



## МАТЕРИАЛЫ ЗАДАНИЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ «ЛОМОНОСОВ» ПО ХИМИИ

### ОТБОРОЧНЫЙ ЭТАП

#### Задания и их решения

1. Приведите формулы веществ, в которых атом кислорода имеет степень окисления: а) +2, б) +1, в) -1, г) -1/2, д) -1/3. Укажите, какое строение имеют эти вещества – молекулярное или немолекулярное.

Ответ.

- а)  $F_2O$  – дифторид кислорода, состоит из молекул  $F-O-F$ ;  
б)  $F_2O_2$  – дифторид диоксида, состоит из молекул  $F-O-O-F$ ;  
в)  $H_2O_2$  – пероксид водорода, состоит из молекул  $H-O-O-H$   
или  $Na_2O_2$  – пероксид натрия, состоит из ионов  $Na^+$  и  $O_2^{2-}$ ;  
г)  $KO_2$  – надпероксид калия, состоит из ионов  $K^+$  и  $O_2^-$ ;  
д)  $KO_3$  – озонид калия, состоит из ионов  $K^+$  и  $O_3^-$ .

2. В оксиде какого элемента массовая доля кислорода наибольшая? Какой оксид находится на втором месте по этому показателю?

Решение:

Общая формула бинарных кислородсодержащих соединений –  $R_xO_y$ . Но если ограничиться оксидами элементов с постоянной валентностью, то число неизвестных переменных можно сократить –  $R_2O_n$ , где  $n$  – степень окисления элемента ( $n$  изменяется от 1 до 8).

В задаче – две неизвестных величины: атомная масса элемента (обозначим её  $M$ ) и степень окисления  $n$ . Запишем выражение для массовой доли кислорода:

$$\omega(O) = \frac{16n}{2M + 16n} = \frac{1}{\frac{M}{8n} + 1}.$$

Надо найти максимальное значение этого выражения. Для того, чтобы выражение было максимальным, знаменатель должен быть минимальным. Значит, надо найти элемент, у которого отношение атомной массы к степени окисления (это отношение иногда называют эквивалентом) – наименьшее. Очевидно, что это – водород,  $M = 1$ ,  $n = 1$ . Искомый оксид – вода,  $H_2O$ .

Перебирая отношение  $M/n$  для элементов 2-го и 3-го периодов (за исключением O, F, Ne, Ar), находим, что оно принимает минимальное значение для азота:  $14/5 = 2.8$ . Таким образом, на втором после воды месте по массовой доле кислорода стоит высший оксид азота  $N_2O_5$ .

Ответ.  $H_2O$ ,  $N_2O_5$ .

3. В природе известны два устойчивых изотопа водорода и три устойчивых изотопа кислорода. Сколько существует разных типов устойчивых молекул воды?

Решение:

Для каждого устойчивого изотопа кислорода возможны три молекулы воды: обычная НОН, тяжёлая DOD и полутяжёлая HOD. Всего устойчивых изотопов кислорода – три, следовательно всего возможно 9 разных устойчивых молекул воды. Все они (в разных количествах) входят в состав природной воды.

Ответ. 9.

4. При растворении металла в избытке соляной кислоты выделилось 4.48 л газа (н. у.) и образовалось 17.8 г хлорида. Какой металл был взят?

Решение:

Обозначим степень окисления металла в образующейся соли через  $x$  ( $x = 1 \div 4$ ). Уравнение растворения металла в соляной кислоте:



$\nu(H_2) = 4.48 / 22.4 = 0.2$  моль. Согласно уравнению,  $\nu(MCl_x) = 2/x \cdot \nu(H_2) = 0.4/x$  моль.

Молярная масса хлорида:  $M(MCl_x) = 17.8 / (0.4/x) = 44.5x$  г/моль.

Атомная масса металла:  $A(M) = 44.5x - 35.5x = 9x$  г/моль.

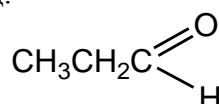
Перебором находим:  $x = 3$ ,  $A = 27$  г/моль – алюминий.

Ответ. Al.

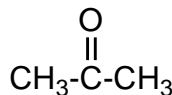
5. Напишите структурные формулы шести веществ состава  $C_3H_6O$ , относящихся к разным классам органических соединений. Какие вещества состава  $C_3H_6O$  могут существовать в виде оптических изомеров?

Ответ.

