 1 \Rightarrow \chi_A = \frac{1}{2{,}86}$$

$$75{,}9 = M(A)\cdot\left(\frac{1}{2{,}86}\right) + M(B)\left(1 - \frac{1}{2{,}86}\right)$$

т.к. B - димер $\Rightarrow$ $\Rightarrow M(B) = 2M(A)$

$$75{,}9 = M(A)\left(\frac{1}{2{,}86} + 2\left(1 - \frac{1}{2{,}86}\right)\right)$$

$$75{,}9 = 1{,}65\,M(A) \Rightarrow M(A) = 46$$

; что соотв. NO_2 и вполне соотв. его сво-ам, т.к. при комн. t° NO_2 в может димеризоваться

$A - NO_2$, $B - N_2O_4$

$2A \rightleftarrows B$

$$K = \frac{p_B}{p_A^2} = \frac{\chi(B)}{\chi^2(A)} \cdot p_{общ}^{-1} = \frac{1{,}86}{1^2} \cdot 1^{-1} = 1{,}86 = \frac{K_{прямой}}{K_{обр.}} \Rightarrow K_{обр} = \frac{5\cdot 10^{-3}}{1{,}86} =$$

K выражается через давл, т.к. р-ие газофазная; 1 атм ≈ 1 бар

$= 2{,}7\cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ $(2{,}688\cdot 10^{-3})$, т.к. это р-ие первого порядка, скорее всего

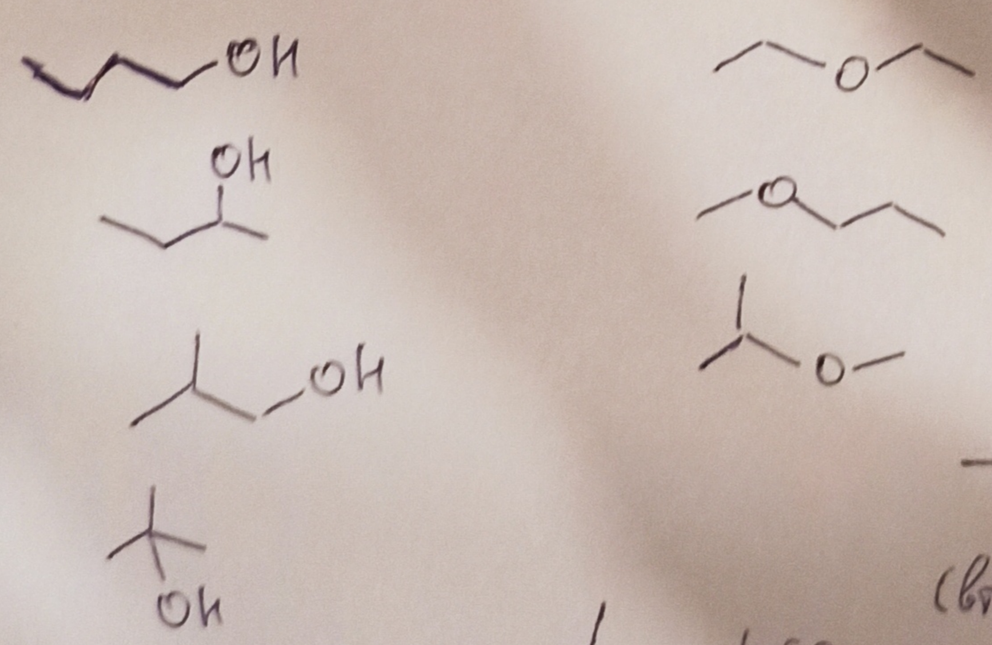
№1

$C_xH_zO_y$

$$\begin{cases} 6x + z + 8y = 42 \\ 6x + 8y = 32 \end{cases} \Rightarrow z = 10$$

в молекуле 10 H $\Rightarrow$ минимальное кол-во атомов углерода равно 4 ($2n + 2 = 10 \Rightarrow n = 4$)

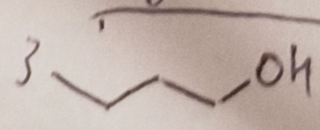
Тогда единственное знач. $y = \frac{32 - 6\cdot 4}{8} = 1$ (если возьмем $x > 4$, то в молекуле не будет O). Брутто-формула $C_4H_{10}O$. Классы соединений - спирты и простые эфиры.



