

Решение заочного тура олимпиады «Ломоносов-2012»

1. Расположите вещества в порядке увеличения степени окисления азота: азотная кислота, N_2H_4 , NO, азот, нитрит калия, N_2O , $[Ag(NH_3)_2]OH$. **1 балл**

Ответ: $[Ag(NH_3)_2]OH < N_2H_4 < N_2 < N_2O < NO < KNO_2 < HNO_3$.

2. Какие два вещества и при каких условиях вступили в реакцию, если в результате их взаимодействия образовались следующие вещества (указаны все продукты реакций без стехиометрических коэффициентов):

- 1) $NH_4Cl + CO_2 + H_2O$
- 2) $K_2CO_3 + O_2$
- 3) $K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$

Приведите уравнения реакций.

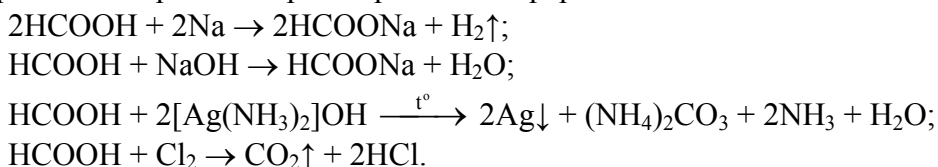
3 балла

Решение:

- 1) $(NH_4)_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$;
 $(NH_4HCO_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O)$;
- 2) $2K_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + O_2\uparrow$;
(или, например, $4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow$);
- 3) $2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$.

3. Неизвестное вещество реагирует с натрием, гидроксидом натрия, окисляется аммиачным раствором оксида серебра и хлором, применяется в фармацевтической и пищевой промышленности, в его молекуле содержится одинаковое количество атомов кислорода и водорода. Определите неизвестное вещество и запишите упомянутые реакции. **4 балла**

Решение: Неизвестное вещество – муравьиная кислота HCOOH. Применяется в пищевой промышленности как консервант (зарегистрированная пищевая добавка E236). В медицине используется муравьиный спирт (спиртовой раствор HCOOH) – местнораздражающее лекарственное средство при невралгиях и артритах.

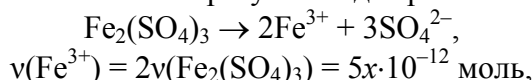


4. Для определения содержания неорганических катионов и анионов широкое применение находят плесневые грибы *Aspergillus*, чувствительные к наличию ионов металла на уровне $5 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Возможно ли этим методом определить наличие ионов железа в пробе воды с массовой долей сульфата железа (III) 10^{-7} %? Ответ подтвердите расчетом. **4 балла**

Решение: Пусть масса раствора пробы x (г). Так как раствор водный и сильно разбавленный, то $\rho = 1$ г/мл и $V(p\text{-ра}) = x$ мл = $x \cdot 10^{-3}$ л. Выразим массу и количество $Fe_2(SO_4)_3$ в этом растворе:

$$\begin{aligned}m(Fe_2(SO_4)_3) &= m(p\text{-ра}) \cdot \omega = 10^{-9} \cdot x \text{ г}, \\v(Fe_2(SO_4)_3) &= m(Fe_2(SO_4)_3) / M(Fe_2(SO_4)_3) = 10^{-9} \cdot x / 400 = 2.5 \cdot x \cdot 10^{-12} \text{ моль}.\end{aligned}$$

При диссоциации соли ионов Fe^{3+} образуется в два раза больше, чем сульфат-ионов:



поэтому концентрация ионов железа в пробе составляет

$$c(Fe^{3+}) = v(Fe^{3+}) / V(p\text{-ра}) = 5x \cdot 10^{-12} / (x \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Найденное значение концентрации на порядок больше минимальной ($5 \cdot 10^{-10}$ моль/л), значит, плесневые грибы подходят для выполнения такого анализа.

Ответ: Да, можно определить.