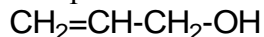
1. Альдегид – пропионовый альдегид:



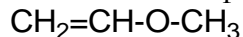
2. Кетон – ацетон:



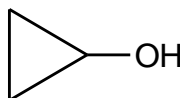
3. Непредельный спирт – аллиловый спирт:



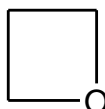
4. Непредельный простой эфир – винилметилвый эфир:



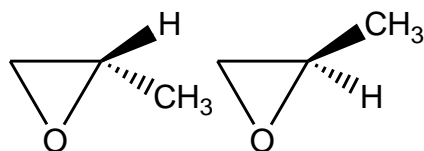
5. Циклический спирт – циклопропанол:



6. Циклический эфир – оксетан:



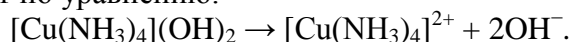
7. Циклический эфир – 2-метилоксиран существует в виде двух оптических изомеров:



6. Даны разбавленные растворы одинаковой молярной концентрации следующих веществ: LiOH,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ , KOH,  $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ . В каком растворе концентрация гидроксильных групп наибольшая?

Решение:

В разбавленных растворах одинаковой молярной концентрации наибольшая концентрация гидроксильных групп будет в растворе гидроксида тетраамминмеди (II), который полностью диссоциирует по уравнению:



7. Какие из перечисленных ниже веществ реагируют с  $\text{KMnO}_4$ : HCl,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ? Напишите уравнения всех возможных реакций и укажите условия их протекания.

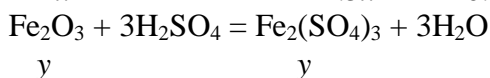
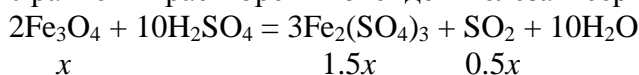
Решение:

- 1).  $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \rightarrow 5\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .
- 2).  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{K}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- 3).  $2\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
- 4).  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$ .
- 5).  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$ .
- 6).  $2\text{KMnO}_4 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- 7).  $6\text{KMnO}_4 + 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{MnSO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ .
- 8).  $2\text{KMnO}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + 2\text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ .

8. После растворения 62.4 г смеси оксида железа (II, III) и оксида железа (III) в 500 г 80 % серной кислоты масса раствора стала равной 556 г. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

Решение:

Уравнения растворения оксидов железа в серной кислоте:



Общая масса оксидов:  $232x + 160y = 62.4$ ,

масса  $\text{SO}_2$ :  $64 \cdot 0.5x = 500 + 62.4 - 556 = 6.4$ ,

откуда  $x = 0.2$ ,  $y = 0.1$ .

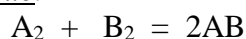
$\nu(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 1.5x + y = 0.4$  моль.

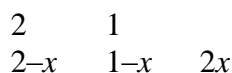
$$\omega(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{0.4 \cdot 400}{556} = 0.288 = 28.8 \%$$

Ответ. 28.8 %.

9. Если газообразные вещества  $\text{A}_2$  и  $\text{B}_2$  смешать в соотношении 2:1, то после установления равновесия число гетероядерных молекул АВ будет равно общему числу гомоядерных молекул. Рассчитайте константу равновесия  $\text{A}_2 + \text{B}_2 = 2\text{AB}$ . Во сколько раз гетероядерных молекул будет больше, если  $\text{A}_2$  и  $\text{B}_2$  смешать в равных количествах при этих же условиях?

Решение:

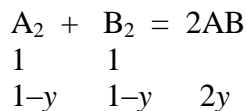




По условию,  $2x = (2-x) + (1-x)$ , откуда  $x = 0.75$ .

Константа равновесия:

$$K = \frac{(2x)^2}{(2-x)(1-x)} = \frac{1.5^2}{1.25 \cdot 0.25} = 7.2.$$



$$K = \frac{(2y)^2}{(1-y)(1-y)} = 7.2,$$

откуда  $y = 0.573$ .

$$\frac{AB}{A_2 + B_2} = \frac{2y}{(1-y) + (1-y)} = 1.34.$$

Ответ.  $K = 7.2$ ; в 1.34 раза.

**10.** Для полного гидролиза 5.8 г сложного эфира потребовалось 40 г 10 % раствора гидроксида натрия. Смесь после гидролиза нагрели с избытком подкисленного раствора перманганата калия, при этом выделилось 4.48 л (н. у.) углекислого газа. Установите строение сложного эфира, напишите уравнения реакций гидролиза и окисления.

