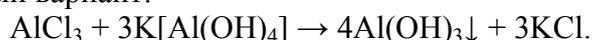


## Вариант 2

1. При сливании двух водных растворов различных солей алюминия выпал осадок. Приведите уравнение возможной реакции. (4 балла)

Решение. Возможный вариант:



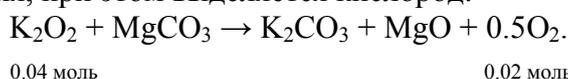
2. Смесь 4.40 г  $\text{K}_2\text{O}_2$  и 5.04 г  $\text{MgCO}_3$  прокалили при  $900^\circ\text{C}$  в вакуумированной ампуле объемом 250 мл. Какое давление установилось в ампуле после охлаждения продуктов реакции до  $25^\circ\text{C}$ ? (8 баллов)

Решение. Найдем количества пероксида и карбоната магния:

$$\nu(\text{K}_2\text{O}_2) = \frac{m}{M} = \frac{4.4}{110} = 0.04 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{MgCO}_3) = \frac{5.04}{84} = 0.06 \text{ моль}.$$

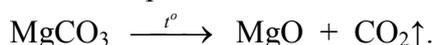
При сплавлении карбоната магния и пероксида калия образуется термически более устойчивый карбонат калия, при этом выделяется кислород:



0.04 моль

0.02 моль

Также будет разлагаться избыток карбоната магния:



0.06 - 0.04 = 0.02 моль

0.02 моль

Суммарное количество газов в ампуле после завершения реакций:

$$\nu = 0.02 + 0.02 = 0.04 \text{ моль}.$$

Если принять, что при охлаждении состав газовой фазы не изменяется, то давление в ампуле составит

$$p = \frac{\nu RT}{V} = \frac{0.04 \cdot 8.314 \cdot 298}{0.25} = 396.4 \text{ кПа}.$$

Примечание. Можно учесть, что при охлаждении ампулы при таком высоком давлении (порядка 4 атм) выделившийся углекислый газ будет связываться оксидом магния, хотя  $\text{MgO}$  менее активен, чем  $\text{CaO}$  (см. Вариант 1).

3. В результате реакции 2.76 г толуола с бромом на свету выделился газ, который был поглощен водой, при этом было получено 2 л раствора с pH 1.7. Установите количества органических соединений, полученных в результате реакции. (8 баллов)

Решение. В результате реакции толуола с бромом выделяется бромоводород, который полностью растворяется в воде. Зная pH водного раствора, можно вычислить количество  $\text{HBr}$  в растворе.

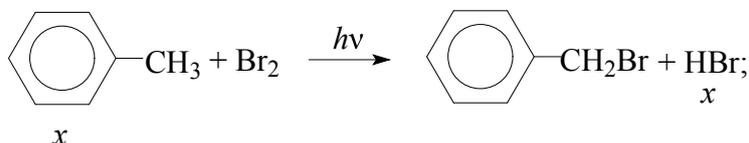
$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1.7} = 0.02 \text{ моль/л}.$$

$$\nu(\text{HBr}) = c \cdot V = 0.02 \cdot 2 = 0.04 \text{ моль}.$$

$$\nu(\text{C}_7\text{H}_8) = \frac{m}{M} = \frac{2.76}{92} = 0.03 \text{ моль}.$$

$$\nu(\text{C}_7\text{H}_8) : \nu(\text{HBr}) = 0.03 : 0.04 = 1 : 1.333.$$

При соотношении  $\nu(\text{C}_7\text{H}_8) : \nu(\text{HBr}) = 1 : 1$  образуется только монобромпроизводное, а при соотношении  $1 : 2$  – только дибромпроизводное. Значит, в нашем случае могут протекать две реакции:





$$\begin{cases} x + y = 0.03; \\ 5x + 8y = 0.18. \end{cases}$$

Ее решение:  $x = 0.02$ ,  $y = 0.01$  (моль).