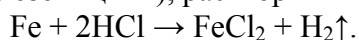
5. Старинную монету XVIII века диаметром 2.5 см и толщиной 1.8 мм, изготовленную из медного сплава, опустили в соляную кислоту. Монета растворилась частично. При дальнейшем полном растворении полученного остатка в концентрированной серной кислоте выделилось 2.48 л газа, объем которого был измерен при нормальном давлении и 30°C. Определите содержание (массовую долю) меди в монетном сплаве, плотность которого равна 8.92 г/см³. **4 балла**

Решение: Рассчитаем объем и массу монеты (цилиндра высотой h и радиусом основания r):

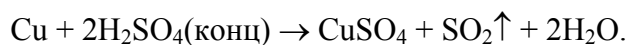
$$V(\text{монеты}) = \pi \cdot r^2 \cdot h = 3.14 \cdot 12.5^2 \cdot 1.8 = 883.125 \text{ мм}^3 = 0.883 \text{ см}^3.$$

$$m(\text{монеты}) = V(\text{монеты}) \cdot \rho = 0.883 \cdot 8.92 = 7.88 \text{ г}.$$

Основной элемент сплава по условию – медь; в состав монеты могут входить более активные металлы (например, железо и цинк), растворившиеся в соляной кислоте:



Остаток представляет собой медь, которая растворяется в концентрированной серной кислоте:



Количество выделившегося SO_2 :

$$v(\text{SO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 2.48}{8.31 \cdot 303} = 0.1 \text{ моль};$$

$$v(\text{Cu}) = v(\text{SO}_2) = 0.1 \text{ моль}.$$

Масса и массовая доля меди в монете:

$$m(\text{Cu}) = v(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0.1 \cdot 64 = 6.4 \text{ г};$$

$$\omega(\text{Cu}) = m(\text{Cu}) / m(\text{монеты}) = \frac{6.4}{7.88} = 0.812 \text{ (или 81.2\%)}.$$

Ответ: 81.2% Cu.

6. В 100 г вещества содержится 34.238 мг электронов. Определите формулу соединения. **6 баллов**

Решение: Пусть в одной молекуле вещества содержится e электронов, p протонов и n нейтронов. Тогда его молярная масса равна $p+n$. Исходя из массы вещества, можно выразить его количество и число молекул в нем:

$$v(\text{в-ва}) = m(\text{в-ва}) / M(\text{в-ва}) = 100 / (p+n),$$

$$N(\text{молекул}) = v(\text{вещ-ва}) \cdot N_A = 6.02 \cdot 10^{25} / (p+n).$$

Так как в одной молекуле вещества содержится e электронов, то с учетом $e = p$ общее число электронов равно:

$$N_e = e \cdot 6.02 \cdot 10^{25} / (p+n) = p \cdot 6.02 \cdot 10^{25} / (p+n).$$

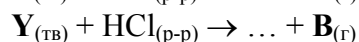
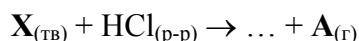
Масса одного электрона равна $9.1 \cdot 10^{-28}$ г, масса всех электронов в этом количестве вещества составляет

$$m(e) = m_0(e) \cdot N_e = 9.1 \cdot 10^{-28} \cdot p \cdot 6.02 \cdot 10^{25} / (p+n) = 54.78 \cdot p \cdot 10^{-3} / (p+n) = 34.238 \cdot 10^{-3}.$$

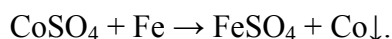
Из уравнения находим, что $n/p = 0.6$, этому условию удовлетворяет только метан CH_4 ($p = 10, n = 6$).

Ответ: CH_4 .

7. Две навески одинаковой массы веществ разного цвета X и Y были независимо обработаны избытком раствора соляной кислоты:



Объемы выделившихся газов A и B относятся как 5:3. Водные растворы A и B окрашивают индикатор метиловый оранжевый в красный цвет. Определите вещества X, Y, A и B.



Пусть x моль – количество растворившегося цинка, тогда $0.5 \cdot x$ – количество растворившегося железа. Это следует из того, что скорость растворения цинка в два раза больше, чем скорость растворения железа, а $w = -\Delta v(\text{металла}) / \Delta t$.

Изменение массы первой пластинки связано с растворением Zn и осаждением Co:

$$\Delta m = 59x - 65x = -3;$$

$$x = v(\text{Zn}) = 0.5 \text{ моль, тогда } n(\text{Fe}) = 0.25 \text{ моль.}$$

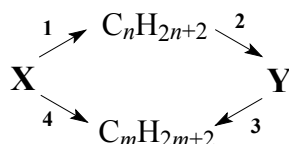
Изменение массы железной пластинки:

$$\Delta m = 59 \cdot 0.5x - 56 \cdot 0.5x = 0.75 \text{ г.}$$

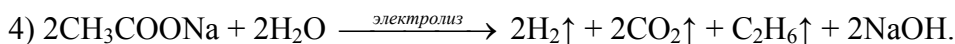
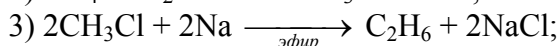
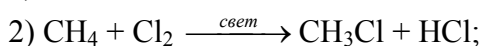
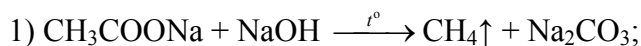
Масса первого раствора увеличилась на 3 г, масса второго раствора уменьшилась на 0.75 г.