Решение:

Для гидролиза сложного эфира одноосновной карбоновой кислоты требуется 1 моль щёлочи, сложного эфира двухосновной кислоты – 2 моль щёлочи, сложного эфира фенола – 2 моль щёлочи.

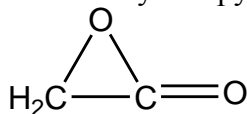
По условию  $\nu(\text{KOH}) = 40 \cdot 0.1 / 40 = 0.1$  моль. Отсюда, если исходное соединение – это эфир одноосновной кислоты, то  $\nu(\text{эфира}) = 0.1$  моль, и тогда его  $M = 58$  г/моль, если это эфир двухосновной кислоты, то  $\nu(\text{эфира}) = 0.05$ , и тогда его  $M = 116$  г/моль.

При окислении продуктов гидролиза сложного эфира образуется углекислый газ. Следовательно, в процессе окисления разрушается углеродный скелет.

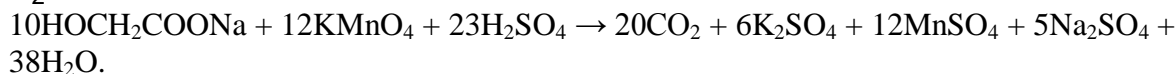
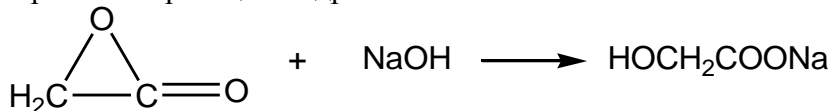
$$\nu(\text{CO}_2) = 4.48 / 22.4 = 0.2 \text{ моль.}$$

$$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{C}).$$

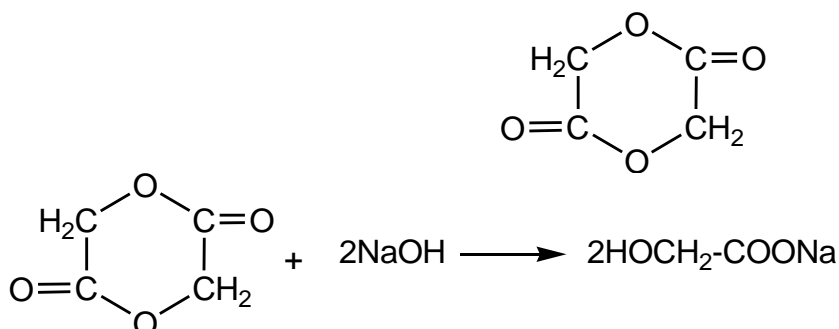
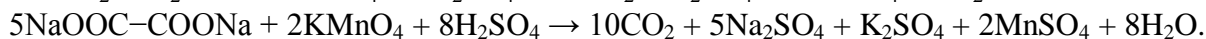
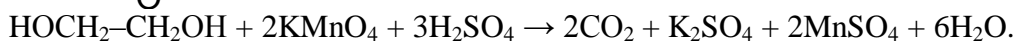
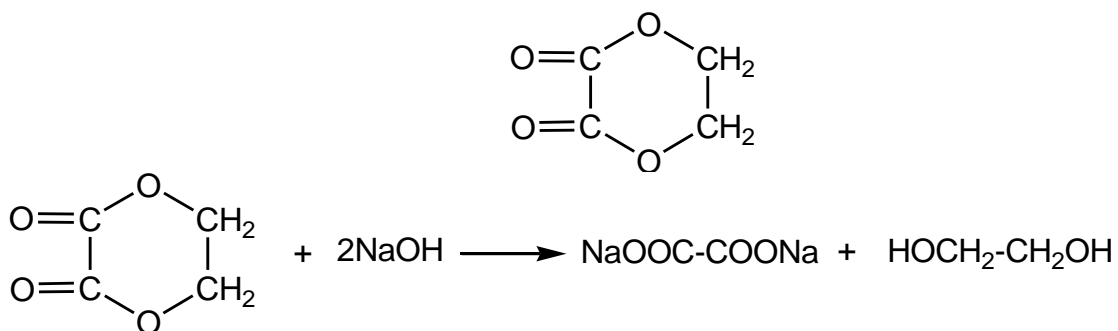
Для эфира с  $M = 58$  г/моль отношение  $\nu(\text{эфира}) : \nu(\text{C}) = 0.1 : 0.2 = 1 : 2$ . Этот сложный эфир должен содержать два атома углерода и два атома кислорода, тогда на водород остается два атома. Брутто-формуле  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  соответствует структура:



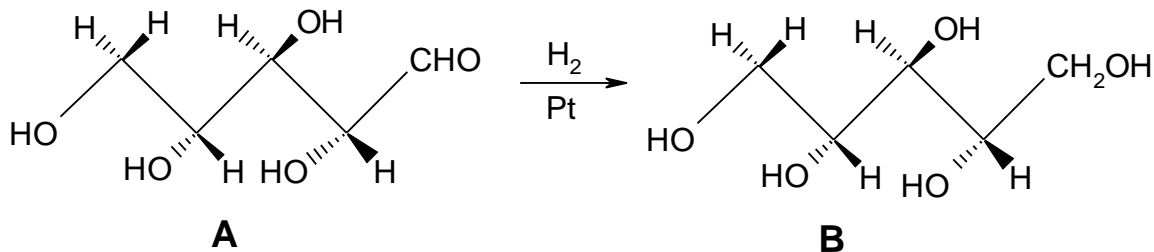
Уравнения реакций гидролиза и окисления:



Для эфира двухосновной кислоты с  $M = 116$  г/моль отношение  $\nu(\text{эфира}) : \nu(\text{C}) = 0.05 : 0.2 = 1 : 4$ . Этот сложный эфир должен содержать четыре атома углерода и четыре атома кислорода, тогда на водород остается четыре атома. Брутто-формула соединения  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Условию задачи отвечают следующие структуры:

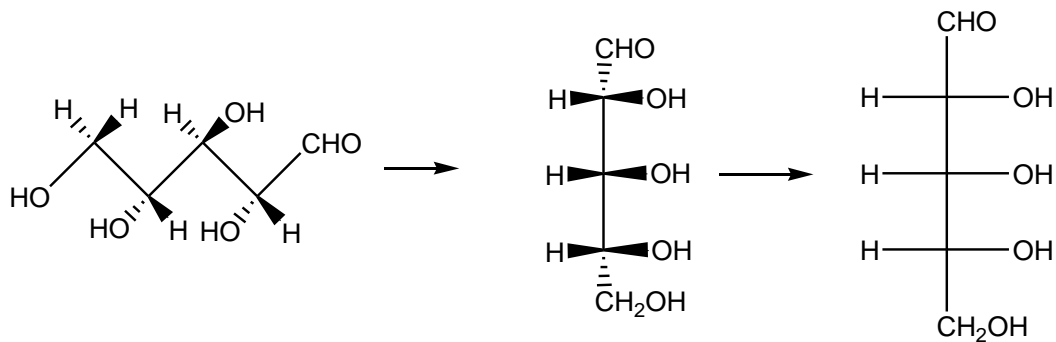


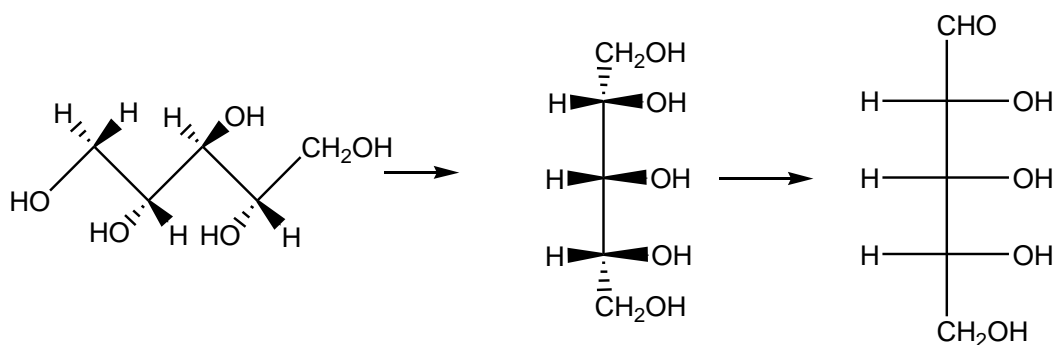
**11.** При гидрировании на платиновом катализаторе соединения **A** образуется соединение **B**. Сколько асимметрических центров имеют соединения **A** и **B**? Сколько стереоизомеров имеют эти соединения? Являются ли оптически активными соединения **A** и **B**? Ответы поясните.



