

**Задания первого тура отборочного этапа
Олимпиады «Ломоносов» по инженерным наукам 2016/2017
10-11 классы**

Тестовая задача (1 балл).

Юный химик для фиксации крышки на цилиндрическом лабораторном реакторе использовал тонкое железное кольцо внутренним диаметром на 0,36 мм меньшим, чем внешний диаметр крышки. Скажите, на сколько градусов необходимо нагреть кольцо, чтобы за счет равномерного теплового расширения стало возможным надеть его на крышку, если внешний диаметр крышки реактора равен 30 см? Коэффициент линейного расширения железа, из которого сделано кольцо, равен $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Решение:

Начальная длина кольца составляет $L_0 = 300\pi$ мм.

Необходимо, чтобы диаметр кольца увеличился на 0,36 мм.

Тогда конечная длина кольца составит $L_1 = 300,36\pi$ мм, а разность длин составит $\Delta L = L_1 - L_0 = 0,36\pi$ мм.

Пусть T - прирост температуры кольца в К.

Из определения коэффициента линейного расширения: $\alpha T = \Delta L/L_0$.

Тогда $T = \Delta L/(\alpha L_0) = 0,36\pi/(300\pi \cdot 1,2 \cdot 10^{-5}) = 100$ К.

Ответ: на 100 К.

Задача 1 (14 баллов).

Контейнер с грузом общей массой $M = 100$ кг опускается вертикально вниз на парашюте со скоростью $v = 10$ м/с. Чтобы ослабить удар о землю, на небольшой высоте непосредственно перед касанием срабатывает тормозной двигатель и в направлении движения выбрасывается струя раскаленных газов, возникающих в результате взрывного сгорания некоторого количества нитрометана. Какое количество нитрометана потребуется для того, чтобы полностью погасить скорость контейнера, если скорость газовой струи $u = 1$ км/с? Какая часть энергии, выделяющейся при сгорании нитрометана, переходит в кинетическую энергию истекающих газов? Для оценки принять, что при взрывном сгорании 1 кг нитрометана выделяется 5 МДж.

Решение:

Обозначим массу сгоревшего нитрометана через m . Поскольку $u \gg v$, закон сохранения импульса дает $Mv = mu$, откуда $m = Mv/u = 1$ кг. Поскольку удельная теплота сгорания нитрометана $Q = 5$ МДж/кг, доля кинетической энергии газов есть $u^2/2Q = 0,1$, т.е. 10%.

Ответ: 1 кг, 10%.

Задача 2 (14 баллов).

В реакторе с водяным охлаждением (Рис. 1) смешали оксид кальция массой 168 г и воду массой 414 г, после чего в реакторе началась экзотермическая реакция, которая продолжалась в течение $\tau = 2$ мин при постоянной температуре $t_2 = 25^\circ\text{C}$. Эта температура поддерживалась с помощью системы охлаждения. Определите мощность насоса системы охлаждения, если:

1. тепловой эффект химической реакции равен $q = 65$ кДж/моль;
2. температура реактивов и воды в системе охлаждения до реакции равна $t_1 = 20^\circ\text{C}$;
3. молярные теплоемкости гидроксида кальция и воды равны $c_n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 87,49$ Дж/моль·град и $c_n(\text{H}_2\text{O}) = 75,15$ Дж/моль·град соответственно;
4. насос находится на $h = 1$ м ниже верхнего уровня воды, охлаждающей реактор;
5. стенки между системой охлаждения и реактором идеально проводят тепло;
6. теплота в процессе реакции выделяется равномерно;
7. кинетической энергией и вязкостью воды пренебречь.

