

Олимпиада «Ломоносов»
Заключительный тур
10 класс

1. Бинарное вещество имеет ионное строение. Общее число электронов во всех положительных ионах в 4 раза меньше общего числа электронов во всех отрицательных ионах. Предложите возможную формулу вещества и докажите, что она соответствует условию. Напишите электронную конфигурацию отрицательного иона в основном состоянии и положительного иона в первом возбужденном состоянии. **(8 баллов)**

Решение. Если ионы имеют конфигурацию инертного газа, то число электронов в них может быть равно 2, 10, 18, 36, 54, 86. Видно, что в этом ряду нет ни одной пары чисел, отличающихся в 4 раза. Но есть пара чисел, отличающихся в 2 раза – 18 и 36. Тогда, чтобы соответствовать условию задачи, отрицательный ион должен иметь 36 электронов, а число отрицательных ионов должно быть в 2 раза больше, чем положительных. Т.е., анион с 36 электронами – однозарядный, Br^- , а катион с 18 электронами – двухзарядный, Ca^{2+} . Формула вещества – CaBr_2 .

Конфигурация иона Br^- в основном состоянии: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

Конфигурация катиона Ca^{2+} в первом возбужденном состоянии: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^5 4s^1$
(произошел переход электрона $3p \rightarrow 4s$)

Формально подходят также соединения CuI_2 (не существует) и ZrBr_4 (не может быть однозначно отнесен к ионным соединениям).

Ответ: CaBr_2 .

Система оценивания:

Разумные рассуждения о составе вещества – 2 балла

Формула вещества – 6 баллов, сюда входят 2 балла за разумные рассуждения о составе вещества.

Электронные конфигурации – по 1 балл за каждую, всего 2 балла
(электронные конфигурации неправильных ионов не оцениваются)

Всего – 8 баллов

2. Навеску кристаллогидрата гидрофосфата натрия массой 10.00 г выдержали в течение длительного времени при 300 °С. Масса полученного твердого вещества составила 7.47 г. Определите формулы исходного и конечного веществ. Ответ подтвердите расчетом. **(8 баллов)**

Решение. При нагревании происходит полное отщепление кристаллизационной воды и дегидратация кислой соли:

$$\begin{aligned} 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} &\xrightarrow{t} \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + (2x+1)\text{H}_2\text{O} \\ v(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7) &= 7.47 / 266 = 0.0281 \text{ моль,} \\ v(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) &= 2 \cdot 0.0281 = 0.0562 \text{ моль,} \\ M(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) &= 10 / 0.0562 = 178 \text{ г/моль.} \\ 178 &= 142 + 18x, \\ x &= 2. \end{aligned}$$

Ответ: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Система оценивания:

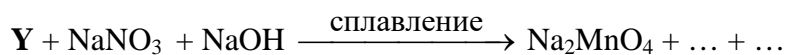
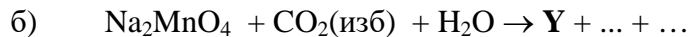
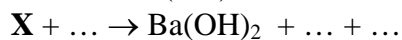
Суммарное уравнение дегидратации – 4 балла, в том числе уравнение отщепления кристаллизационной воды – 2 балла, уравнение дегидратации кислой соли – 2 балла.

Уравнение для расчета x – 2 балла

Правильная формула кристаллогидрата – 2 балла (формула без расчета не оценивается, 0 баллов)

Всего – 8 баллов

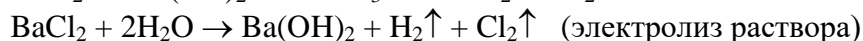
3. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим схемам превращений:



Определите неизвестные вещества.

(8 баллов)

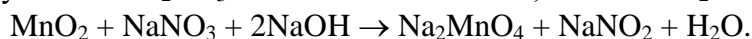
Решение. а) **X** – BaCl_2



б) **Y** – MnO_2



(реакция с получением Na_2CO_3 засчитывается за 50%, так как CO_2 по условию в избытке)



Ответ: **X** – BaCl_2 , **Y** – MnO_2 .