Ответ: CoSO_4 , $\Delta m_2 = 0.75$ г, масса первого раствора увеличилась на 3 г, масса второго раствора уменьшилась на 0.75 г.

10. Запишите уравнения четырех реакций, соответствующих следующей схеме ($n \neq m$), укажите условия их протекания: **8 баллов**



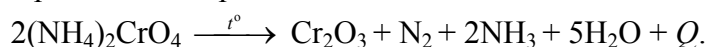
Решение: Получить два алкана с разным числом углеродных атомов можно из соли предельной карбоновой кислоты. Пусть, например, вещество X – ацетат натрия:



11. В процессе термического разложения навески хромата аммония выделилось 161 ккал теплоты. При пропускании образовавшегося газа через избыток раствора соляной кислоты его объем уменьшился. Определите объем газа, прошедшего через раствор соляной кислоты, при внешнем давлении 1 атм и 25°C, если при этой температуре стандартные теплоты образования хромата аммония, оксида хрома (III) и аммиака равны соответственно 1163 кДж/моль, 1141 кДж/моль и 46 кДж/моль, а теплота сгорания водорода равна 286 кДж/моль.

8 баллов

Решение: В результате разложения хромата аммония выделяются азот и аммиак:

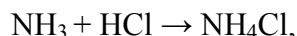


По закону Гесса с учетом того, что теплота сгорания водорода равна теплоте образования воды, можно рассчитать стандартный тепловой эффект реакции разложения 2 моль хромата:

$$\begin{aligned} Q &= Q(\text{Cr}_2\text{O}_3) + Q(\text{N}_2) + 2Q(\text{NH}_3) + 5Q(\text{H}_2\text{O}) - 2Q((\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4) = \\ &= 1141 + 0 + 2 \cdot 46 + 5 \cdot 286 - 2 \cdot 1163 = 337 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Так как выделилось 161 ккал тепла, т.е. 673.6 кДж, то $v((\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4) = 4$ моль, $v(\text{N}_2) = 2$ моль.

В растворе соляной кислоты аммиак поглотился:



через раствор прошел только азот. Рассчитаем его объем:

$$V(\text{N}_2) = \frac{vRT}{p} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 298}{101.325} = 48.9 \text{ л.}$$

Ответ: 48.9 л.

12. Соединение элемента Э с хлором содержит 66.20% хлора по массе. Исследование строения молекулы этого соединения показало, что расстояние Э–Cl в ней равно $2.113 \cdot 10^{-10}$

м, а расстояние Cl–Cl составляет $3.450 \cdot 10^{-10}$ м. Определите состав молекулы этого соединения и ее пространственную конфигурацию. Каков тип гибридизации атома Э в данной молекуле? **10 баллов**

Решение. Соединение неизвестного элемента с хлором имеет формулу ЭCl_x . Пусть относительная атомная масса Э равна y . Тогда

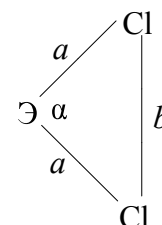
$$\begin{aligned}\omega(\text{Cl}) &= \frac{35.5x}{y + 35.5x} = 0.6620; \\ 35.5x &= 0.6620y + 23.501x, \\ 11.999x &= 0.6620y, \\ y &= 18.125x.\end{aligned}$$

Поскольку x – валентность элемента, и, соответственно, целое число, можно определить массу атома Э подбором:

$$\begin{array}{ll} x = 1 & y = 18.125 \\ x = 2 & y = 36.250 \\ x = 3 & y = 54.325 \end{array} \qquad \begin{array}{ll} x = 4 & y = 72.500 \\ x = 5 & y = 90.625 \\ x = 6 & y = 108.030 \end{array}$$

Единственное разумное сочетание массы и валентности – это четырехвалентный германий ($A_r(\text{Ge}) = 72.59$). Исследуемое соединение – тетрахлорид германия. Чтобы определить строение молекулы этого соединения, нужно выяснить величину угла Cl–Ge–Cl (треугольник, образованный этими атомами, равнобедренный).

Длины сторон треугольника и косинус одного из углов связывает теорема косинусов:



$$\text{откуда} \quad 1 - \cos\alpha = \frac{b^2}{2a^2} = \frac{(3.45 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot (2.113 \cdot 10^{-10})^2} = \frac{11.9025}{8.9295} = 1.333,$$

$$\cos\alpha = -0.333 = -\frac{1}{3}; \quad \alpha = 109.5^\circ.$$

Это тетраэдрический угол, следовательно, молекула GeCl_4 имеет тетраэдрическое строение, обусловленное sp^3 -гибридизацией атома германия.