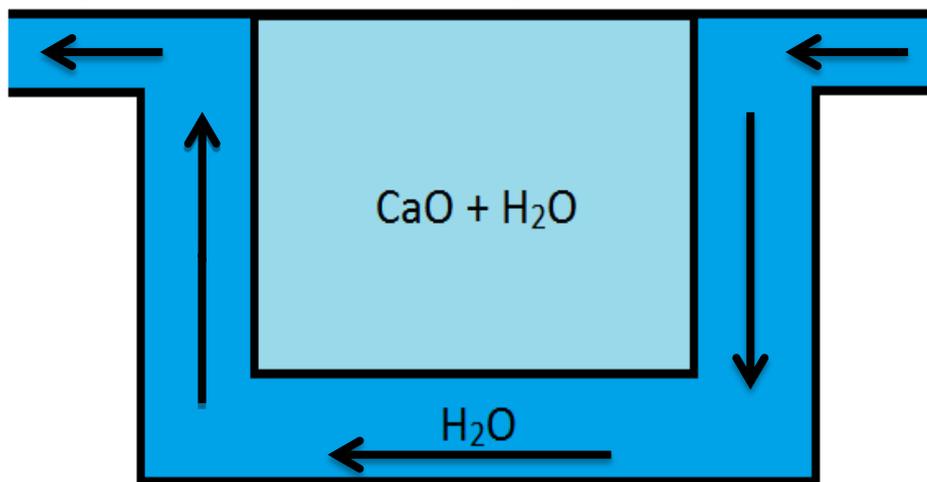
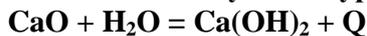


Рис. 1

Решение:

Реакция, проходящая в реакторе, описывается следующим уравнением:



Количество вещества CaO составляет:

$$n(\text{CaO}) = m(\text{CaO})/M(\text{CaO}) = 3 \text{ моль.}$$

Количество вещества H₂O в реакторе (не в системе охлаждения!) составляет:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 23 \text{ моль.}$$

Избыток количества вещества воды - $n(\text{H}_2\text{O})_{\text{изб}} = 23 \text{ моль} - 3 \text{ моль} = 20 \text{ моль}$ (видно из реакции).

Количество вещества Ca(OH)₂, образовавшегося в результате реакции, составит:

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = m(\text{Ca}(\text{OH})_2)/M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 3 \text{ моль.}$$

$$Q_{\text{общ}} = n(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot q = 195 \text{ кДж} - \text{общий тепловой эффект реакции}$$

$$Q_{\text{общ}} = c_n(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot n(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot (t_2 - t_1) + c_n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})_{\text{изб}} \cdot (t_2 - t_1) + c_n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})_{\text{н}} \cdot (t_2 - t_1)$$

$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{н}}$ – количество вещества воды, которое должен прокачать насос через систему охлаждения за время τ .

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{н}} = (Q_{\text{общ}} - c_n(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot n(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot (t_2 - t_1) - c_n(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})_{\text{изб}} \cdot (t_2 - t_1)) / (c_n(\text{H}_2\text{O}) \cdot (t_2 - t_1)) \approx 495,47 \text{ моль}$$

$$m_{\text{н}}(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})_{\text{н}} \approx 8918 \text{ г}$$

$m_{\text{н}}(\text{H}_2\text{O})$ – масса воды, которую должен прокачать насос через систему охлаждения за время τ .

$N = A/\tau$ – мощность насоса

$$A = F \cdot h - \text{работа насоса}$$

$$F = m_{\text{н}} \cdot g - \text{сила тяжести}$$

$$N = m_{\text{н}} \cdot g \cdot h / \tau \approx 0,728 \text{ Вт}$$

Ответ: 0,728 Вт.

Задача 3 (18 баллов).

В четверг утром юный химик Василий захотел получить со своим учителем какой-нибудь приятный аромат в лаборатории. Для этого они смешали 175 г энантола с 400 г пятихлористого фосфора. Выделенное затем из смеси продуктов реакции органическое соединение А ($\eta\% = 70\%$) было загружено в железный бачок вместе с размельченным гидроксидом калия и оставлено на 12 часов. Затем экспериментаторы отогнали новый продукт, осушили его и провели фракционирование (собранная фракция 100-104°C). Получили вещество В массой 45 г. Осознав, что уже пришли выходные, Василий поехал к бабушке, а его учитель решил помочь ему и за 2 дня получил из продукта В 35 г гептинкарбоновой кислоты. Вернувшись в понедельник Василий заметил отсутствие склянки с 10,8 г натрия, а банка с разбавленной серной кислотой показалась ему неполной. "Наверняка чего-нибудь ещё не хватает", - подумал он. Затем он взял полученную ранее учителем гептинкарбоновую кислоту, смешал ее с концентрированной серной кислотой и неким органическим веществом С, имеющим плотность по меди 0,5, и поставил на водяную баню. После продолжительного нагревания экспериментаторами был выделен конечный органический продукт D ($\eta\% = 75\%$), и лабораторию наполнил нежный аромат зелени фиалки. "Опыт удался", - отметил Василий.