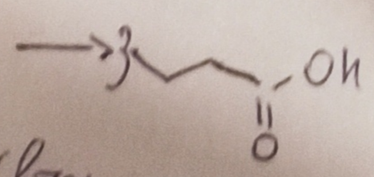
Пр. эфиры не подверг. действ. о-ей:

А спирты подвергаются:

Изм. окраски с рыжей на зел.:

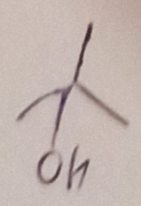


$+ 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \longrightarrow$

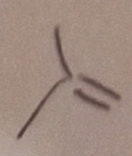


$+ 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O$

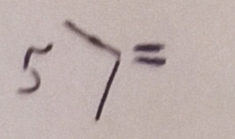
(вторичный спирт будет о-ся до кетона).



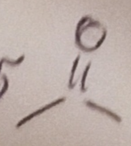
$\xrightarrow{H_2SO_4, t^\circ}$



$+ H_2O$ (если спирт третичный)



$+ 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \longrightarrow$



$+ 5CO_2\uparrow + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 17H_2O$ (обесцв. р-ра)

Чистовик 2

№4

$C_nH_{2n+2}O \xrightarrow[t^\circ>180^\circ C]{H_2SO_4} C_nH_{2n} + H_2O$

$C_mH_{2m+2}O \xrightarrow[t^\circ>180^\circ C]{H_2SO_4} C_mH_{2m} + H_2O$

$\nu_{смеси} = \frac{pV}{RT} = \frac{101,325 \cdot 11,15}{381 \cdot 8,314} = 0,3$ моль

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

$M_1 < 53 < M_2$

32 CH_3OH C_3H_7OH 60

46 C_2H_5OH C_4H_9OH 74

Однако, метанол не может давать продукт внутри молекулярной дегидратации => обязательный компонент – этанол. Если n(C) > 5 => продукт не газ !!!

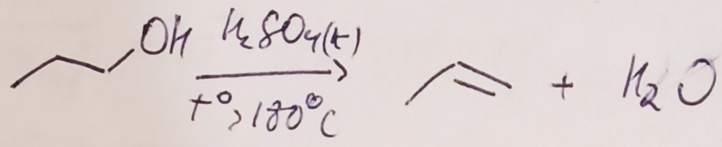
I $\overset{x}{C_2H_5OH}$ и $\overset{y}{C_3H_7OH}$

$\begin{cases} x+y=0,3 \\ 46x+60y=15,9 \end{cases}$ $\begin{cases} x=0,15 \\ y=0,15 \end{cases}$

$\omega(C_2H_5OH) = \frac{46 \cdot 0,15}{15,9} = 43,4\%$

$\omega(C_3H_7OH) = \frac{60 \cdot 0,15}{15,9} = 56,6\%$

$C_2H_5OH \xrightarrow[t^\circ>180^\circ C]{H_2SO_4(к)} C_2H_4 + H_2O$



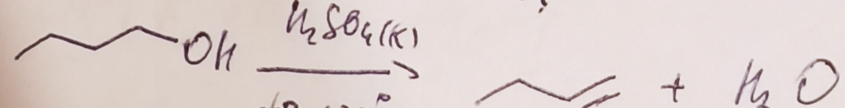
II $\overset{x}{C_2H_5OH}$ и $\overset{y}{C_4H_9OH}$

$\begin{cases} x+y=0,3 \\ 46x+74y=15,9 \end{cases}$ $\begin{cases} x=0,225 \\ y=0,075 \end{cases}$