Система оценивания:

Уравнения – $4 \times 2 = 8$ баллов

Всего – 8 баллов

4. Аммиак объемом 200 литров (н. у.) растворили в одном литре воды. Полученный раствор охладили до -60°C , в результате чего из раствора выпал осадок – чистый лед. Рассчитайте массовую долю аммиака в исходном растворе и найдите массу выпавшего осадка, если известно, что массовая доля аммиака в насыщенном при -60°C водном растворе равна 27%.

(10 баллов)

Решение. Рассчитаем массовую долю аммиака в исходном растворе:

$$m(\text{NH}_3) = 17 \cdot (200 / 22.4) = 152 \text{ г},$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ г},$$

$$\omega(\text{NH}_3) = 152 / (1000 + 152) = 0.132 \text{ (или 13.2\%)}.$$

Пусть при охлаждении раствора выпадет x г льда, $\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$, тогда для массовой доли NH_3 в образовавшемся насыщенном растворе получим уравнение:

$$\omega(\text{NH}_3) = 152 / (1152 - x) = 0.27,$$

$$x = 589 \text{ (г)}.$$

Ответ. 13.2% NH_3 , 589 г льда.

Система оценивания:

Масса NH_3 – 2 балла

Масса раствора – 1 балл

Массовая доля NH_3 – 3 балла

Уравнение для массовой доли насыщенного раствора при -60°C – 2 балла

Масса льда – 2 балла

Всего – 10 баллов

5. Навеску металла массой 8.96 г полностью растворили в 200 г 35%-ной азотной кислоты, при этом выделилось 5.376 л (н. у.) смеси двух газов, по плотности равной фтору. Найдите состав смеси (в об.%). Определите металл и напишите суммарное уравнение его растворения в этих условиях. Рассчитайте массовую долю нитрата металла в полученном растворе.

(14 баллов)

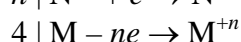
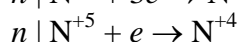
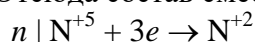
Решение. Массовая доля HNO_3 достаточно велика, поэтому можно предположить, что выделяются NO (x моль) и NO_2 (y моль)

$$v(\text{смеси}) = x + y = 5.376 / 22.4 = 0.24 \text{ моль}$$

$$M(\text{смеси}) = (30x + 46y) / (x + y) = M(\text{F}_2) = 38 \text{ г/моль.}$$

Решение полученной системы двух уравнений дает $x = 0.12$, $y = 0.12$ (моль).

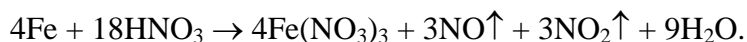
Отсюда состав смеси: 50% NO , 50% NO_2 (по объему).



Азотная кислота принимает $0.12 \cdot 3 + 0.12 = 0.48$ моль электронов, а металл – их отдает:

$$v(\text{M}) = 0.48 / n, M(\text{M}) = 8.96 / (0.48/n) = 18.67n.$$

Решая методом перебора, при $n = 3$, получим $M = 56$ г/моль – это Fe. Суммарное уравнение реакции:



Найдем массовую долю нитрата:

$$v(\text{Fe}) = 8.96 / 0.56 = 0.16 \text{ моль} = v(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3),$$

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0.16 \cdot 242 = 38.72 \text{ г}$$

$$m(\text{раствора}) = 8.96 + 200 - 0.24 \cdot 38 = 199.84 \text{ г,}$$

$$\omega(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 38.72 / 199.84 = 0.194 \text{ (или 19.4\%).}$$

Ответ: 50% NO , 50% NO_2 (по объему), Fe, 19.4%.

Система оценивания:

Состав газовой смеси – 4 балла

(из них 1 балл – качественный состав, 1 балл – моли, 1 балл – средняя молярная масса)

Определение железа – 4 балла

Суммарное уравнение реакции – 2 балла

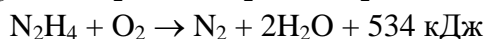
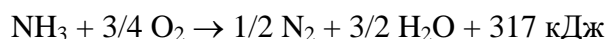
(если записаны два уравнения по отдельности – всего 1 балл)

Массовая доля нитрата железа – 4 балла

Всего – 14 баллов

6. Теплоты сгорания аммиака и газообразного гидразина (N_2H_4) равны 317 и 534 кДж/моль соответственно. В обоих случаях продукты сгорания – азот и пары воды. Определите энергию связи N–N в гидразине, если энергия связи $\text{N}\equiv\text{N}$ составляет 945 кДж/моль. Примите, что энергия связи N–H одинакова в аммиаке и гидразине. (16 баллов)