1. Определите вещества А, В, С, D.
2. Напишите уравнения всех описанных процессов.
3. Определите массу веществ А и D.
4. Посчитайте суммарный выход данного процесса.

Решение:

Энантол (n-гептаналь) имеет формулу $\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_5 - \text{CHO}$.

Тогда уравнение реакции, по которой получено соединение А, будет выглядеть так:



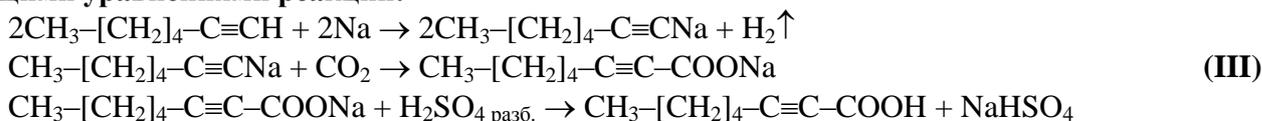
Вещество А – 1,1-дихлоргептан, который имеет формулу $\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_5 - \text{CHCl}_2$.

Взаимодействие 1,1-дихлоргептана с гидроксидом калия можно описать следующим уравнением реакции:



Полученное после отгонки, сушки и фракционирования вещество В – гептин-1, который имеет формулу $\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_4 - \text{C}\equiv\text{CH}$.

Во время пребывания Василия у бабушки вещество В претерпевало изменения, описываемые следующими уравнениями реакций:



Гептинкарбоновая кислота – $\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_4 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{COOH}$.

Вещество С – метанол (CH_3OH), токсичное соединение, имеющее плотность по меди, равную 0,5.

В присутствии концентрированной серной кислоты и при повышенной температуре метанол и гептинкарбоновая кислота образуют сложный эфир в соответствии со следующим уравнением реакции:



Вещество D – метиловый эфир гептинкарбоновой кислоты, имеющий формулу $\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_4 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{COOCH}_3$. Это соединение имеет запах зелени фиалки и используется в парфюмерной и косметической промышленности.

Масса вещества А (1,1-дихлоргептана), образующегося в ходе реакции (I), рассчитывается следующим образом:

$\nu(\text{энантол}) = (175 \text{ г}) / (114 \text{ г/моль}) = 1,54 \text{ моль}$ – недостаток

$\nu(\text{PCl}_5) = (400 \text{ г}) / (208,5 \text{ г/моль}) = 1,92 \text{ моль}$ – избыток

$\nu_{\text{r}}(1,1\text{-дихлоргептан}) = \nu(\text{энантол}) = 1,54 \text{ моль}$

Тогда теоретическая масса 1,1-дихлоргептана составит:

$$m_r(1,1\text{-дихлоргептан}) = (1,54 \text{ моль}) * (169 \text{ г/моль}) = 260,26 \text{ г}$$

Так как по условию задачи выход реакции (I) $\eta\%$ составляет 70%, практическая масса 1,1-дихлоргептана будет равна:

$$m_n(1,1\text{-дихлоргептан}) = 260,26 \text{ г} * 0,7 = \underline{182 \text{ г}}.$$

Масса вещества D (метилового эфира гептинкарбоновой кислоты – МЭГКК), образующегося в результате реакции (IV) из гептинкарбоновой кислоты (ГКК), рассчитывается следующим образом:

$$v_n(\text{ГКК}) = (35 \text{ г}) / (140 \text{ г/моль}) = 0,25 \text{ моль}$$

Метанол взят в избытке по условию задачи.

