

Олимпиада «Ломоносов» по химии. 10 класс. Заключительный тур

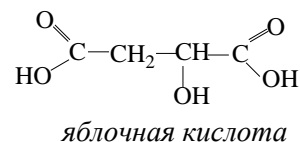
1. Запишите уравнение реакции, протекающей в соответствии со следующей схемой:



2. Метилтретбутиловый эфир (2-метил-2-метоксипропан) широко применяется в производстве высокооктановых бензинов в качестве добавки к моторным топливам, повышающей октановое число. Приведите все изомеры метилтретбутилового эфира, обладающие оптической активностью. (10 баллов)

3. При добавлении избытка раствора цианида калия к раствору хлорида металла X образовалась комплексная частица, координационное число центрального атома в которой равно 4. Комплексная частица содержит 38.10 масс% X. Установите неизвестный металл и состав комплексной частицы, укажите ее заряд. Напишите уравнение реакции. (12 баллов)

4. В Курске установлен памятник антоновскому яблоку, этот старинный русский сорт считается символом Курской области. В 200 мл сока, полученного из яблок этого сорта, содержится 0.67 г яблочной кислоты. Вычислите pH сока, учитывая только первую константу диссоциации кислоты ($K_1 = 3.47 \cdot 10^{-4}$). (16 баллов)



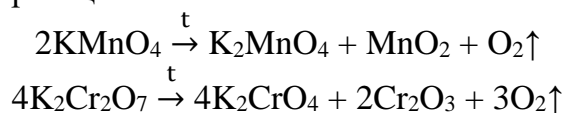
5. Для приготовления 200 мл кислоты необходимой концентрации взяли 1 мл имевшейся в лаборатории концентрированной HCl. На титрование 20 мл приготовленного раствора пошло 4 мл раствора NaOH с концентрацией 0.05 моль/л. Рассчитайте концентрацию исходной соляной кислоты. (16 баллов)

6. В закрытый сосуд объемом 7 л, содержащий кислород (3.14 атм, 25°C), поместили 15.5 г красного фосфора и нагрели. После того, как весь фосфор вступил в реакцию, сосуд охладили до исходной температуры 25°C и обнаружили, что давление кислорода уменьшилось в два раза по сравнению с начальным. Установите массовые доли веществ в растворе, который образовался после добавления к содержимому охлажденного сосуда 448 г 15%-ного раствора гидроксида калия. Запишите уравнения протекающих реакций. (20 баллов)

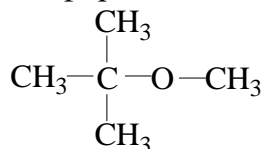
7. Смесь алкина и его ближайшего гомолога массой 29.6 г может обесцветить 9600 г бромной воды с массовой долей брома 2%. Такое же количество смеси может прореагировать с аммиачным раствором оксида серебра, полученным из 69.6 г Ag₂O. Установите строение углеводородов, напишите уравнения протекающих реакций. Предложите способ получения исходных углеводородов исходя из карбидов кальция и алюминия. (22 балла)

Решения заданий олимпиады «Ломоносов», 10 класс, заключительный тур

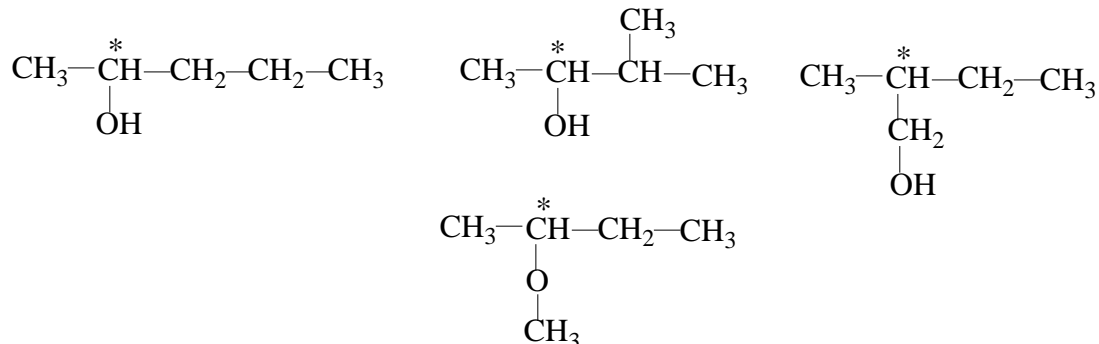
1. (4 балла) Возможные реакции:



2. (10 баллов) Метилтретбутиловый эфир:



Его возможные изомеры, обладающие оптической активностью:



3. (12 баллов) Комплексная частица – это цианидный комплекс, строение которого можно представить, как $[\text{X}(\text{CN})_4]^{n-}$. Выразим массовую долю X в ней:

$$\frac{M(\text{X})}{M(\text{X}) + 26 \cdot 4} = 0.3810,$$

$M(\text{X}) = 64$ г/моль, X – это медь Cu .

