

**Задания заочного этапа
олимпиады школьников «Ломоносов» по химии 2010-2011 учебного года**

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 HOH , 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.

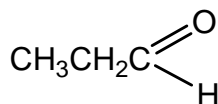
Перебором находим: $x = 3$, $A = 27$ г/моль – алюминий.

Ответ. Al.

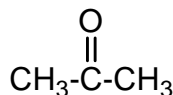
5. Напишите структурные формулы шести веществ состава C_3H_6O , относящихся к разным классам органических соединений. Какие вещества состава C_3H_6O могут существовать в виде оптических изомеров?

Ответ.

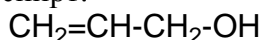
1. Альдегид – пропионовый альдегид:



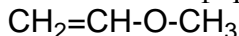
2. Кетон – ацетон:



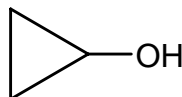
3. Непредельный спирт – аллиловый спирт:



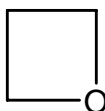
4. Непредельный простой эфир – винилметилвый эфир:



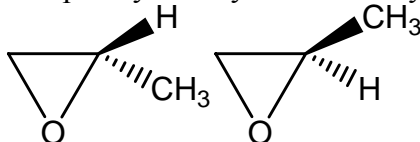
5. Циклический спирт – циклопропанол:



6. Циклический эфир – оксетан:



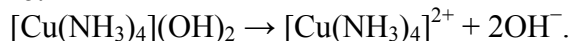
7. Циклический эфир – 2-метилоксиран существует в виде двух оптических изомеров:



6. Даны разбавленные растворы одинаковой молярной концентрации следующих веществ: LiOH, $(CuOH)_2CO_3$, $Na[Al(OH)_4]$, KOH, $Cu[(NH_3)_4](OH)_2$. 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 KMnO_4 : HCl , K_2SO_3 , CO_2 , 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.

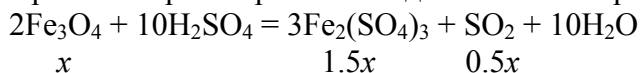
Решение:

- 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). $2\text{KMnO}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + 2\text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$.

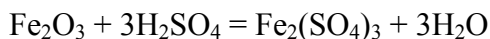
8. После растворения 62.4 г смеси оксида железа (II, III) и оксида железа (III) в 500 г 80 % серной кислоты масса раствора стала равной 556 г. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

Решение:

Уравнения растворения оксидов железа в серной кислоте:



$$x \qquad \qquad \qquad 1.5x \qquad \qquad 0.5x$$



$$y \qquad \qquad \qquad y$$

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

масса SO_2 : $64 \cdot 0.5x = 500 + 62.4 - 556 = 6.4$,

откуда $x = 0.2$, $y = 0.1$.

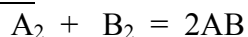
$\nu(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 1.5x + y = 0.4$ моль.

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

Ответ. 28.8 %.

9. Если газообразные вещества A_2 и B_2 смешать в соотношении 2 : 1, то после установления равновесия число гетероядерных молекул AB 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 A_2 и B_2 смешать в равных количествах при этих же условиях?

Решение:



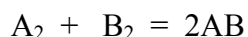
$$2 \qquad \qquad 1$$

$$2-x \qquad 1-x \qquad 2x$$

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

Константа равновесия:

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



$$1 \qquad \qquad 1$$

$$1-y \qquad 1-y \qquad 2y$$

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

откуда $y = 0.573$.

$$\frac{\text{AB}}{\text{A}_2 + \text{B}_2} = \frac{2y}{(1-y) + (1-y)} = 1.34.$$

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.

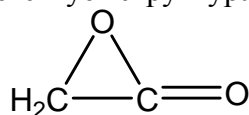
По условию $v(\text{KOH}) = 40 \cdot 0.1 / 40 = 0.1$ моль. Отсюда, если исходное соединение – это эфир одноосновной кислоты, то $v(\text{эфира}) = 0.1$ моль, и тогда его $M = 58$ г/моль, если это эфир двухосновной кислоты, то $v(\text{эфира}) = 0.05$, и тогда его $M = 116$ г/моль.