$$v_r(\text{МЭГКК}) = v(\text{ГКК}) = 0,25 \text{ моль}$$

Тогда теоретическая масса МЭГКК составит:

$$m_r(\text{МЭГКК}) = (0,25 \text{ моль}) * (154 \text{ г/моль}) = 38,5 \text{ г}$$

Так как по условию задачи выход реакции (IV) $\eta\%$ составляет 75%, практическая масса МЭГКК будет равна:

$$m_n(\text{МЭГКК}) = 38,5 \text{ г} * 0,75 = \underline{28,88 \text{ г}}.$$

Суммарный выход процесса получения МЭГКК из энантиола представляет собой произведение выходов всех реакций или блоков реакций, их которых состоит процесс:

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_I * \eta_{II} * \eta_{III} * \eta_{IV}, \text{ где } \eta_{III} \text{ представляет собой выход блока реакций (III).}$$

Из условия задачи известны η_I (70%) и η_{IV} (75%).

η_{II} можно вычислить следующим образом с использованием данных, полученных выше:

$$m_n(\text{гептин-1}) = 45 \text{ г} - \text{из условия задачи}$$

$$v_r(\text{гептин-1}) = v_n(1,1\text{-дихлоргептан}) = v_r(1,1\text{-дихлоргептан}) * \eta_I = (1,54 \text{ моль}) * 0,7 = 1,078 \text{ моль}$$

$$m_r(\text{гептин-1}) = v_r(\text{гептин-1}) * (96 \text{ г/моль}) = (1,078 \text{ моль}) * (96 \text{ г/моль}) = 103,49 \text{ г}$$

$$\eta_{II} = m_n(\text{гептин-1}) / m_r(\text{гептин-1}) = (45 \text{ г}) / (103,49 \text{ г}) = 43,48\%.$$

η_{III} можно вычислить следующим образом с использованием данных, полученных выше:

$$m_n(\text{ГКК}) = 35 \text{ г} - \text{из условия задачи}$$

$$m_n(\text{гептин-1}) = 45 \text{ г} - \text{из условия задачи}$$

$$v_r(\text{ГКК}) = v_n(\text{гептин-1}) = m_n(\text{гептин-1}) / (96 \text{ г/моль}) = (45 \text{ г}) / (96 \text{ г/моль}) = 0,469 \text{ моль}$$

$$m_r(\text{ГКК}) = (0,469 \text{ моль}) * (140 \text{ г/моль}) = 65,66 \text{ г}$$

$$\eta_{III} = m_n(\text{ГКК}) / m_r(\text{ГКК}) = 35 \text{ г} / 65,66 \text{ г} = 53,31\%.$$

Тогда суммарный выход:

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_I * \eta_{II} * \eta_{III} * \eta_{IV} = 0,7 * 0,4348 * 0,5351 * 0,75 = 0,1222 = \underline{12,22\%}.$$

Задача 4 (6 баллов).

Любое вещество можно применить как во благо, так и во вред. В частности, это касается и тринитроглицерина – вещества, патент на использование которого в составе динамита принадлежит Альфреду Нобелю, из фонда которого ежегодно выплачивается премия за самые значимые достижения в различных областях науки. В то же время, данное вещество достаточно широко используется в медицине, и даже спасает людям жизни, будучи экстренным препаратом при сердечном приступе.

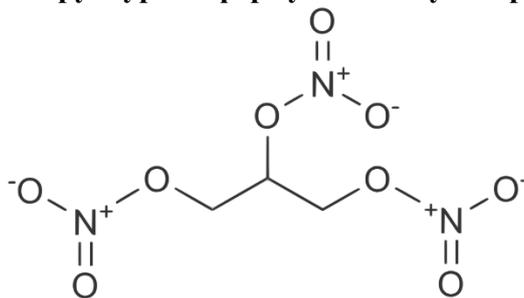
Нарисуйте структурную формулу тринитроглицерина. К какому классу веществ его можно отнести?

Чем химически обуславливается нестабильность нитроглицерина, приводящая к взрыву?

Предложите несколько способов повышения стабильности данного вещества.