$\omega(C_2H_5OH) = \frac{46 \cdot 0,225}{15,9} = 65,1\%$

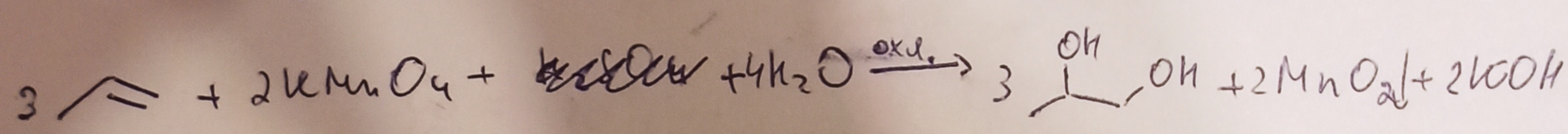
$\omega(C_4H_9OH) = \frac{74 \cdot 0,075}{15,9} = 34,9\%$

$C_2H_5OH \xrightarrow[t^\circ>180^\circ C]{H_2SO_4(к)} C_2H_4 + H_2O$



Р-ия с перманганатом:

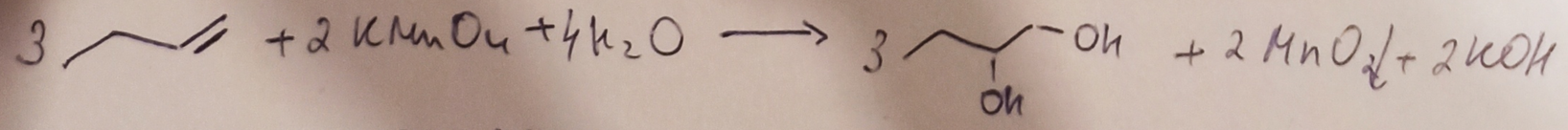
I



$3H_2C{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3\,HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$

$\nu(KMnO_4) = \frac{2}{3}(0,15 \cdot 2) = \frac{2}{3} \cdot 0,3 = 0,2$ моль => $V(KMnO_4) = \frac{\nu}{c} = \frac{0,2}{0,4} = 0,5$ л

II



$3H_2C{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3\,HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$

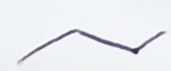
$\nu(KMnO_4) = \frac{2}{3} \cdot (0,225 + 0,075) = 0,2$ моль => $V_{KMnO_4} = 0,5$ л

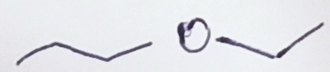
Чистовик 3

№6

$M_{смеси} = 0{,}875 \cdot 32 = 28$ г/моль. Логично предположить, что газы были в соотн. 1:1. Тогда варианты — CO, C_2H_4, B_2H_6 (+ −), N_2. Т.к. кто-то из А и Б явл. к-той, то газ — „кислотный" оксид. Единственный вариант — CO. При таких усл. реаг. с CO будет только C_2H_4. Тогда: А и Б — C_2H_5OH и $HCOOH$

В и Г — C_2H_4 и CO

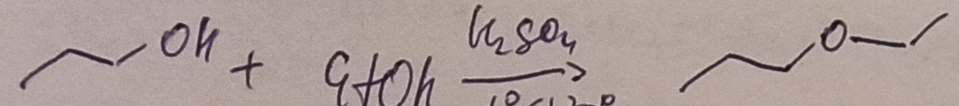
D — 

E — 

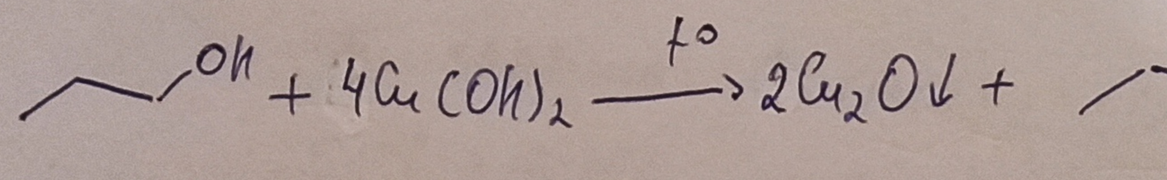
$C_2H_5OH \xrightarrow[t^\circ > 180^\circ C]{H_2SO_{4(к)}} C_2H_4\uparrow + H_2O$