Растворимый в воде хлорид меди – это CuCl_2 , координационное число $\text{Cu}(\text{II})$ равно четырем, следовательно, комплексная частица – $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$.



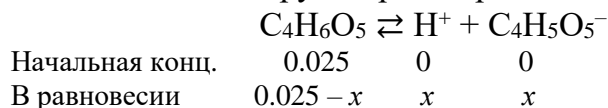
Ответ: $\text{X} - \text{Cu}$; $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$.

4. (16 баллов) Определим молярную концентрацию кислоты:

$$\nu(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5) = m / M = 0.67 / 134 = 0.005 \text{ моль},$$

$$c = \nu / V = 0.005 / 0.2 = 0.025 \text{ моль/л}.$$

Кислота частично диссоциирует в растворе:



Выражение для константы диссоциации яблочной кислоты по первой ступени:

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^-] / [\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5],$$

$$3.47 \cdot 10^{-4} = x^2 / (0.025 - x),$$

$$x^2 + 3.47 \cdot 10^{-4}x - 8.675 \cdot 10^{-6} = 0,$$

$$x = 0.00278 \text{ (моль/л)}.$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0.00278 = 2.56.$$

Приближенное решение: если считать, что $x \ll 0.025$ моль/л, тогда можно пренебречь x в знаменателе выражения для K_1 , и тогда

$$x^2 = 3.47 \cdot 10^{-4} \cdot 0.025,$$

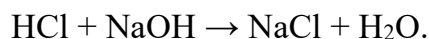
$$x = 0.00295 = [\text{H}^+],$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0.00295 = 2.53.$$

Для данного раствора величина x ($2.95 \cdot 10^{-3}$ моль/л) оказалась меньше концентрации раствора ($2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) всего на порядок, поэтому пренебрежение величиной x в знаменателе формулы для константы равновесия – достаточно грубое приближение.

Ответ: 2.56.

5. (16 баллов) Реакция нейтрализации:



Количество вещества затраченной на титрование щелочи:

$$\nu(\text{NaOH}) = c \cdot V = 0.05 \cdot 0.004 = 0.0002 \text{ моль},$$

следовательно, количество вещества HCl в отобранной аликвоте:

$$\nu(\text{HCl}) = \nu(\text{NaOH}) = 0.0002 \text{ моль}.$$

Концентрация разбавленной кислоты:

$$c(\text{HCl}_{\text{разб.}}) = \nu / V = 0.0002 / 0.02 = 0.01 \text{ моль/л}.$$

Общее количество вещества HCl в 200 мл приготовленного раствора:

$$\nu(\text{HCl})_{\text{общ.}} = c \cdot V = 0.01 \cdot 0.2 = 0.002 \text{ моль}.$$

Концентрация HCl в исходном имевшемся в лаборатории растворе:

$$c(\text{HCl}_{\text{конц.}}) = 0.002 / 0.001 = 2 \text{ моль/л}.$$

Ответ: 2 моль/л.

6. (20 баллов) В сосуде содержался кислород в количестве

$$\nu(\text{O}_2)_{\text{исх.}} = pV / RT = 101.3 \cdot 3.14 \cdot 7 / (8.314 \cdot 298) = 0.9 \text{ моль}.$$

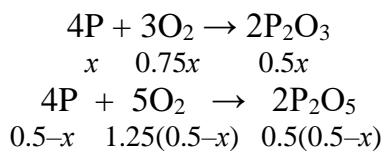
Так как давление при постоянных объеме и температуре прямо пропорционально количеству вещества, в реакцию с фосфором вступила половина имевшегося кислорода:

$$\nu(\text{O}_2) = 0.9 / 2 = 0.45 \text{ моль}.$$

Фосфора в сосуде было

$$\nu(\text{P}) = 15.5 / 31 = 0.5 \text{ моль}.$$

Соотношение количеств фосфора и прореагировавшего с ним кислорода показывает, что образовались два оксида – P_2O_3 и P_2O_5 :



$$\nu(\text{O}_2) = 0.75x + 1.25(0.5 - x) = 0.45 \text{ (моль)},$$

$$x = 0.35 \text{ моль}.$$

Количества продуктов:

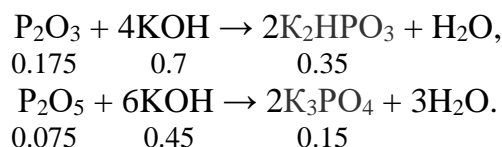
$$\nu(\text{P}_2\text{O}_3) = 0.175 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.075 \text{ моль}.$$

Для растворения продуктов реакции взяли щелочи

$$\nu(\text{KOH})_{\text{исх.}} = 448 \cdot 0.15 / 56 = 1.2 \text{ моль}.$$

В избытке раствора гидроксида калия образуются средние соли K_2HPO_3 и K_3PO_4 :



Щелочь остается в растворе после завершения реакций в количестве

$$\nu(\text{KOH}) = 1.2 - 0.7 - 0.45 = 0.05 \text{ моль}.$$

Масса конечного раствора:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{P}_2\text{O}_3) + m(\text{P}_2\text{O}_5) + m(\text{KOH}_{\text{р-р}}) = 110 \cdot 0.175 + 142 \cdot 0.075 + 448 = 477.9 \text{ (г)}.$$

Массовые доли содержащихся в конечном растворе веществ:

$$\begin{aligned}\omega(\text{K}_2\text{HPO}_3) &= 0.35 \cdot 158 / 477.9 = 0.1157 (11.57\%), \\ \omega(\text{K}_3\text{PO}_4) &= 0.15 \cdot 212 / 477.9 = 0.0665 (6.65\%), \\ \omega(\text{KOH}) &= 0.05 \cdot 56 / 477.9 = 0.0058 (0.58\%).\end{aligned}$$

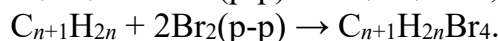
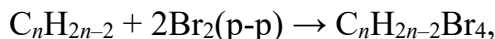
Ответ: 11.57% K_2HPO_3 ; 6.65% K_3PO_4 ; 0.58% KOH .

7. (22 балла) Количество вещества брома и оксида серебра:

$$v(\text{Br}_2) = 9600 \cdot 0.02 / 160 = 1.2 \text{ моль},$$

$$v(\text{Ag}_2\text{O}) = 69.6 / 232 = 0.3 \text{ моль}.$$

Уравнения реакций неизвестного алкина и его гомолога с бромной водой:



Пусть алкина было x моль, а его ближайшего гомолога – y моль, тогда можно составить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} x(14n - 2) + y(14n + 12) = 29.6 \\ 2x + 2y = 1.2 \end{cases}$$

Выразив y через x и подставив в первое уравнение системы, получим для n

$$n = (22.4 + 14x) / 8.4.$$

Если учесть, что $0 < x < 0.6$, можно получить

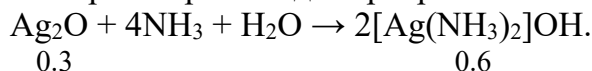
$$2.7 < n < 3.7.$$

Поскольку n может быть только целым числом, то единственное решение

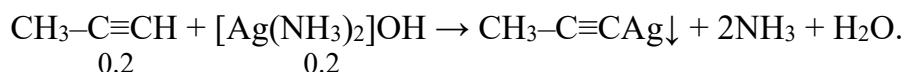
$$\begin{aligned}n &= 3, \\ n + 1 &= 4.\end{aligned}$$

Следовательно, алкины – это пропин и один из изомеров бутина. Подставив n в исходную систему уравнений, получаем $x = 0.2$ и $y = 0.4$ (моль).