Ответ: GeCl_4 , тетраэдрическая конфигурация, sp^3 -гибридизация.

13. Взяли два образца радиоактивных изотопов, претерпевающих β -распад. Первый образец массой m состоял из чистого изотопа **A** с периодом полураспада $t_{1/2}$. Второй, имеющий в четыре раза бóльшую массу, состоял из чистого изотопа **B** с периодом полураспада, в два раза меньшим, чем у **A**. Через какой промежуток времени массы изотопов **A** и **B** сравняются? Массой испускаемых β -частиц можно пренебречь. **8 баллов**

Решение. Наиболее простой и наглядный способ – проанализировать, как изменяются массы изотопов через временные интервалы, равные периодам их полураспада.

Изотоп	A	B
Начальный момент ($t = 0$)	m	$4m$
$0.5 t_{1/2}$	–	$2m$
$t_{1/2}$	$0.5m$	m
$1.5 t_{1/2}$	–	$0.5m$
$2 t_{1/2}$	$0.25m$	$0.25m$
$2.5 t_{1/2}$	–	$0.125m$
$3 t_{1/2}$	$0.125m$	$0.0625m$

Видно, что по истечению двух периодов полураспада изотопа **A** массы радиоактивных изотопов сравнялись. Можно использовать для решения зависимости масс изотопов от времени:

Для первого изотопа
$$m(t) = m \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}},$$

для второго, соответственно,
$$m(t) = 4m \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{0.5t_{1/2}}}.$$

Найдем значение t , при котором массы изотопов станут равны:

$$m \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} = 4m \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{0.5t_{1/2}}}, \quad \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} = 4 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{2t}{t_{1/2}}}.$$

Прологарифмируем это выражение:

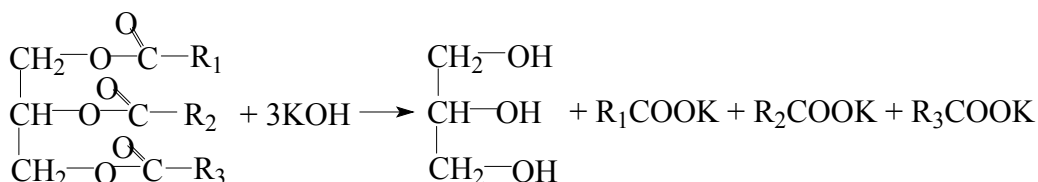
$$\begin{aligned} \frac{t}{t_{1/2}} \lg \frac{1}{2} &= \lg 4 + \frac{2t}{t_{1/2}} \lg \frac{1}{2}, \\ -\lg 4 &= \frac{t}{t_{1/2}} \lg \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Поскольку $\lg 4 = -2 \lg \frac{1}{2}$, получаем $2 \lg \frac{1}{2} = \frac{t}{t_{1/2}} \lg \frac{1}{2}$, откуда $t = 2t_{1/2}$.

Ответ: через промежуток $2t_{1/2}$.

14. Особое место среди животных жиров занимает молочный жир, содержанием которого в коровьем масле достигает 81-82.5%. Для полного гидролиза образца одного из триглицеридов, входящих в состав молочного жира, массой 16.08 г необходим 25%-ный раствор гидроксида калия объемом 11.4 мл и плотностью 1.18 г/мл. Полученный раствор обесцветил бромную воду, образовавшееся при этом производное содержит 36.2% брома по массе. Предположите возможную формулу триглицерида, приведите аргументированное решение. Что будет наблюдаться при подкислении раствора, содержащего продукты омыления триглицерида? **14 баллов**

Решение: При щелочном гидролизе триглицерида образуются глицерин и соли карбоновых кислот:



Рассчитаем количество KOH, необходимое для гидролиза:

$$v(\text{KOH}) = V \cdot \rho \cdot \omega / M = 3.363 / 56 = 0.06 \text{ моль.}$$

Значит, $v(\text{жира}) = 0.06 / 3 = 0.02$ моль. Тогда его молярная масса равна:

$$M(\text{жира}) = m(\text{жира}) / v(\text{жира}) = 16.08 / 0.02 = 804 \text{ г/моль.}$$

Обозначим молярные массы радикалов как M_1 , M_2 и M_3 .

$$M(\text{жира}) = M_1 + M_2 + M_3 + 173 = 804,$$

$$M_1 + M_2 + M_3 = 631.$$

Так как продукт гидролиза присоединяет бромную воду, следовательно, в жире есть хотя бы один непредельный радикал: $\text{R}_1 = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $\text{R}_2 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $\text{R}_3 = \text{C}_k\text{H}_{2k+1}$

$$12n + 2n - 1 + 12m + 2m + 1 + 12k + 2k + 1 = 631,$$

$$n + m + k = 45.$$

Дальше действуем подбором.