$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_{4(к)}} CO\uparrow + H_2O$

$CO + C_2H_4 + 2H_2 \xrightarrow[p]{cat} C_3H_7OH$



(„побочные" процессы:
$2EtOH \xrightarrow{H_2SO_4} Et_2O + H_2O$
$2nPrOH \longrightarrow nPr_2O + H_2O$)



$m(D) = \frac{1}{2} \cdot 60 \cdot 0{,}153 = 4{,}52$

№5

$\nu(CuS) = \frac{9{,}6}{96} = 0{,}1$ моль; $\nu(HNO_3) = \frac{120 \cdot 0{,}63}{63} = 1{,}2$ моль (изб.); $\nu(H_2SO_4) = \frac{142{,}7 \cdot 0{,}98}{98} = 1{,}427$ моль (изб.)

$CuS + 10HNO_3 \xrightarrow{t^\circ} Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$

$CuS + 4H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} CuSO_4 + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$

$m_1 = 120 + 9{,}6 - 8 \cdot 0{,}1 \cdot 46 = 92{,}8$ г

$m_2 = 142{,}7 + 9{,}6 - 4 \cdot 64 \cdot 0{,}1 = 126{,}7$ г

$\Delta m = m_2 - m_1 = 126{,}7 - 92{,}8 = 33{,}9$ г

Нужно добавлять $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в остаток с HNO_3. $\nu(HNO_3) = 1{,}2 - 10 \cdot 0{,}1 = 0{,}2$ моль

$\nu(H_2SO_4) = 0{,}1$ моль $\Rightarrow \nu(H^+)_{общ} = 0{,}2 + 0{,}1 \cdot 0{,}2 = 0{,}4$ моль

$Na_2CO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow 2NaNO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$ ($CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O$)

$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$

Возьмем x моль $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. $m = 286x$. С кислотой прореаг. $\frac{0{,}4}{2} = 0{,}2$ моль $\Rightarrow$

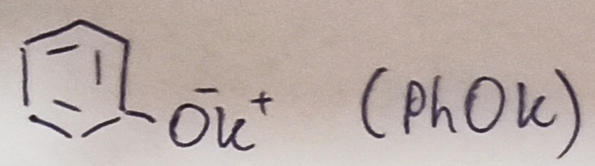
$\Rightarrow \nu(CO_2) = 0{,}2$ моль $\Rightarrow \Delta m = 8{,}8$. $33{,}9 = 286x - 8{,}8$

$x = 0{,}1493$ моль

$m(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = 0{,}1493 \cdot 286 = 42{,}7$ г

Чистовик 4

№2

Фенолят калия –  (PhOK)

В р-ре: $PhOK \rightarrow PhO^- + K^+$ (считаем, что необратимо)

$PhO^- + H_2O \rightleftarrows PhOH + OH^-$ $\quad K_г = \frac{[PhOH][OH^-]}{[PhO^-]} = ?$

$PhOH \rightleftarrows H^+ + PhO^-$ $\quad K_a = \frac{[PhO^-][H^+]}{[PhOH]} = 10^{-10}$

$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 10^{-14}$

Заметим, что $K_г = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4}$. $\quad pOH = 14 - pH = 14 - 11 = 3$

$[OH^-] = 10^{-3}$

$\frac{[PhOH] \cdot 10^{-3}}{[PhO^-]} = 10^{-4} \Rightarrow \frac{[PhOH]}{[PhO^-]} = 10^{-1} \Rightarrow [PhOH] = 0{,}1[PhO^-]$