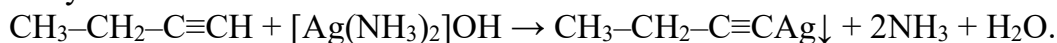
Получение аммиачного раствора оксида серебра:



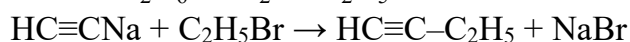
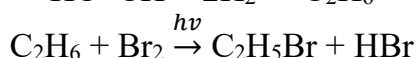
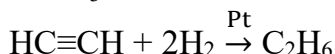
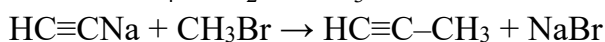
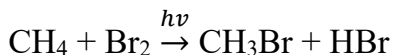
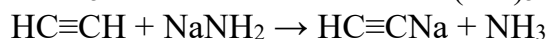
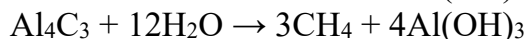
С аммиачным раствором оксида серебра взаимодействуют только терминальные алкины:



Всего $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ было 0.6 моль, с пропином прореагировало 0.2 моль, следовательно, оставшееся количество 0.4 моль пошло на реакцию с гомологом пропина – бутином-1:



Уравнения реакций получения алкинов:

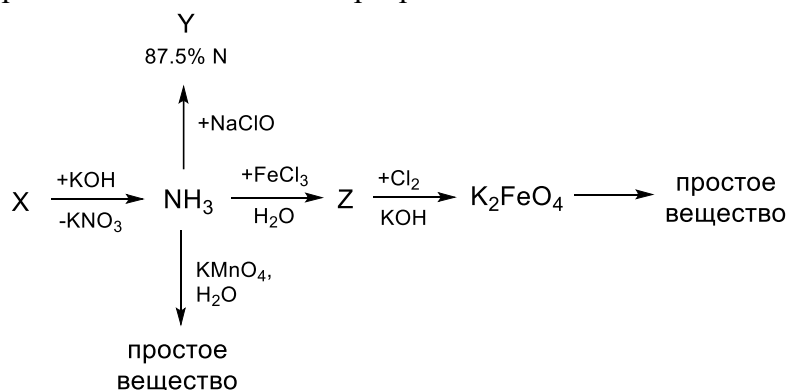


Ответ: пропин и бутин-1.

Олимпиада «Ломоносов». 5-9 классы. Заключительный тур

Указание к оформлению решения. Во всех задачах, требующих численного ответа, должны быть приведены расчеты. Все качественные вопросы требуют обоснования. Только ответы без расчетов и/или обоснований не оцениваются.

1. Массовые доли металла в его оксиде и хлориде отличаются в 1.585 раза (в оксиде больше), а степени окисления – в 2 раза. Определите металл и формулы соединений. (8 баллов)
2. К 100 г слегка нагретого насыщенного раствора карбоната натрия добавляли концентрированную соляную кислоту (36.5% HCl) до прекращения выделения газа. Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе. Выпадет ли осадок? Растворимости веществ при температуре опыта (на 100 г воды): 48.5 г Na₂CO₃, 36.4 г NaCl. (14 баллов)
3. При нагревании выше 100 °С хлорат аммония полностью разлагается, образуя газовую смесь из 4 компонентов, плотность которой равна плотности воздуха. При охлаждении до комнатной температуры один из компонентов конденсируется, оставшаяся газовая смесь тяжелее воздуха в 1.5 раза. Напишите уравнение разложения и подтвердите его расчетом. (12 баллов)
4. Неорганический пигмент очень красивого цвета, от лимонного до ярко-желтого, содержит в своем составе хромат свинца и еще один компонент белого цвета, содержание которого в пигменте составляет 48.4% по массе и 50% по количеству вещества. Оба компонента пигмента можно получить из раствора нитрата свинца. Определите формулу пигмента. Напишите уравнения реакций получения белого компонента из раствора нитрата свинца и растворения пигмента в концентрированной щелочи. (16 баллов)
5. Некоторый природный радиоактивный нуклид распадается одновременно по двум направлениям – с образованием инертного газа и щелочноземельного металла. Оба продукта распада имеют одинаковое массовое число и являются наиболее распространенными изотопами для своих элементов. Установите формулу радиоактивного нуклида и напишите уравнения реакций его радиоактивного распада. (12 баллов)
6. Напишите уравнения реакций согласно схеме превращений:



(18 баллов)

7. Соль X, состоящая из трех элементов, – интересный пример изомерии в мире неорганических соединений. Один из двух изомеров этой соли, X1, образуется из оксида натрия при нагревании до 350 °С в атмосфере газа Y, который примерно в 1.5 раза тяжелее воздуха (реакция 1). Этот же изомер образуется при пропускании газа Z (чуть-чуть тяжелее воздуха) через раствор металлического натрия в жидком аммиаке (реакция 2). Анион соли X1 – плоский, имеет форму равнобедренной трапеции.