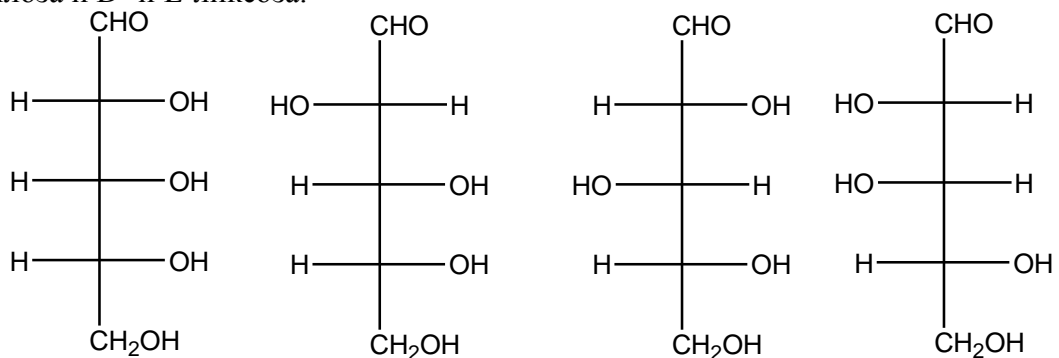
Решение:

Переведем клиновидные проекции соединений **A** и **B** в проекционные формулы Фишера:





Соединения А и В имеют по три асимметрических центра: Атомы углерода  $C_2$ ,  $C_3$  и  $C_4$ . Как видно из проекционной формулы соединения А – это альдопентоза, а именно, D-рибоза. Если молекула содержит три асимметрических центра, то число стереоизомеров равно  $2^3 = 8$ . Известно восемь изомеров альдопентоз: D- и L-рибоза, D- и L-арабиноза, D- и L-ксилоза и D- и L-ликтоза.

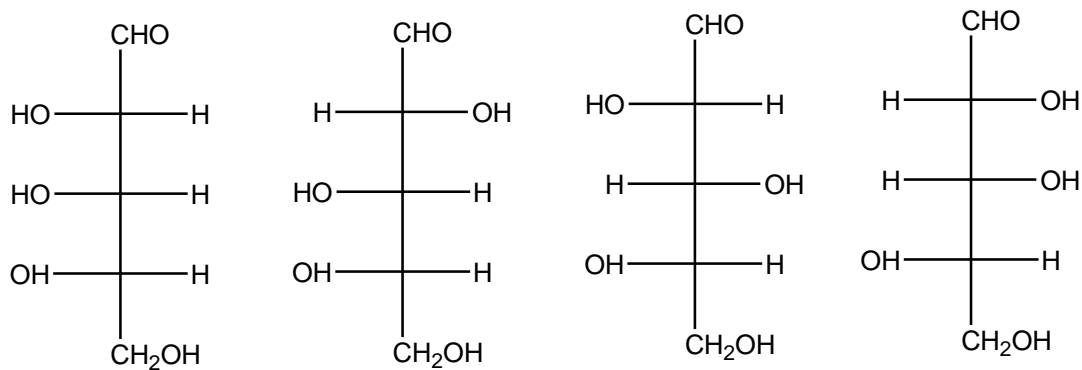


D-рибоза

D-арабиноза

D-ксилоза

D-ликтоза



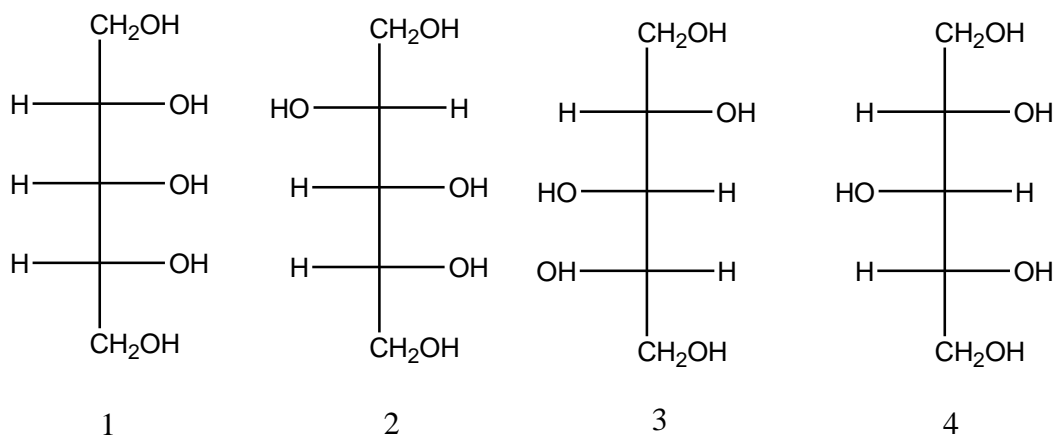
L-рибоза

L-арабиноза

L-ксилоза

L-ликтоза

Стереоизомеров пентан-1,2,3,4,5-пентаола всего четыре:

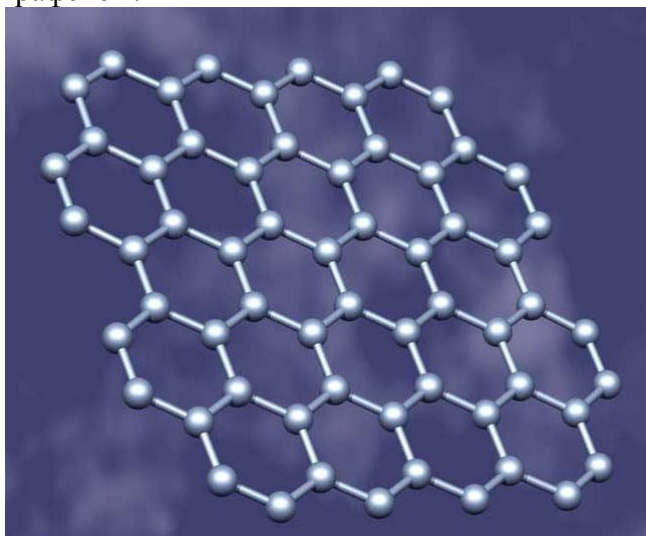


Соединения 2 и 3 – энантимеры (оптически активны). Соединения 1 и 4 оптически не активны (мезоформы), у них есть плоскость симметрии, проходящая через атом углерода C<sub>3</sub> и связанные с ним атом водорода и гидроксильную группу.

Таким образом, соединение А оптически активно, соединение В не обладает оптической активностью.

Ответ. Соединение А оптически активно, имеет 3 асимметрических центра и 8 стереоизомеров. Соединение В оптически неактивно, имеет 3 асимметрических центра и 4 стереоизомера.

**12.** Монослой графита – двумерную сетку правильных шестиугольников из атомов углерода – называют графеном.



В 2004 г. А. Гейм и К. Новоселов, работающие в Англии, смогли выделить такой слой из монокристалла графита и разместить его в виде пленки на поверхности кремниевой подложки. В октябре 2010 г. это достижение было отмечено Нобелевской премией по физике.

1. Чему равна валентность углерода в графене?
2. Рассчитайте массу графенового квадрата размером 10×10 мм. Длину связи С–С в графите найдите в справочной литературе.
3. Для насыщения свободных валентностей углерод в графене способен образовывать связи с газообразными веществами. Чему равно максимальное число атомов водорода, которые может присоединить указанный выше графеновый квадрат?

Решение:

1. Валентность углерода в графене равна III – каждый атом углерода образует три  $\sigma$ -связи с соседними атомами. Следовательно, каждый атом углерода может присоединить один атом водорода.

2. Найдём число атомов углерода в графеновом квадрате размером  $10 \times 10$  нм. Для этого сначала рассчитаем число шестиугольников (краевыми эффектами пренебрежём):

$$N_{\text{шестиуг.}} = \frac{S_{\text{кв.}}}{S_{\text{шестиуг.}}} = \frac{(10 \cdot 10^{-9})^2}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot (0.142 \cdot 10^{-9})^2} = 1.91 \cdot 10^{15}$$

где  $0.142 \cdot 10^{-9}$  м – длина связи С–С в графеновом слое.

Каждый атом углерода принадлежит трём шестиугольникам, следовательно на один шестиугольник приходится  $6/3 = 2$  атома углерода, значит общее число атомов С в графеновом квадрате:

$$N_{\text{C}} = 2N_{\text{шестиуг.}} = 3.82 \cdot 10^{15}.$$

Масса графена равна:

$$m_{\text{C}} = \frac{N_{\text{C}}}{N_{\text{A}}} M_{\text{C}} = \frac{3.82 \cdot 10^{15}}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 12 = 7.61 \cdot 10^{-8} \text{ г} = 76.1 \text{ нг}$$

3. Каждый атом углерода может присоединить один атом водорода, поэтому максимальное число атомов водорода, присоединенных к графену, равно:

$$N_{\text{H}} = 3.82 \cdot 10^{15}.$$

Ответ. 1. Валентность III. 2.  $m_{\text{C}} = 76.1$  нг. 3.  $N_{\text{H}} = 3.82 \cdot 10^{15}$ .