Из принципа электронейтральности: $[OH^-] + [PhO^-] = [K^+] + [H^+]$

$[K^+] = C_0(PhOK)$

Из мат. баланса $C_0(PhOK) = [PhOH] + [PhO^-]$

$[OH^-] + \cancel{[PhO^-]} = [H^+] + [PhOH] + \cancel{[PhO^-]}$

$[PhOH] = [OH^-] - [H^+] = 10^{-3} - 10^{-11} \approx 10^{-3}$ (M)

$[PhO^-] = \frac{[PhOH]}{0{,}1} = \frac{10^{-3}}{0{,}1} = 10^{-2}$ (M)

$C_0(PhOK) = 10^{-2} + 10^{-3} = \underline{0{,}011\ M}$

~~Чистовик~~ **Черновик 1**

N_2H_6 N_2

C_3H_8 D-ks ????

CO

NH_3

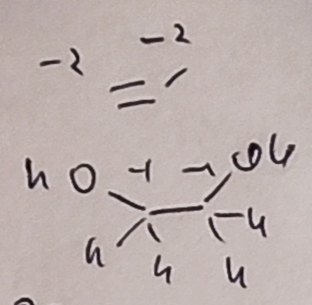
№3

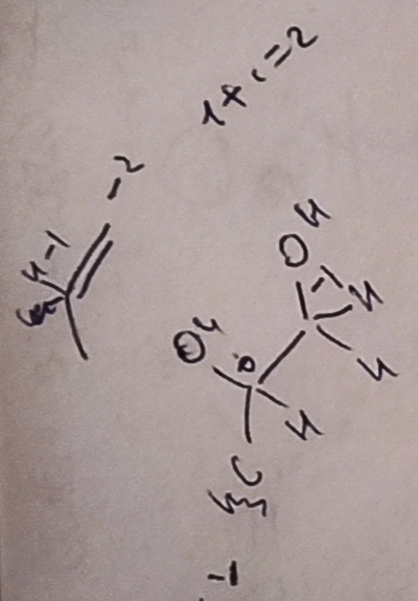
$2A \rightleftarrows B$ $28 = 64 \cdot \frac{x}{n} +$

$$K = \frac{P(B)}{P^2(A)} = \frac{x_B \cdot P_{общ}}{(x_A \cdot P_{общ})^2} = \frac{x_B}{x_A^2} \cdot \frac{P_{общ}}{P^2_{общ}} = \frac{x_B}{x_A^2} \cdot P_{общ}^{-1} = \frac{1,86}{1^2} \cdot 1\ атм = 1,86$$

$C = \frac{\nu}{V} \Rightarrow V = \frac{\nu}{0,4}$ CO ν_2

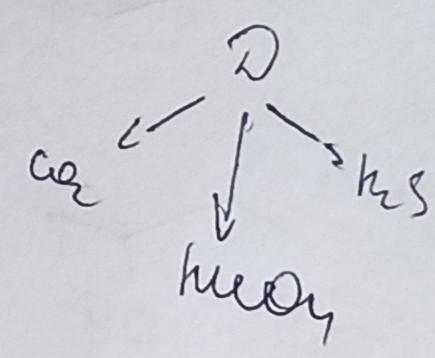
$75,9 =$ $1,86 \cdot 1\ атм = 1,86$





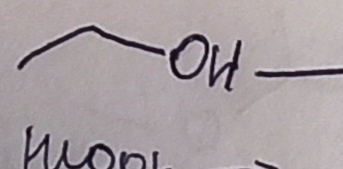
$\frac{x_B}{x_A} = 1,86 \Rightarrow x_B = 1,86 x_A$ $\frac{\frac{\nu_B RT}{V}}{\frac{\nu_A^2 RT}{V}} = \frac{\nu_B}{\nu_A^2} = x$ $\nu_{общ}$