Более устойчивый изомер, X2, получают путем восстановления соли D (33.3% Na по массе) в водном растворе амальгамой натрия (реакция 3). X2 растворим в воде, раствор имеет щелочную среду. Из растворов можно получить кристаллогидраты, гексагидрат содержит

около 50% воды по массе. Под действием соляной кислоты и углекислого газа из раствора **X2** выделяется газ **Y** (реакции 4 и 5).

Установите формулы веществ **X**, **Y**, **Z**, **D** (с расчетом) и напишите уравнения реакций (1–5). Приведите структурную формулу аниона соли **X**. Предположите, чем отличаются анионы солей **X1** и **X2**. (20 баллов)

Решения заданий заключительного тура. 5-9 классы

1. Оксидов металлов в высоких степенях окисления больше, чем хлоридов, поэтому предположим, что более высокая степень окисления соответствует оксиду. Пусть формула оксида MO_n , тогда формула хлорида MCl_n (при равном числе атомов хлора и кислорода степени окисления металла в оксиде и хлориде отличаются ровно в 2 раза). В каждой формульной единице – по одному атому металла, поэтому отношение массовых долей металла обратно пропорционально отношению молярных масс соединений:

$$\frac{M(\text{M}) + 35.5n}{M(\text{M}) + 16n} = 1.585,$$
$$M(\text{M}) = 17.33n.$$

Перебором значений находим, что

$$n = 3, :$$
$$M(\text{M}) = 52.0 \text{ г/моль.}$$

Металл **M** – это хром, Cr. Формулы соединений хрома – CrO_3 и CrCl_3 .

Ответ: Cr; CrO_3 , CrCl_3 .

2. Уравнение протекающей реакции:



Массовая доля карбоната натрия в насыщенном растворе

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{нас.}} = 48.5 / 148.5 = 0.327,$$

масса и количество вещества соли в растворе составляют

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100 \cdot 0.327 = 32.7 \text{ г},$$

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 32.7 / 106 = 0.308 \text{ моль} = \nu(\text{CO}_2).$$

Необходимое количество HCl

$$\nu(\text{HCl}) = 2 \cdot 0.308 = 0.616 \text{ моль},$$

$$m(\text{р-ра HCl}) = 0.616 \cdot 36.5 / 0.365 = 61.6 \text{ г}.$$

Масса конечного раствора:

$$m(\text{р-ра NaCl}) = m(\text{р-ра Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{р-ра HCl}) - m(\text{CO}_2) = 100 + 61.6 - 0.308 \cdot 44 = 148.05 \text{ г},$$

$$\nu(\text{NaCl}) = \nu(\text{HCl}) = 0.616 \text{ моль},$$

$$m(\text{NaCl}) = 0.616 \cdot 58.5 = 36.04 \text{ г},$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 36.04 / 148.05 = 0.243 \text{ (24.3\%)}.$$

Массовая доля хлорида натрия в насыщенном растворе составляет

$$\omega(\text{NaCl})_{\text{нас.}} = 36.4 / 136.4 = 0.267.$$

Поскольку концентрация NaCl в конечном растворе оказалась меньше, чем концентрация насыщенного раствора, осадок соли не выпадет.

Ответ: 24.3% NaCl. Осадок не выпадет.

3. Равенство плотностей газов означает равенство молярных масс, значит, средняя молярная масса первой смеси составляет

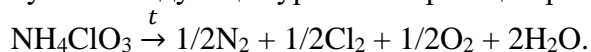
$$M_{\text{ср}}(\text{смеси 1}) = 29 \text{ г/моль.}$$

Тогда

$$M_{\text{ср}}(\text{смеси 2}) = 29 \cdot 1.5 = 43.5 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{NH}_4\text{ClO}_3) = 101.5 \text{ г/моль.}$$