В конечном растворе содержатся хлорид рубидия, фосфит рубидия и фосфат рубидия:

$$v(\text{RbCl}) = 3x + 5y = 0.11 \text{ моль, } m(\text{RbCl}) = 13.3 \text{ г,}$$

$$v(\text{Rb}_2\text{HPO}_3) = 0.02 \text{ моль, } m(\text{Rb}_2\text{HPO}_3) = 5 \text{ г,}$$

$$v(\text{Rb}_3\text{PO}_4) = 0.01 \text{ моль, } m(\text{Rb}_3\text{PO}_4) = 3.5 \text{ г.}$$

Ответ: 13.3 г RbCl, 3.5 г Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 5 г Rb<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>.

6. Для газофазной реакции  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$  разница энергий активации прямой и обратной реакций равна 21 кДж/моль. Константа равновесия при температуре 350°C равна 0.01. Определите, во сколько раз константа скорости прямой реакции будет меньше константы скорости обратной реакции при температуре 500 К? (10 баллов)

Решение. Введем обозначения:  $K$  – константа равновесия,  $k_1$  – константа скорости прямой реакции,  $k_2$  – константа скорости обратной реакции при температуре  $T = 350^\circ\text{C} = 623 \text{ К}$ ,  $k'_1$  – константа скорости прямой реакции,  $k'_2$  – константа скорости обратной реакции при температуре  $T' = 500 \text{ К}$ . Разница энергий активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta E = E_1 - E_2.$$

Константа равновесия реакции связана с константами скорости прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывает уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Тогда

$$\frac{k'_2}{k'_1} = \frac{A_2}{A_1} \cdot e^{\frac{-E_2 + E_1}{RT'}} = \frac{A_2}{A_1} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT'}},$$

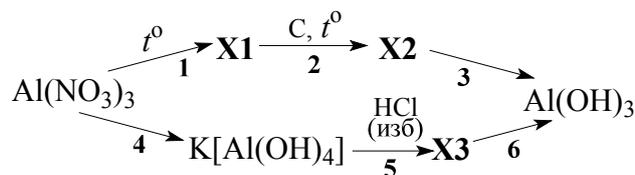
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{-E_1 + E_2}{RT}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{RT}} = 0.01,$$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{k_2}{k_1} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} = \frac{1}{K} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} = 100 \cdot e^{\frac{21000}{8.314 \cdot 623}} = 1.73,$$

$$\frac{k'_2}{k'_1} = 1.73 \cdot e^{\frac{21000}{8.314 \cdot 500}} = 270.$$

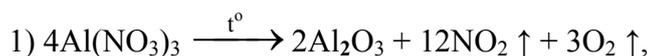
Ответ: в 270 раз.

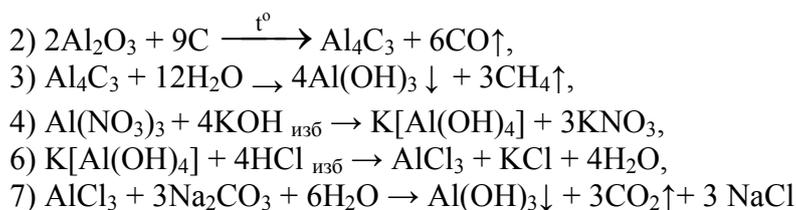
7. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям, и укажите условия их проведения (все вещества X содержат алюминий).



(12 баллов)

Решение.

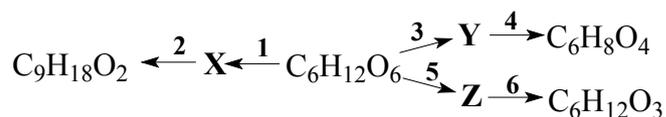




или  $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH}_{\text{недост.}} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}.$

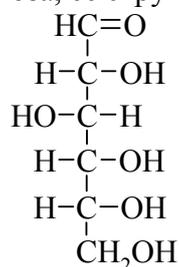
Ответ: **X1** –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , **X2** –  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , **X3** –  $\text{AlCl}_3$ .

8. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



Укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций. (12 баллов)

Решение. Вещество  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  – глюкоза, ее структурная формула



1)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{фермент}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} + 2\text{H}_2\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow$  (маслянокислое брожение),

$\text{H}^+, t^\circ$

2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_5\text{H}_{11} + \text{H}_2\text{O},$

3)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  (молочнокислое брожение),

4)  $2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \xrightarrow{t^\circ} \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \diagdown \quad / \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{C} \\ / \quad \diagup \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \quad \text{C} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O},$

5)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2\uparrow$  (спиртовое брожение),

$\text{H}^+, t^\circ$

6)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}.$

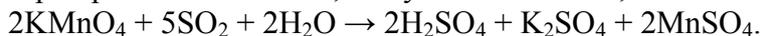
Ответ: **X** – масляная кислота, **Y** – молочная кислота, **Z** – этанол.

9. Газовую смесь, образовавшуюся при сжигании 31.25 г природного дипептида, пропустили через избыток баритовой воды. Определите массу выпавшего осадка, если известно, что исходная газовая смесь может обесцветить 125 мл водного раствора перманганата калия с концентрацией 0.4 моль/л. Установите аминокислотный состав дипептида. (14 баллов)

Решение. Общая формула дипептида  $\text{NH}_2-\text{CHR}^1-\text{CO}-\text{NH}-\text{CHR}^2-\text{COOH}$ , где  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  могут быть как одинаковыми, так и разными. При сжигании любых дипептидов образуются

CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Если в состав дипептида входит серосодержащая аминокислота, например, цистеин, то в продуктах сгорания будет находиться и сернистый газ SO<sub>2</sub>.

По условию задачи газовая смесь, образовавшаяся при сжигании дипептида, обесцвечивает раствор перманганата калия, что указывает на то, что в ней содержится SO<sub>2</sub>:



По условию задачи  $\nu(\text{KMnO}_4) = c \cdot V = 0.4 \cdot 0.125 = 0.05$  моль,

тогда  $\nu(\text{SO}_2) = 2.5 \cdot 0.05 = 0.125$  моль

Если радикалы R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> различные, то  $\nu(\text{дипептида}) = \nu(\text{SO}_2) = 0.125$  моль, и тогда

молярная масса дипептида  $M = \frac{m}{\nu} = \frac{31.25}{0.125} = 250$  г/моль. Исходя из общей формулы

дипептида, находим:

$$16 + 13 + R^1 + 43 + 13 + R^2 + 45 = 250,$$

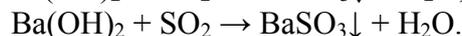
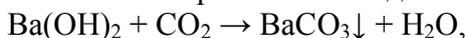
отсюда  $R^1 + R^2 = 250 - 130 = 120$  (г/моль).

Если серосодержащая кислота – цистеин, то R<sup>1</sup> = 47 и R<sup>2</sup> = 120 – 47 = 73. Значит, вторая аминокислота – глутаминовая кислота (R<sup>2</sup> – это –(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–COOH).

Брутто-формула дипептида – C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S.



Отсюда  $\nu(\text{CO}_2) = 8 \cdot 0.125 = 1.0$  моль. Образование осадка:



Тогда  $\nu(\text{BaCO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = 1$  моль,

$$m(\text{BaCO}_3) = 1 \cdot 197 = 197.0 \text{ г},$$

$$\nu(\text{BaSO}_3) = \nu(\text{SO}_2) = 0.125 \text{ моль},$$

$$m(\text{BaSO}_3) = 0.125 \cdot 217 = 27.13 \text{ г}.$$

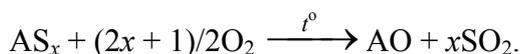
Масса осадка равна 197.0 + 27.13 = 224.13 г.

Участники олимпиады обнаружили еще одно решение этой задачи. Если серосодержащей аминокислотой в составе дипептида являлся метионин (R<sup>1</sup> – это –(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–SH–CH<sub>3</sub>) с массой радикала 75 г/моль, тогда второй радикал должен иметь массу 120 – 75 = 45 г/моль. Эта масса соответствует треонину (R<sup>2</sup> – это –CH(OH)–CH<sub>3</sub>).

*Ответ:* цистеин, глутаминовая кислота (или метионин, треонин), 224.13 г.