$2,86\, x_A = 1 \Rightarrow x_A = \frac{1}{2,86}$



$M(A) \cdot \frac{1}{2,86} + \left(1 - \frac{1}{2,86}\right) \cdot 2M(A) = 75,9$

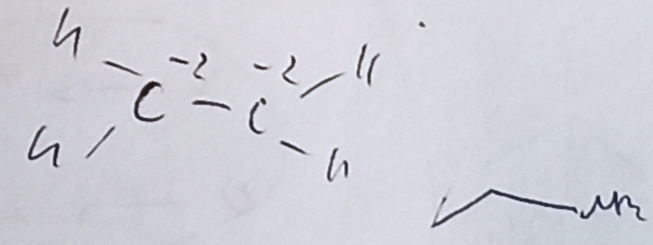
$\frac{\frac{моль}{л}}{\frac{л}{моль \cdot мин}} =$ $M(A)(1,65) = 75,9$



$M(A)_{(H_2O)} = 46$, это соотв. NO_2

D-ks $HCOOH \xrightarrow{л} CO + H_2O$ A - NO_2

$CuSO_4$ $\frac{л}{моль \cdot мин}$ B - N_2O_4



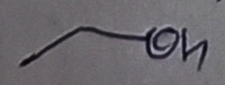
$pOH = 3$ $\frac{л}{моль \cdot мин} =$ CO_2 CO_2

12.

5

~~$PhOK + H_2O \rightleftarrows P$~~

$x \cdot \frac{1}{2} + x \cdot \frac{1}{2} = 28$ $PhO^- + H_2O \longrightarrow PhOH + HO^-$ $K_г$ $K_г = \frac{[PhOH][OH^-]}{[PhO^-]}$

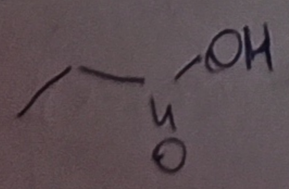


$PhOH \rightleftarrows H^+ + PhO^-$ $K_{дисс}$

C_2H_4

CO $K_г = \frac{K_w}{K_g} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} = \frac{[PhOH] \cdot 10^{-3}}{[PhO^-]}$ $K_g = \frac{[H^+][PhO^-]}{[PhOH]}$

$\downarrow H_2$



D

$10^{-10} = \frac{10^{-4} \cdot [PhO^-]}{[PhOH]}$ $\Big\} \Rightarrow \begin{cases} \frac{x}{y} = 10^{+1} \\ \frac{y}{x} = 10^{-6} \end{cases}$