Решение. Первый способ:



По следствию из закона Гесса

$$317 = 1/2 \cdot 945 + 3E(\text{O–H}) - 3E(\text{N–H}) - 3/4 E(\text{O=O})$$

$$534 = 945 + 4E(\text{O–H}) - 4E(\text{N–H}) - E(\text{N–N}) - E(\text{O=O})$$

Умножим первое уравнение на 4, второе – на 3:

$$1268 = 2 \cdot 945 + 12E(\text{O–H}) - 12E(\text{N–H}) - 3E(\text{O=O})$$

$$1602 = 3 \cdot 945 + 12E(\text{O–H}) - 12E(\text{N–H}) - 3E(\text{N–N}) - 3E(\text{O=O})$$

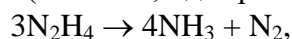
Вычтем из второго уравнения первое:

$$334 = 945 - 3E(\text{N–N}),$$

$$E(\text{N-N}) = 204 \text{ кДж/моль.}$$

Второй способ.

Запишем следующее уравнение (неважно, идет реакция на самом деле или нет):



и рассчитаем теплоту реакции двумя способами – через теплоты сгорания и через энергии связи:

$$Q = 3Q_{\text{сгор}}(\text{N}_2\text{H}_4) - 4Q_{\text{сгор}}(\text{NH}_3) - Q_{\text{сгор}}(\text{N}_2) = 3 \cdot 534 - 4 \cdot 317 - 0 = 334 \text{ кДж/моль}$$

$$Q = E(\text{N}\equiv\text{N}) - 3E(\text{N-N}) = 945 - 3E(\text{N-N}) \text{ (кДж/моль)}$$

Отсюда $E(\text{N-N}) = 204 \text{ кДж/моль.}$

Ответ: 204 кДж/моль.

Система оценивания:

1 способ

Уравнения сгорания – $2 \times 4 = 8$ баллов

Правильное выражение для теплоты реакции через энергии связи и правильный ответ – 8 баллов

Всего – 16 баллов

2 способ

Уравнение реакции – 8 баллов

Запись теплоты реакции через теплоты сгорания – 2 балла

Запись теплоты реакции через энергии связи – 2 балла

Правильный ответ – 4 балла

Всего – 16 баллов

7. При нагревании происходит взаимодействие 17.7 г смеси изомерных органических веществ **A** и **B**, относящихся к одному классу соединений и не содержащих кратных связей углерод–углерод, со 100 мл 15%-ного водного раствора гидроксида калия (плотность 1.12 г/мл). Образуется смесь, состоящая из соли **C** и двух соединений **D** и **E**, являющихся ближайшими гомологами, которые образуются в мольном соотношении 1 : 2. Определите строение соединений **A – E**, приведите уравнения реакций. **(16 баллов)**

Решение. Наиболее простой вариант – это щелочной гидролиз изомерных сложных эфиров, приводящий к получению одной и той же соли **C** и двух спиртов **D** и **E**, являющихся ближайшими гомологами и образующихся в соотношении 1 : 2.

Найдем количество гидроксида калия:

$$v(\text{KOH}) = 100 \cdot 1.12 \cdot 0.15 / 56 = 0.3 \text{ моль.}$$

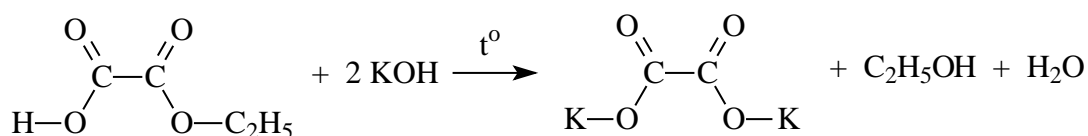
Если на один моль сложного эфира требуется один моль щелочи, тогда

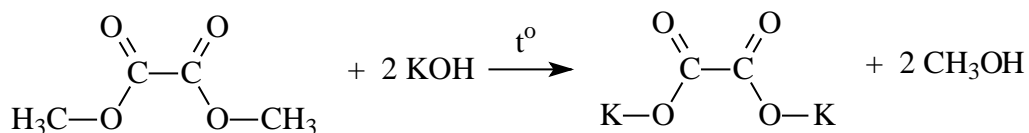
$$v(\text{эфира}) = v(\text{KOH}) = 0.3 \text{ моль.}$$