Вариант 1: $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{COOH}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$.

Проверяем массовую долю брома в $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{COOH}$:

$$\omega(\text{Br}) = 160 / 414 = 0.386 - \text{слишком много, не подходит по условию задачи.}$$

Вариант 2: $C_{17}H_{33}COOH$, $C_{13}H_{27}COOH$, $C_{15}H_{31}COOH$

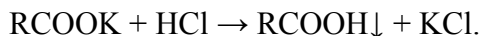
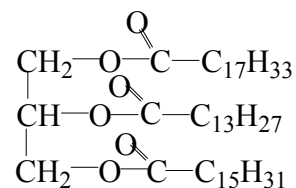
Проверяем массовую долю брома в $C_{17}H_{33}Br_2COOH$:

$$\omega(Br) = 160 / 442 = 0.362 \text{ (36.2\%)} - \text{подходит.}$$

Структурная формула жира показана на рисунке.

Напомним, что природные жиры, к которым относится и молочный жир, содержат остатки карбоновых кислот исключительно с четным числом атомов углерода.

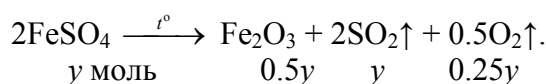
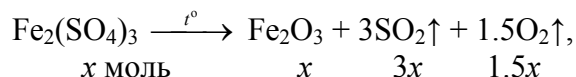
При подкислении раствора, образующегося при гидролизе такого жира, нерастворимые карбоновые кислоты будут выпадать в осадок.



15. Смесь, состоящую из двух твердых соединений и содержащую 12.5% железа, 17.5% серы, 70% кислорода по молям, прокалили в замкнутом сосуде без доступа воздуха. Твердый остаток состоит из одного соединения массой 100 г. Плотность по водороду полученной газовой смеси равна 26.93. Установите качественный и количественный (по молям) состав исходной смеси. Будет ли растворяться твердый остаток при добавлении к нему растворов соляной кислоты или гидроксида натрия? Запишите соответствующие уравнения реакций.

14 баллов

Решение: Можно предположить компоненты смеси: FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeS_2 , $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ и разные другие варианты. При анализе мольного содержания кислорода в вышеперечисленных кислородсодержащих веществах оказывается, что только в сульфате железа (III) оно выше, чем 70%, следовательно, сульфат железа (III) обязательно должен присутствовать в смеси. Более того, сера и кислород соотносятся между собой по молям, как 1 : 4, следовательно, в смеси присутствуют только сульфаты. Это $Fe_2(SO_4)_3$ и $FeSO_4$. Запишем уравнения термического разложения:



Твердый остаток – оксид железа (III). Составляем два уравнения:

$$\chi(Fe) = (2x + y) / (2x + 3x + 12x + y + y + 4y) = (2x + y) / (17x + 6y) = 0.125,$$
$$m(Fe_2O_3) = x \cdot 160 + 0.5y \cdot 160 = 100.$$

Решаем систему двух уравнений, находим $x = 0.5$ моль, $y = 0.25$ моль.

Газовая смесь будет состоять из оксида серы и кислорода:

$$v(SO_2) = 3x + y = 1.75 \text{ моль,}$$
$$v(O_2) = 1.5x + 0.25y = 0.75 + 0.0625 = 0.8125 \text{ моль,}$$
$$\chi(SO_2) = 0.683.$$

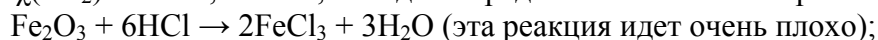
Для проверки рассчитаем среднюю молярную массу газовой смеси:

$$M(\text{смеси}) = 26.93 \cdot 2 = 53.86 \text{ г/моль.}$$

С другой стороны

$$M(\text{смеси}) = \chi(SO_2) \cdot 64 + (1 - \chi(SO_2)) \cdot 32 = 53.86,$$

откуда $\chi(SO_2) = 0.686$, значит, исходное предположение было верно.



Ответ: 0.5 моль $Fe_2(SO_4)_3$, 0.25 моль $FeSO_4$.