Черновик 2

$2A \rightleftarrows B$

Б
Р
С $\times$ $1{,}86\times$

$CuS + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$

$x - O$ $z - H$
$y - C$

$CuS + 3H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + 3SO_2 + 4H_2O$

$S^{-2} + 4H_2O - 8e \rightarrow SO_4^{-2} + 8H^+$

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

$+3$

$4\bar{e}$

$6\bar{e}$

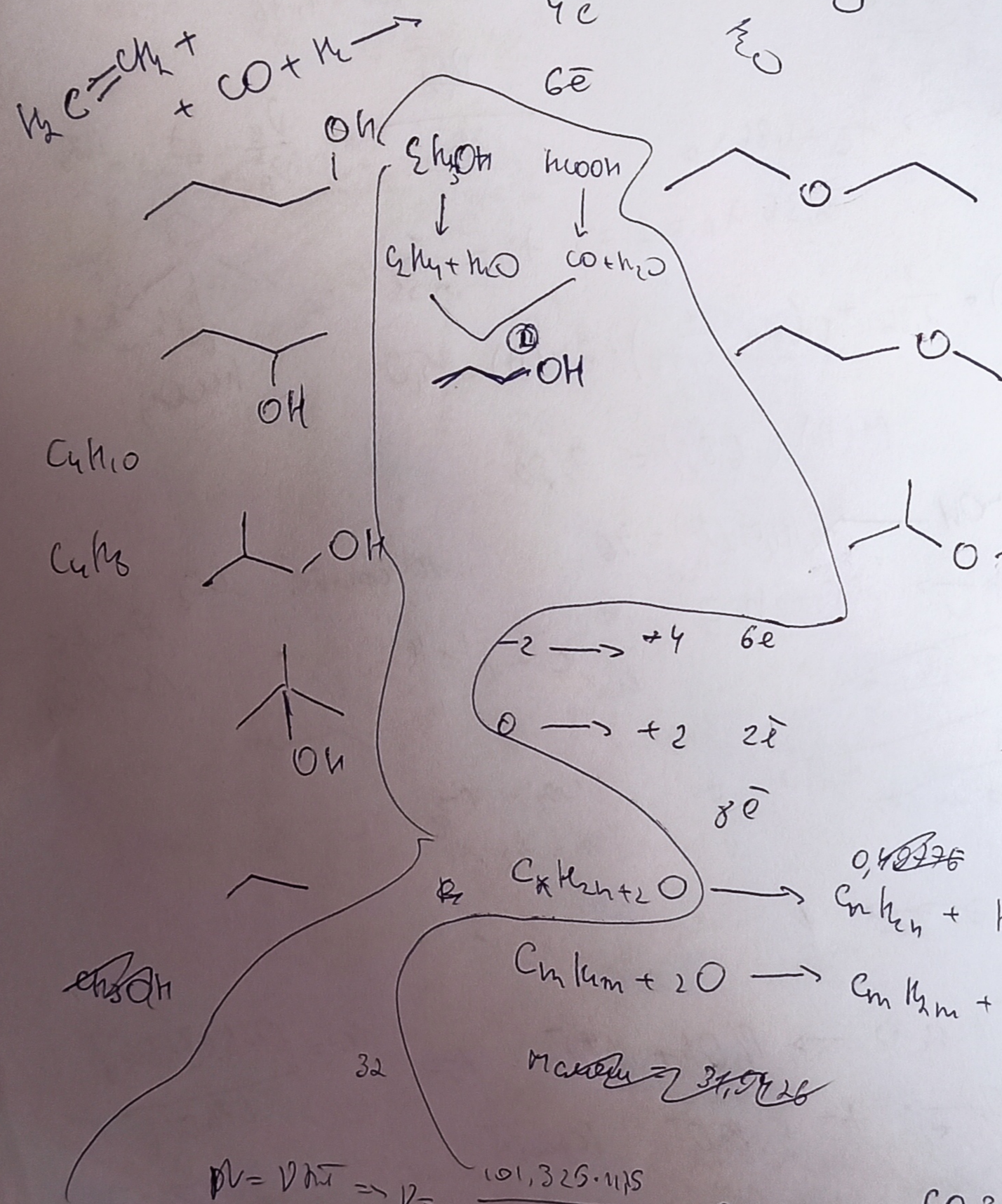
$\begin{cases} 8x + 6y + z = 42 \\ 8x + 6y = 32 \end{cases}$