Значит, молярная масса эфира составляет

$$M(\text{эфира}) = 17.7 / 0.3 = 59 \text{ г/моль.}$$

Но это невозможно, потому что масса самого легкого эфира (метилформиата) равна 60 г/моль. Тогда предположим, что кислота – двухосновная, и на гидролиз моля эфира требуется два моля щелочи. Молярная масса эфира тогда вдвое больше и составляет 118 г/моль. Условиям задачи удовлетворяют сложные эфиры щавелевой кислоты – этилоксалат и диметилоксалат:





Ответ: **A** – моноэтиловый эфир щавелевой кислоты, **B** – диметиловый эфир щавелевой кислоты, **C** – щавелевая кислота, **D** – этанол, **E** – метанол.

Система оценивания:

Правильная молярная масса изомеров **A** и **B** – 4 балла

Структуры **A**, **B** – $2 \times 4 = 8$ баллов

Два уравнения реакций – $2 \times 2 = 4$ балла

Всего – 16 баллов

7. Шпиль Главного здания МГУ имеет красивую желто-золотистую окраску, однако в нем нет ни грамма золота. Покрытие шпиля состоит из широко распространенного хрупкого, прозрачного, бесцветного материала **X**, в который для придания окраски добавлены оксиды **Y** и **Z**. В обоих оксидах элементы четырехвалентны. В оксиде **Y** масса элемента в 4.375 раза больше массы кислорода. Оксид **Z** получают из хлорида металла двумя способами: гидролизом с парами воды и прокаливанием в атмосфере кислорода. В первой реакции степени окисления элементов не изменяются, вторая является реакцией замещения. Для получения 100 г **Z** требуется минимально 237.5 г хлорида.

Назовите вещество **X** и перечислите четыре основных элемента, которые входят в его состав. Определите формулы веществ **Y** и **Z** (подтвердите расчетом). Напишите уравнения реакций получения **Z**. (20 баллов)

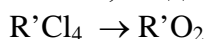
Решение. Широко распространенный хрупкий, прозрачный, бесцветный материал **X** – очевидно, стекло. В его состав входят элементы Na, Ca, Si, O.

Обозначим формулу оксида **Y** – RO_2 . Тогда из условия на массы металла и кислорода следует:

$$M(\text{R}) / (2M(\text{O})) = 4.375,$$

откуда $M(\text{R}) = 4.375 \cdot 32 = 140$ г/моль – это церий. Оксид **Y** – CeO_2 .

Теперь определим оксид **Z** (обозначим его $\text{R}'\text{O}_2$). Гидролиз хлорида металла происходит без изменения степеней окисления, следовательно, формула хлорида – $\text{R}'\text{Cl}_4$:



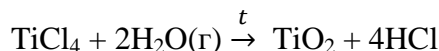
По условию задачи

$$\begin{aligned} M(\text{R}'\text{Cl}_4) / M(\text{R}'\text{O}_2) &= 237.5 / 100 \\ (M(\text{R}') + 142) / (M(\text{R}') + 32) &= 2.375, \end{aligned}$$

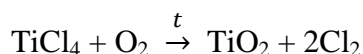
откуда $M(\text{R}') = 48$ г/моль, это – титан. Оксид **Z** – TiO_2 .

Добавка CeO_2 придает стеклу желтоватый цвет, а в сочетании с TiO_2 – золотисто-желтый.

Уравнения реакций:



Реакция с кислородом – реакция замещения, следовательно, в ней образуется простое вещество, это – Cl_2 :



Система оценивания:

Вещество **X** – 4 балла

Элементы – 2 балла

(2 или 3 элемента из 4-х – 1 балл, один элемент – 0 баллов)

Формула **Y** с расчетом – 4 балла

(формула без расчета – 0 баллов)

Формула **Z** – 6 баллов

(из них – 2 балла за общую формулу хлорида)

Два уравнения реакций – $2 \times 2 = 4$ балла

(правильные продукты с неправильными коэффициентами – по 1 баллу)

Всего – 20 баллов