**10.** 33.6 г сульфидного минерала ковеллина состава AS<sub>x</sub> (металл А может проявлять в соединениях степени окисления +1 и +2) подвергли обжигу в избытке кислорода. При обжиге образовался твердый остаток и выделился газ, который был пропущен через иодную воду. Добавление избытка раствора хлорида бария к раствору, образовавшемуся после полного поглощения газа иодной водой, привело к образованию 81.55 г белого осадка. Твердый остаток после обжига был полностью растворен в строго необходимом количестве 33%-ной азотной кислоты, при этом образовался раствор, массовая доля соли в котором составила 40.7%, выделения газа при растворении не происходило. Добавление к полученному раствору раствора иодида калия привело к образованию бурого раствора и выпадению белого осадка. Определите состав минерала ковеллина и массу белого осадка, выпавшего после добавления иодида калия. **(14 баллов)**

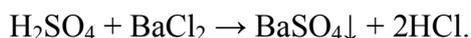
*Решение.* При обжиге минерала образовался оксид состава A<sup>2+</sup>O и выделился сернистый газ:



При пропускании сернистого газа в иодную воду произошло его окисление до серной кислоты, иодная вода при этом обесцветилась:



Добавление избытка раствора хлорида бария привело к выпадению белого осадка BaSO<sub>4</sub>:



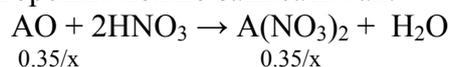
По количеству выпавшего осадка BaSO<sub>4</sub>

$$v(\text{BaSO}_4) = \frac{81.55}{233} = 0.35 \text{ моль}$$

можно определить, что при обжиге выделилось 0.35 моль SO<sub>2</sub>. Следовательно,

$$v(\text{AS}_x) = v(\text{AO}) = \frac{0.35}{x} \text{ моль.}$$

При растворении твердого остатка после обжига в 33%-ной азотной кислоте выделения газа не произошло, это означает, что в составе твердого остатка – только оксид АО. Присутствие оксида А<sub>2</sub>О привело бы к окислительно-восстановительной реакции и выделению NO. Реакцию растворения можно записать так:



Рассчитаем массу раствора 33%-ной азотной кислоты, необходимого для полного растворения (0.35/х) моль оксида АО:

$$m(\text{р-ра HNO}_3) = \frac{2 \cdot 0.35 \cdot 63}{x \cdot 0.33} = \frac{133.6}{x} \text{ (г).}$$

Тогда  $\omega(\text{A}(\text{NO}_3)_2) = 0.407 = \frac{m(\text{A}(\text{NO}_3)_2)}{m(\text{АО}) + m(\text{р-ра HNO}_3)} =$

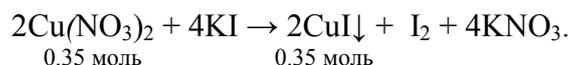
$$= \frac{(M + 124) \cdot \frac{0.35}{x}}{(M + 16) \cdot \frac{0.35}{x} + \frac{133.6}{x}},$$

где *M* – молярная масса металла А. Решая это уравнение, получаем, что *M* = 64 (г/моль), т. е. металл А – это медь.

Так как  $v(\text{CuS}_x) = \frac{m(\text{CuS}_x)}{M(\text{CuS}_x)} = \frac{33.6}{64 + 32x} = \frac{0.35}{x}$ , определяем, что *x* = 1.

Значит, минерал ковеллин имеет состав CuS.

При растворении 0.35 моль CuO в азотной кислоте образовался нитрат меди Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в количестве 0.35 моль (отсутствие выделения газа подтверждает, что в результате обжига образовался именно CuO). Добавление иодида калия к раствору этой соли приводит к окислительно-восстановительной реакции:



Раствор имеет бурый цвет, так как образовавшийся I<sub>2</sub> образует с избытком ионов I<sup>-</sup> окрашенный комплексный ион [I<sub>3</sub><sup>-</sup>]. В осадок выпадает белый иодид меди (I). Его масса

$$m(\text{CuI}) = 191 \cdot 0.35 = 66.85 \text{ г.}$$

*Ответ:* CuS, осадок – CuI, 66.85 г.