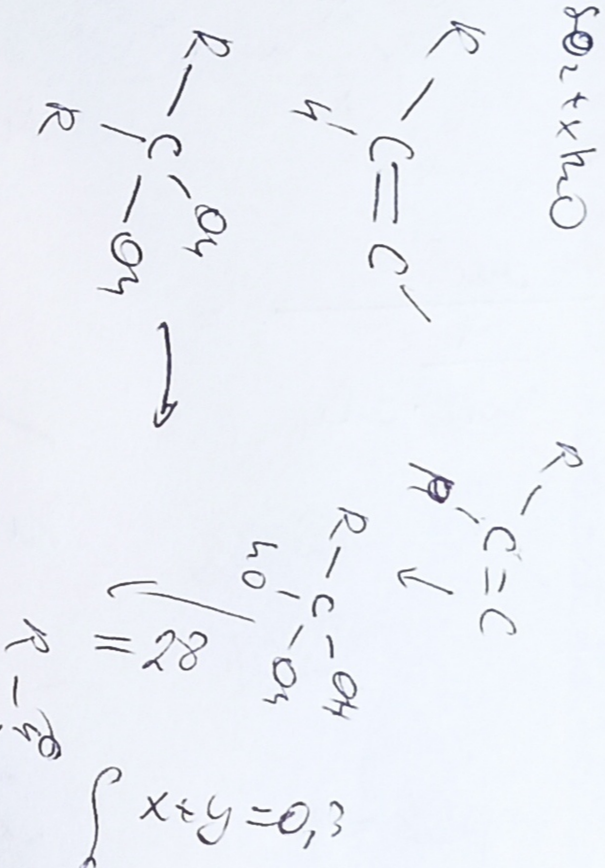
$z = 10$

$CuS + xH_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} CuSO_4 + xSO_2 + xH_2O$

$4x = 4 + 3x \Rightarrow x = 4$

$C_4H_{10}O$





$\begin{cases} x + y = 0{,}3 \\ 46x + 74y = 15{,}9 \end{cases}$

$\begin{cases} x = 0{,}225 \\ y = 0{,}075 \end{cases}$

$C_xH_{2x+2}O \longrightarrow C_xH_{2x} + H_2O$ $0{,}4$

$C_mH_{2m+2}O \longrightarrow C_mH_{2m} + H_2O$

32 $m_{смеси} = 31{,}926$

$\begin{cases} x + y = 0{,}3 \\ 46x + 60y = 15{,}9 \end{cases}$

$\begin{cases} x = 0{,}15 \\ y = 0{,}15 \end{cases}$

$pV = \nu RT \Rightarrow \nu = \dfrac{101{,}325 \cdot 11{,}5}{8{,}314 \cdot 453} = 0{,}3$ моль

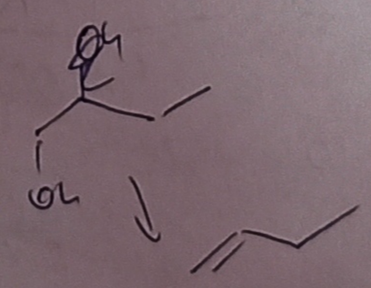
$M =$ 53 г/моль

CH_3OH – 32

C_2H_5OH – 46

C_3H_7OH – 60

$C_4H_{10}O$ – 74



$\begin{cases} 0{,}3 = x + y \\ 15{,}9 = 46x + My \\ 15{,}9 = 46x + M(0{,}3 - x) \\ 15{,}9 = 46x + 0{,}3M - Mx \end{cases}$

Черновик 3

$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-3} = 0{,}001$

$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-11}$

$PhOH \longrightarrow PhO^- + K^+$

$PhO^- + H_2O \rightleftarrows PhOH + OH^-$ $\quad K_г = \frac{[PhOH][OH^-]}{[PhO^-]}$

$PhOH \rightleftarrows H^+ + PhO^-$ $\quad K_a = \frac{[H^+][PhO^-]}{[PhOH]}$ $\quad K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$

$K_г = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4}$

$\frac{[PhOH]}{[H^+][PhO^-]} \cdot [H^+][OH^-] = \frac{[PhOH][OH^-]}{[PhO^-]}$

$\cancel{\begin{cases} 10^{-4} = \frac{10^{-11} \cdot [PhOH]}{[PhO^-]} \\ 10^{-10} = \end{cases}}$

$\begin{cases} 10^{-4} = \frac{10^{-3}[PhOH]}{[PhO^-]} \\ 10^{-10} = \frac{10^{-4}[PhO^-]}{[PhOH]} \end{cases}$

$\begin{cases} 10^{-1} = \frac{[PhOH]}{[PhO^-]} \\ 10 = \frac{[PhO^-]}{[PhOH]} \end{cases}$

$[OH^-] + [PhO^-] = c_0 + [H^+] +$

$\frac{\frac{\nu RT}{V}}{\frac{(\nu RT)^2}{V^2}} = \frac{\nu RT}{V} \cdot \frac{V^2}{(\nu RT)^2} = \frac{V}{(\nu RT)} =$