Решение:

На рисунке ниже представлена структурная формула молекулы тринитроглицерина:



Тринитроглицерин можно отнести к классу сложных эфиров азотной кислоты (О-нитросоединениям).

Причина неустойчивости нитроглицерина объясняется строением его молекулы. В молекуле нитроглицерина, кроме атомов углерода и водорода, содержатся атомы кислорода в количестве, достаточном для внутримолекулярного окисления данного соединения до углекислого газа, азота и воды. Препятствием к этому служат входящие в состав молекулы нитроглицерина атомы азота, которые как бы барьером отделяют атомы кислорода от атомов углерода и водорода и сами стремятся соединиться друг с другом в прочные молекулы. Достаточно, однако, малейшей причины (например, легкого сотрясения), чтобы произошла перегруппировка атомов с выделением углекислого газа, воды, кислорода и азота.

Для повышения стабильности нитроглицерин можно смешивать с каким-либо пористым носителем: например, кизельгуром (способ, использовавшийся А. Нобелем для производства динамита).

Также для повышения стабильности во время транспортировки использовался способ смешения нитроглицерина с метиловым спиртом. После перевозки к смеси добавляли воду, растворяя метанол и осаждая нитроглицерин.

Задача 5 (11 баллов).

Хранение водорода — одно из промежуточных звеньев в технологическом цикле водорода от его производства до потребления. Разработка наиболее экономичных и эффективных способов хранения водорода представляет собой одну из главных технологических проблем водородной энергетики. Одним из перспективных подходов для этого является использование гидридов различных металлов, которые при нагревании выделяют водород.

Гидриды - вещества, образованные ионами металлов и соответствующим валентности металла количеством ионов водорода.

Предположите, какой гидрид металла имеет наибольшую теоретическую эффективность (отношение массы связанного водорода к массе гидрида).

Какие свойства необходимы металлам для получения максимальной теоретической эффективности?

Какое количество водорода сможет удержать 1 кг металла с максимальной теоретической эффективностью в результате образования гидрида?

В резервуаре какого объема можно будет хранить водород, выделенный 1 кг наиболее эффективного гидрида, чтобы давление на стенки резервуара не превышало 5 бар при температуре 0°C?

Решение:

Основные критерии для расчета теоретической эффективности – атомная масса металла и его валентность. Наилучшими с этой точки зрения является самый легкий металл – литий и его сосед по таблице Менделеева бериллий. Атомная масса бериллия несколько выше, однако он может присоединить к себе в два раза больше атомов водорода, образуя гидрид BeH_2 , являясь самым эффективным металлом в условиях нашей задачи. Его эффективность составляет $2:(9+2) = 0,18$.

1 килограмм бериллия сможет присоединить 222,2 г водорода (111,1 моль).

1 кг BeH_2 хранит в себе $1000/(9+2) = 90,9$ моль H_2 .

При 0°C и давлении 5 бар (500 кПа) выделенный 1 кг BeH_2 водород займет:

$$V = nRT/P = 90,9 \cdot 8,3 \cdot 273/500 = 411,9 \text{ л.}$$

Ответ: BeH_2 ; как можно большая валентность с как можно меньшей атомной массой; 222,2 грамма; 411,9 литров.

Задача 6 (16 баллов).

Хлорирование простого вещества X, которое хранится под водой, приводит к образованию сильного хлорирующего агента А (85,13% хлора по массе). Взаимодействие вещества А с водой дает полярное газообразное двухатомное соединение В, которое при растворении в воде дает кислотную среду. Оцените период малых колебаний молекул В в однородном электрическом поле напряженностью $E = 100$ В/см. В качестве модели молекулы взять легкий жесткий стержень с длиной, равной межатомному расстоянию в молекуле В, на концах которого находятся материальные точки с массами, равными массам атомов, входящими в молекулу В, и с зарядами $+q$ и $-q$, где q – величина заряда электрона.