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

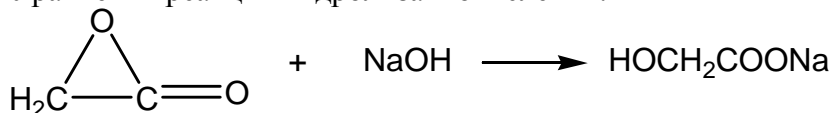
$$v(\text{CO}_2) = 4.48 / 22.4 = 0.2 \text{ моль.}$$

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

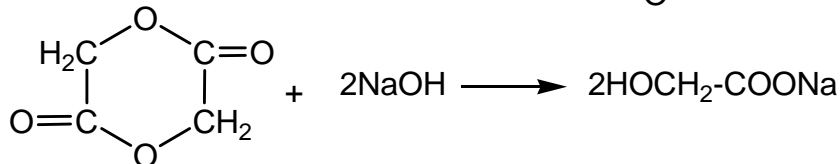
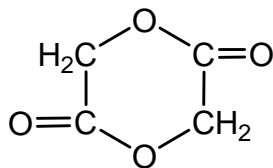
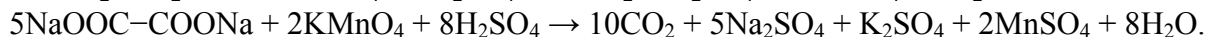
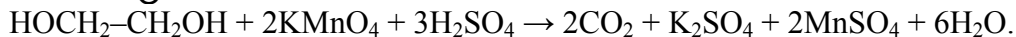
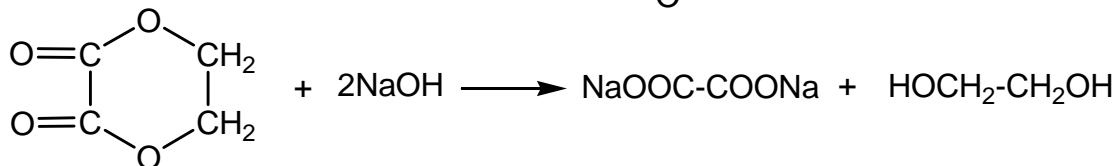
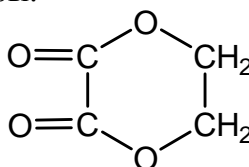
Для эфира с $M = 58$ г/моль отношение $v(\text{эфира}) : v(\text{C}) = 0.1 : 0.2 = 1 : 2$. Этот сложный эфир должен содержать два атома углерода и два атома кислорода, тогда на водород остается два атома. Брутто-формуле $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ соответствует структура:



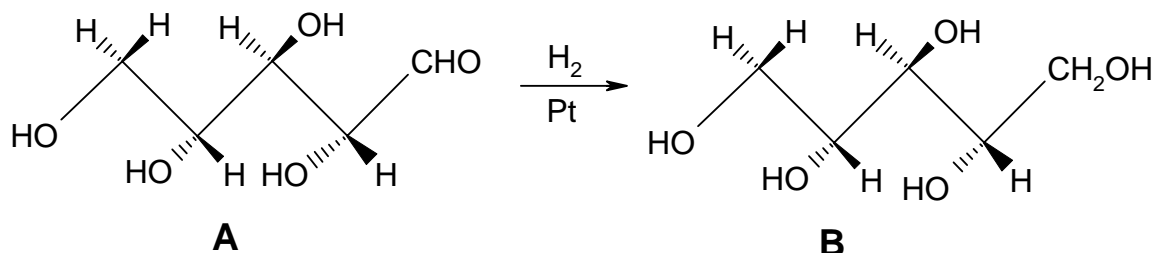
Уравнения реакций гидролиза и окисления:



Для эфира двухосновной кислоты с $M = 116$ г/моль отношение $v(\text{эфира}) : v(\text{C}) = 0.05 : 0.2 = 1 : 4$. 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:

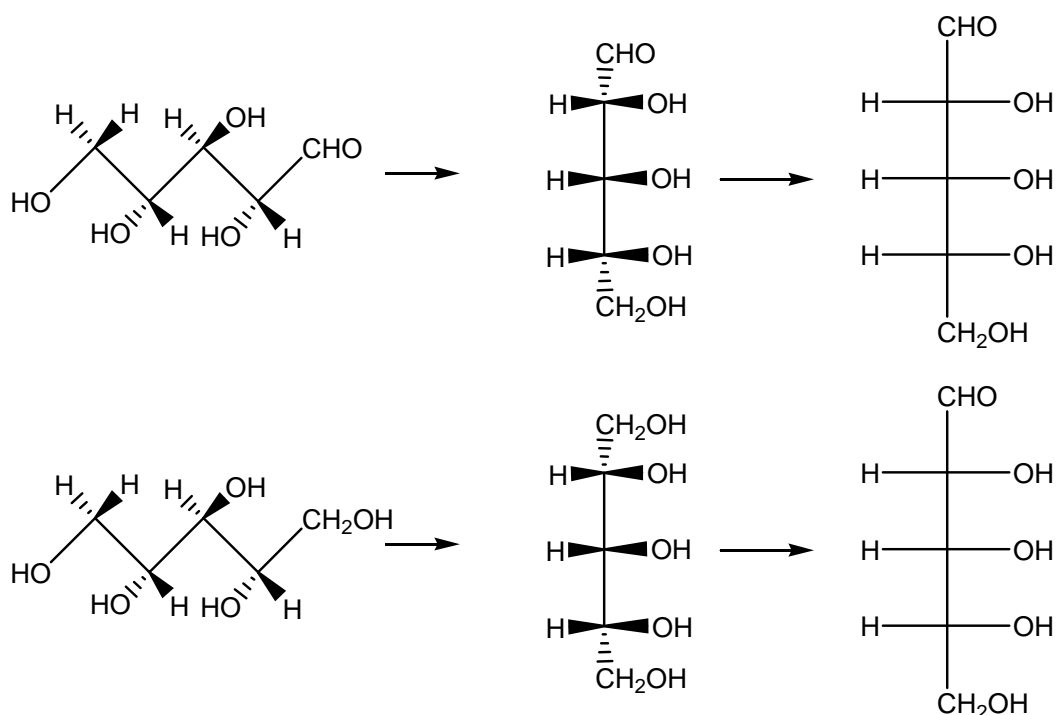


11. При гидрировании на платиновом катализаторе соединения **A** образуется соединение **B**. Сколько асимметрических центров имеют соединения **A** и **B**? Сколько стереоизомеров имеют эти соединения? Являются ли оптически активными соединения **A** и **B**? Ответы поясните.



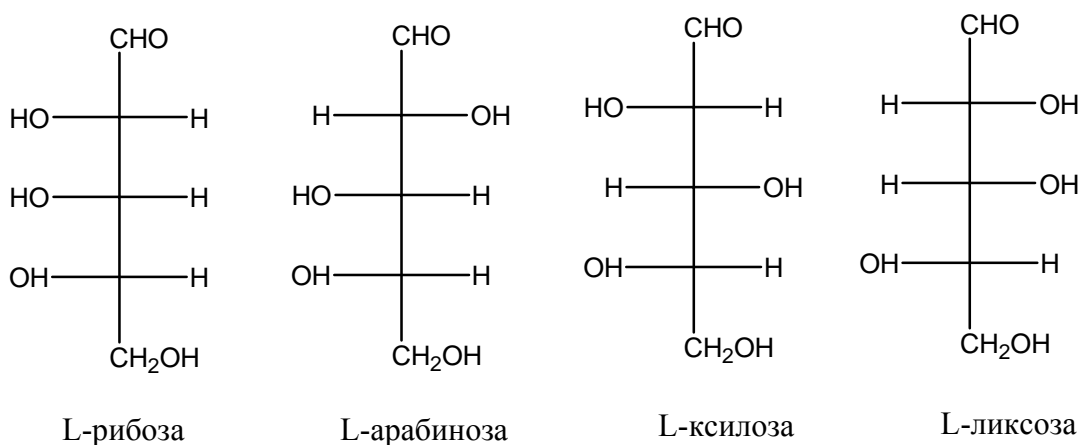
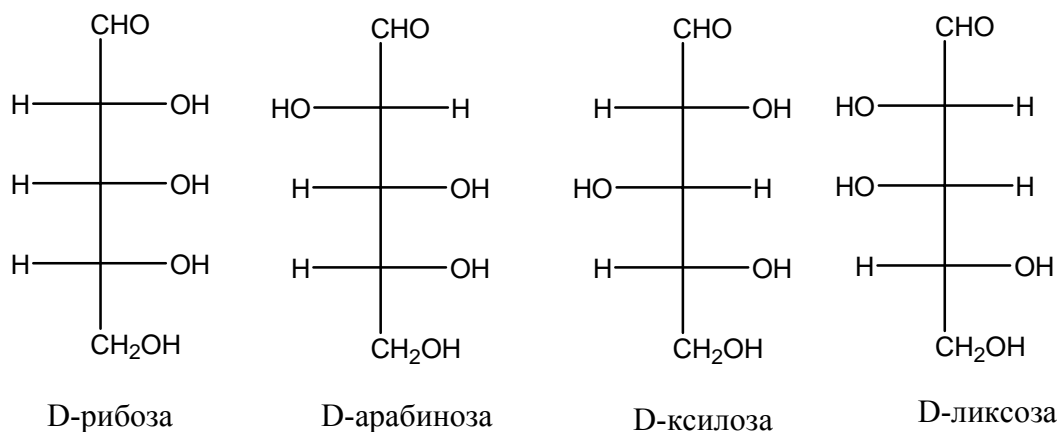
Решение:

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

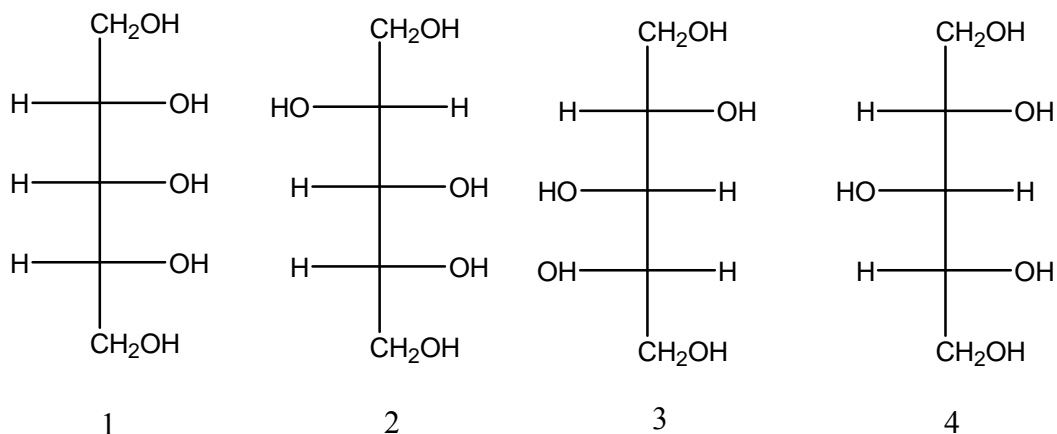


Соединения **A** и **B** имеют по три асимметрических центра: Атомы углерода C_2 , C_3 и C_4 .

Как видно из проекционной формулы соединения **A** – 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-лихсоза.



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

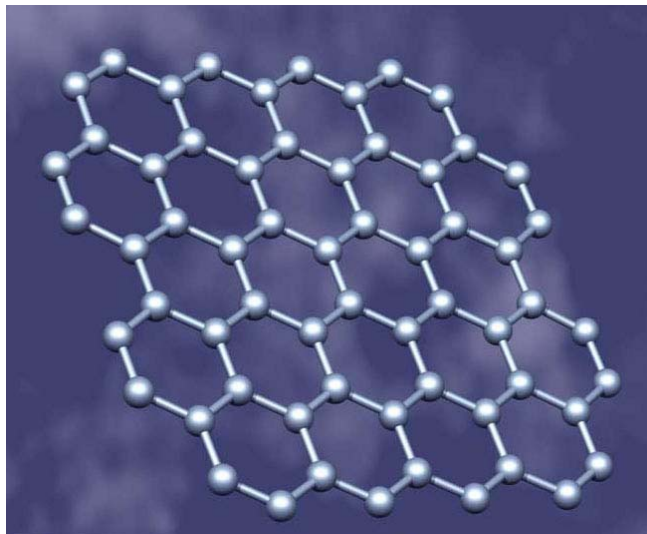


Соединения 2 и 3 – энантиомеры (оптически активны). Соединения 1 и 4 оптически не активны (мезоформы), у них есть плоскость симметрии, проходящая через атом углерода C₃ и связанные с ним атом водорода и гидроксильную группу.

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 σ -связи с соседними атомами. Следовательно, каждый атом углерода может присоединить один атом водорода.
2. Найдём число атомов углерода в графеновом квадрате размером 10×10 мм. Для этого сначала рассчитаем число шестиугольников (краевыми эффектами пренебрежём):

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

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