Из одного моля соли образуется $101.5 / 29 = 3.5$ моль газов, при охлаждении конденсируется вода и остается смесь с молярной массой 43.5 г/моль. Можно предположить, что весь водород в составе соли перешел при разложении в воду, а остальные продукты разложения – это простые вещества. Получаем следующее уравнение реакции разложения:



$$M_{\text{ср}}(\text{N}_2, \text{Cl}_2, \text{O}_2) = (0.5 \cdot 28 + 0.5 \cdot 71 + 0.5 \cdot 32) / 1.5 = 43.7 \text{ г/моль}.$$

$$D_{\text{возд}} = 43.7 / 29 \approx 1.5 - \text{все сходится}.$$

Ответ: $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 1/2\text{Cl}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

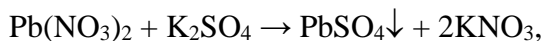
4. Формула пигмента – $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbX}$ (по условию, компоненты в равных количествах). Молярная масса пигмента составляет

$$M(\text{пигмента}) = M(\text{PbCrO}_4) / \omega(\text{PbCrO}_4) = 323 / (1 - 0.484) = 626 \text{ г/моль}.$$

Найдем массу аниона второго компонента:

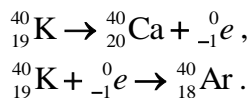
$$M(\text{X}) = 626 - 323 - 207 = 96 \text{ г/моль},$$

что соответствует сульфат-иону ($\text{X} - \text{SO}_4$). Итак, искомая формула пигмента – $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$. Уравнения реакций:

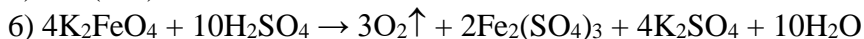
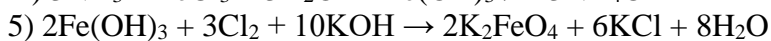
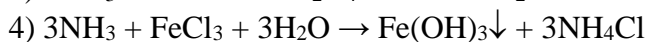
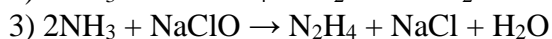
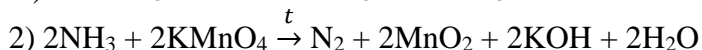
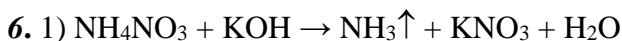


Ответ: $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$, пигмент крон лимонный.

5. Инертный газ и щелочноземельный металл отличаются по порядковому номеру на 2 и имеют одинаковое массовое число. Это возможно, только если исходный нуклид – щелочной металл, который одновременно испытывает β -распад и электронный захват. Среди устойчивых изотопов щелочноземельных металлов и инертных газов одинаковое массовое число имеют только аргон-40 и кальций-40, это и есть продукты распада, а исходный изотоп – это ^{40}K . Уравнения распада:



Ответ: ^{40}K .



(принималось также окисление HCl с выделением Cl_2 и любые другие разумные реакции с образованием простых веществ).

Ответ: $\text{X} - \text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{Y} - \text{N}_2\text{H}_4$, $\text{Z} - \text{Fe}(\text{OH})_3$.

7. Ключ к решению – газ Y :

$$M(\text{Y}) \approx 1.5 \cdot 29 \approx 44 \text{ г/моль}.$$

Это не может быть CO_2 (у карбоната натрия нет изомеров) или C_3H_8 , следовательно, Y – это N_2O . При взаимодействии с Na_2O образуется $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (цис-изомер **X1**). Формула **X** подтверждается составом кристаллогидрата: массовая доля воды в гексагидрате $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляет

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 6 \cdot 18 / 214 = 0.505 \approx 0.5.$$

Газ **Z**, очевидно, NO :

$$D_{\text{возд}}(\text{NO}) = 30 / 29 = 1.03.$$

Соль **D** – это NaNO_2 , в котором

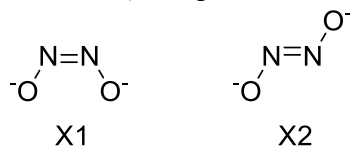
$$\omega(\text{Na}) = 23 / 69 = 0.333.$$

Уравнения реакций:

- 1) $\text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$
- 2) $2\text{Na} + 2\text{NO} \rightarrow \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$
- 3) $2\text{NaNO}_2 + 4\text{Na/Hg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{NaOH} + 4\text{Hg}$
- 4) $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Структурная формула аниона $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$: $-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-$

Изомеры **X1** и **X2** – геометрические, *цис-транс*:



Ответ: **X** – $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$, **Y** – N_2O , **Z** – NO , **D** – NaNO_2 .