Решение:

Определим состав хлорирующего агента А, общую формулу которого можно выразить как X_nCl_y :

$$\omega\%(\text{Cl}) = y \cdot \mu(\text{Cl}) \cdot 100\% / (y \cdot \mu(\text{Cl}) + n \cdot \mu(\text{X}));$$

$$0,8513 = y \cdot 35,5 / (y \cdot 35,5 + n \cdot \mu(\text{X}));$$

$$6,2y = n \cdot \mu(\text{X});$$

$y = 5$; $n = 1$; $\mu(\text{X}) = 31$ – данному значению по таблице Менделеева, соответствует фосфор (Р) – элемент, одна из главных аллотропных модификаций которого (белый фосфор) хранится под водой.

Таким образом, состав хлорирующего агента А - PCl_5 .

Уравнение реакции хлорирования: $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{PCl}_5$

Взаимодействие вещества А с водой:



Поскольку молекула HCl в целом нейтральна, её центр масс в однородном электрическом поле покоится (или движется равномерно и прямолинейно; в этом случае перейдем в инерциальную систему отсчета, движущуюся поступательно вместе с центром масс). В состоянии равновесия молекула ориентирована вдоль поля; при отклонении от этого положения возникает момент сил, возвращающий молекулу в равновесное положение и приводящий к вращательным

колебаниям молекулы. Так как масса атома хлора существенно превосходит массу атома водорода, можно считать, что атом хлора находится в центре масс и потому покоится. Это означает, что атом водорода движется так же, как и грузик маятника длины $d = 1,27 \text{ \AA}$ (равновесное межатомное расстояние в молекуле HCl) в однородном поле тяжести, в котором ускорение свободного падения равно $g_E = qE/m_H$, где m_H – масса атома водорода, а q – заряд протона. Период малых колебаний такого маятника равен $T = 2\pi(d/g_E)^{1/2} = 2\pi(d \cdot m_H / (qE))^{1/2} \approx 7,2 \cdot 10^{-11} \text{ с} \approx 10^{-10} \text{ сек.}$

Ответ: 10^{-10} с.

Задача 7 (10 баллов).

В закрытом сосуде объемом 70 мл при комнатной температуре находится 10 г хлороформа (формула CHCl_3). Чему бы было равно давление в сосуде, если бы силы межмолекулярного взаимодействия отсутствовали?

Решение:

При отсутствии сил межмолекулярного взаимодействия хлороформ будет вести себя как идеальный газ.

В таком случае, для вычисления давления в сосуде можно воспользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$PV = nRT, P = nRT/V$$

Количество моль хлороформа составляет $n = 10/119,5$ моль, $R = 8,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, температура по условию составляет $T = 20^\circ\text{C} = 293\text{K}$ (для «комнатной температуры» допустимо также любое значение в промежутке между 20°C и 25°C), $V = 70 \text{ мл} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ л.}$

Тогда:

$$P = \frac{10 \cdot 8,3 \cdot 293}{119,5 \cdot 7 \cdot 10^{-2}} \approx 2,9 \text{ МПа} \approx 29 \text{ атм.}$$

Ответ: 29 атмосфер.

Задача 8 (10 баллов).

Вещество А, используемое при проявлении фотографий, производстве гваякола и крашении меха, имеет плотность по меди 1,72.

Что это за вещество?

Предложите метод синтеза вещества А из о-дихлорбензола, указав условия синтеза.

Решение:

Молярная масса вещества А равна 1,72 молярных масс Cu и составляет $1,72 \cdot 64 \text{ г/моль} = 110 \text{ г/моль.}$

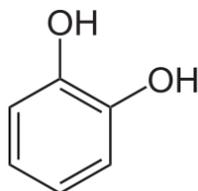
При промышленном и лабораторном производстве гваякола в качестве исходного сырья используют пирокатехин (формула $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$).

Пирокатехин в смеси с *p*-фенилендиамином используют для придания меху стойкого черного цвета.

Также пирокатехин входит в состав проявителя Atomal F и некоторых прочих.

Наконец, молекулярная масса пирокатехина составляет 110 г/моль.

Вещество А - пирокатехин (о-дигидроксибензол):



Из о-дихлорбензола его можно получить по указанной ниже реакции с условиями:

