

XXVI ШКОЛЬНЫЕ ХАРИТОНОВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2025/26

Межрегиональная олимпиада школьников "Будущие исследователи - будущее науки"

Время выполнения заданий - 120 минут.

11 класс

Задание №1. При полном сгорании раствора глюкозы и глицина в метаноле с массовой долей глюкозы 42.85% выделилось 4,48 л азота (н.у.). Тепловой эффект реакции составил 1345.8 кДж. Определите массовые доли глицина и метанола в растворе, если известно, что теплоты сгорания глюкозы, глицина и метанола соответственно равны 2800, 972 и 715 кДж/моль. Какой объём 20%-го раствора КОН ($\rho = 1.19$ г/мл) необходим для полного поглощения выделившегося оксида углерода (IV)?

20 баллов

Задание №2. В лабораторию Роспотребнадзора поступил образец «премиального гусиного жира» для проверки его состава. Эксперт провел полное омыление навески продукта, а затем подкислил полученный раствор. В результате были выделены три органических соединения:

1. **Вещество А** – образует ярко-синий комплекс с гидроксидом меди (II).
2. **Вещества В и С** – имеют линейные углеродные цепи и проявляют кислотные свойства.
3. **Вещество В** – активно реагирует с хлором. Анализ продукта присоединения (дихлорпроизводного) показал, что массовая доля хлора в нем составляет 20.11%.
4. **Вещество С** – с галогенами не реагирует. Согласно результатам элементного анализа, массовая доля кислорода в этом веществе равна 27.58%.

Идентифицируйте вещества **А**, **В** и **С**. На основании ваших выводов определите, является исследуемый образец природным или синтетическим. Обоснуйте свой выбор.

20 баллов

Задание №3. Гидратация газа **А** в присутствии солей ртути (II) приводит к образованию жидкости **В** с резким характерным запахом. Известно, что **В** легко окисляется аммиачным раствором оксида серебра до соли **С**, а при жёстком окислении перманганатом калия превращается в кислоту **Д**. Пропуская **А** через водный раствор перманганата калия, получают двухосновную кислоту **Е**. Нагревание **Е** сопровождается циклизацией с образованием ангидрида **Ф**.

Если же газ **А** пропустить через нагретый до 500°C раствор CuCl в NH_4Cl , образуется соединение **Г**, применяемое в синтезе хлоропреновых каучуков. При добавлении **А** к подкисленному раствору дихромата калия наблюдается его обесцвечивание, и образуется кислота **Д**.

Тримеризация **А** при 500°C приводит к ароматическому углеводороду **Н**. Нитрование **Н** даёт соединение **И**, которое восстанавливается Fe/HCl до **Ж**. **Ж** диазотируется; последующее нагревание с водой приводит к **К**, реакция с цианидом меди(I) – к **Л**, а азосочетание с фенолом в щелочной среде – к оранжевому красителю **М**.

Определите вещества **A – M**, если при сгорании 1.56 г **A** образуется 5.28 г CO_2 и 1.08 г H_2O . Запишите уравнения всех описанных реакций, приведите структурные формулы всех веществ и назовите их.

30 баллов

Задание №4. К 150 г 9.2%-ного раствора нитрита натрия внесли 10.7 г хлорида аммония и нагрели смесь. Выделившийся газ смешали с газом, образовавшимся при обработке 14.4 г магния избытком соляной кислоты. Полученную газовую смесь пропустили над раскалённой платиной при 350°C , затем после охлаждения — через 150 мл 1.5 М раствора серной кислоты. Объём газа при этом уменьшился, а для нейтрализации оставшейся в растворе кислоты понадобилось 44.8 мл 20%-ного раствора гидроксида калия ($\rho = 1.25$ г/мл).

1. Рассчитайте объёмные доли газов в смеси до и после пропускания над платиновым катализатором.

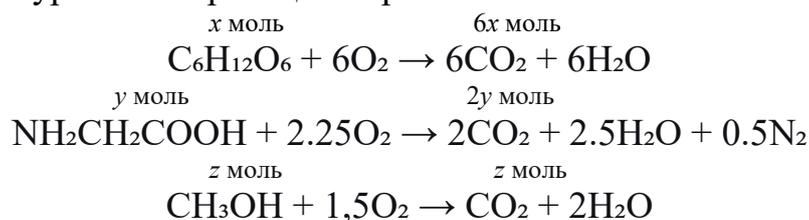
2. Определите массу 15%-ного раствора хлорида бария, требуемую для полного осаждения сульфат-ионов из нейтрализованного раствора.

3. Предложите, каким образом можно доказать состав газовой смеси после ее пропускания над платиновым катализатором.

30 баллов

Задание №1

1. Составим уравнения реакций горения:



2. Из уравнений реакций следует, что азот образуется только при сгорании глицина.

$$n(\text{N}_2) = 4.48/22,4 \text{ л/моль} = 0.2 \text{ моль, следовательно } n(\text{глицина}) = 0.4 \text{ моль.}$$

3. Введем обозначения:

Пусть x моль – количество вещества глюкозы, y моль – количество вещества глицина и z моль – количество вещества метанола, тогда $180x$, $75y$ и $32z$ – их массы, соответственно.

По условию задачи, раствор содержал 42.85% глюкозы, следовательно:

$$\begin{aligned} \omega(\text{глюкозы}) &= \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% \\ \omega(\text{глюкозы}) &= \frac{180x}{180x + 75y + 32z} \cdot 100\% = 42.85\% \end{aligned}$$

4. По условию задачи, тепловой эффект реакции составил 1345.8 кДж, следовательно:

$$2800x + 972y + 715z = 1345.8 \text{ кДж}$$

5. Составим систему уравнений:

$$\frac{180x}{180x + 75y + 32z} \cdot 100\% = 42.85\%$$

$$2800x + 972y + 715z = 1345.8$$

Из п.2 следует, что количество глицина = 0.4 моль, тогда уравнения могут быть преобразованы в виде:

$$\frac{180x}{180x + 75 \cdot 0.4 + 32z} \cdot 100\% = 42.85\%$$

$$2800x + 972 \cdot 0.4 + 715z = 1345.8$$

$$\frac{180x}{180x + 30 + 32z} \cdot 100\% = 42.85\%$$

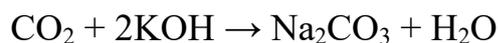
$$2800x + 388.8 + 715z = 1345.8$$

Решение системы уравнений: $x = 0.2$ моль, $z = 0.56$ моль;
 $n(\text{глюкозы}) = 0.2$ моль, $n(\text{метанола}) = 0.56$ моль,
тогда $m(\text{раствора}) = 180x + 30 + 32z = 180 \cdot 0.2 + 30 + 32 \cdot 0.56 = 83.92$ г

6. Рассчитаем состав смеси:

$$\omega(\text{глицина}) = \frac{30}{83.92} \cdot 100\% = 35.75\%$$
$$\omega(\text{метанола}) = \frac{32 \cdot 0.56}{83.92} \cdot 100\% = 21.35\%$$

7. $n(\text{CO}_2) = 6 \cdot 0.2 + 2 \cdot 0.4 + 0.56 = 2.56$ моль



$n(\text{KOH}) = 2n(\text{CO}_2) = 2.56 \cdot 2 = 5.12$ моль

$m(\text{KOH}) = 5.12 \cdot 56 = 286.72$ г

$m(\text{KOH})_{\text{р-р}} = 286.72 / 0.2 = 1433.6$ г

$V(\text{KOH})_{\text{р-р}} = 1433.6 / 1.19 = 1204.7$ мл

Критерии оценивания

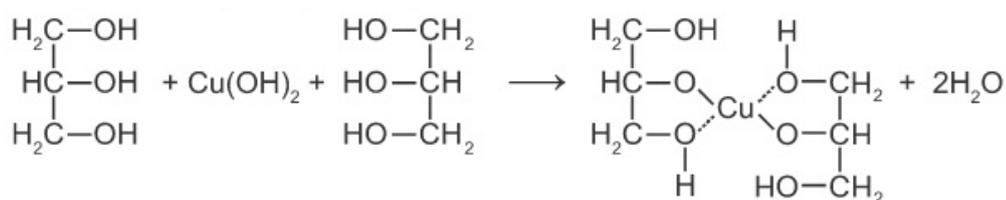
За составление системы уравнений	8
За определение массовой доли глицина и метанола	6
За расчет необходимого объема гидроксида калия	4
Всего	20 баллов

Задание №2.

1. Образец «премиального гусиного жира» подвергли полному омылению (гидролиз в щелочной среде), после подкисления выделили три органических соединения **A**, **B**, **C**.

Жиры – сложные эфиры глицерина и жирных кислот, значит при омылении и подкислении, вероятно, должны образоваться глицерин и две кислоты.

2. По описанию вещество **A** образует ярко-синий комплекс с гидроксидом меди (II)». Это свойство характерно для многоатомных спиртов и представляет собой качественную реакцию на эти соединения. Следовательно **A** – глицерин (пропантриол-1,2,3), а образовавшийся ярко-синий комплекс – глицерат меди (II),



3. **Вещества B и C** – имеют линейные углеродные цепи и проявляют кислотные свойства. Жирные кислоты – неразветвлённые карбоновые кислоты, чаще с чётным количеством атомов углерода.

Вещество B – активно реагирует с хлором. Анализ продукта присоединения (дихлорпроизводного) показал, что массовая доля хлора в нем составляет 20.11%. Поскольку вещество **B** вступает в реакцию присоединения с образованием дихлорпроизводного, то можно предположить, что данная кислота является непредельной, с одной двойной связью в углеводородном радикале.

Пусть общая формула вещества **B** – $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, а формула дихлорпроизводного – $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2\text{COOH}$. Рассчитаем молекулярную массу кислоты:

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{Ar(\text{Cl}) \cdot n}{Mr(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2\text{COOH})} \cdot 100\%$$

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{35.5 \cdot 2}{Mr(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2\text{COOH})} \cdot 100\% = 20.11\%$$

$$Mr(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2\text{COOH}) = 353$$

$$Mr(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2\text{COOH}) = 12n + 2n - 1 + 71 + 12 + 16 \cdot 2 + 1 = 353$$

$$n = 17$$

В – C₁₇H₃₃COOH – олеиновая кислота

4. **Вещество С** – с галогенами не реагирует. Согласно результатам элементного анализа, массовая доля кислорода в этом веществе равна 27.58%. Аналогично рассчитаем молекулярную массу кислоты:

$$\omega(\text{O}) = \frac{Ar(\text{O}) \cdot n}{Mr(\text{кислоты})} \cdot 100\%$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{16 \cdot 2}{Mr(\text{кислоты})} \cdot 100\% = 27.58\%$$

$$Mr(\text{кислоты}) = 116$$

Поскольку вещество **С** с галогенами не реагирует, предположим, что это предельная кислота C_nH_{2n+1}COOH.

$$Mr(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}) = 12n + 2n + 1 + 12 + 16 \cdot 2 + 1 = 116$$

$$n = 5$$

С – C₅H₁₁COOH – капроновая (гексановая) кислота

5. Итог идентификации:

А – глицерин (пропантриол-1,2,3),

В – C₁₇H₃₃COOH – олеиновая кислота

С – C₅H₁₁COOH – капроновая (гексановая) кислота

Гусиный жир природный содержит преимущественно высшие карбоновые кислоты: олеиновую (C₁₈H₃₄O₂), пальмитиновую (C₁₆H₃₂O₂), линолевую (C₁₈H₃₂O₂), стеариновую (C₁₈H₃₆O₂) кислоты.

Капроновая кислота (C₆H₁₂O₂) характерна для жиров молока (козьего, коровьего) и кокосового масла, для гусиного жира практически не характерна. Следовательно, образец не является натуральным гусиным жиром, скорее фальсификат или синтетическая смесь.

Гипотеза о подделке:

Производитель, скорее всего, смешал:

1. Дешёвое растительное масло (богатое олеиновой кислотой, например, рапсовое или низкокачественное оливковое) – для создания «правильного» ненасыщенного компонента.

2. Жир, содержащий короткоцепочечные кислоты – для удешевления. Это мог быть гидрогенизированный или фракционированный кокосовый/пальмоядровый жир, либо даже молочный жир (например,

добавленный гидрогенизированный жир от коров или коз). Капроновая кислота — маркер именно таких жиров.

Такой микс позволяет снизить себестоимость, но кардинально меняет физико-химические (температура плавления, окислительная стабильность) и органолептические свойства продукта.

Критерии оценивания

За определение веществ A, B, C (по 5 баллов за каждое из веществ, в отсутствие расчета или обоснования – 2 балла)	15
За определение происхождения исследуемого образца (в отсутствие обоснования – 1 балл)	5
Всего	20 баллов

Задание №3.

1. Определим состав газа **A**.

$$n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{5.28 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0.12 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1.08 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0.06 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}) = 0.12 \text{ моль}, m(\text{C}) = 0.12 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль} = 1.44 \text{ г}$$

$$n(\text{H}) = 0.06 \cdot 2 = 0.12 \text{ моль}, m(\text{H}) = 0.12 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} = 0.12 \text{ г}$$

$$m_{\text{в-ва}} = m(\text{C}) + m(\text{H}) + m(\text{O}) = 1.56 \text{ г}$$

$$1.44 + 0.12 + m(\text{O}) = 1.56 \text{ г}$$

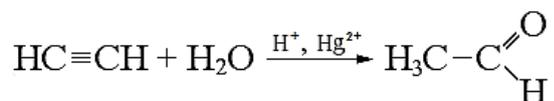
$m(\text{O}) = 0 \text{ г}$, значит кислорода в веществе нет.

$$n(\text{C}):n(\text{H}) = 0.12:0.12 = 1:1$$

Поскольку газ **A** гидратируется в присутствии солей ртути (II), то можем предположить, что **A** – алкин, C_2H_2 – ацетилен.

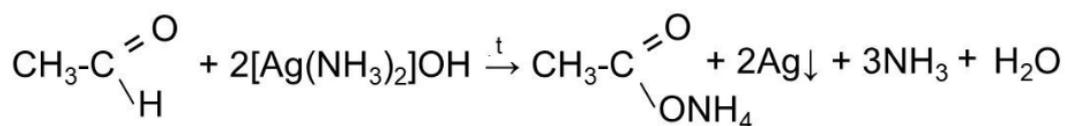
A – ацетилен C_2H_2

2. Гидратация ацетилена **A** приводит к образованию ацетальдегида **B**:



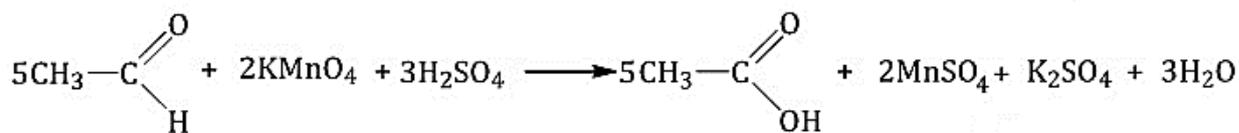
B – ацетальдегид $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

3. Ацетальдегид **B** окисляется аммиачным раствором оксида серебра до ацетата аммония (**C**):



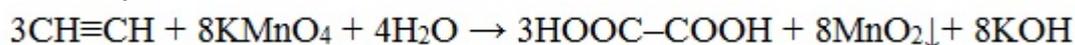
C – ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

а при жестком окислении образует уксусную кислоту (**D**)



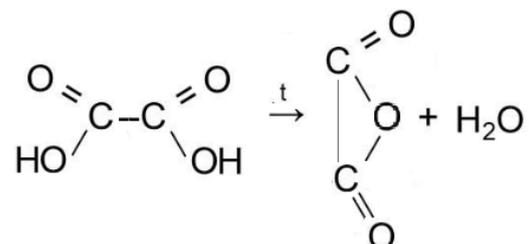
D – уксусная кислота CH_3COOH

4. При пропускании ацетилена **A** через водный раствор KMnO_4 образуется двухосновная щавелевая кислота **E**:



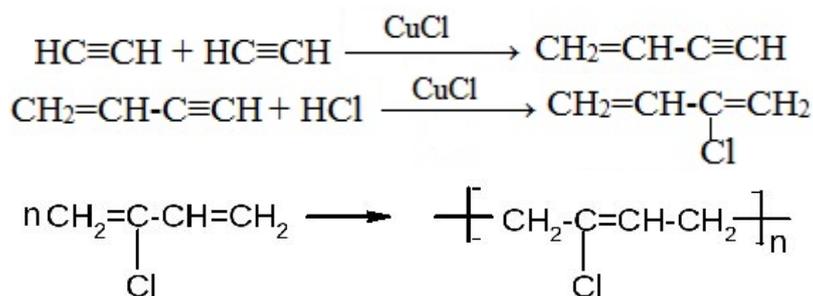
E – щавелевая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

5. При нагревании щавелевой кислоты **E** образуется циклический оксальный ангидрид **F**.



F – оксальный ангидрид $(\text{CO})_2\text{O}$

6. При пропускании ацетилена **A** через нагретый до 500°C раствор CuCl в NH_4Cl образуется винилацетилен **G**, используемый для синтеза хлоропреновых каучуков.

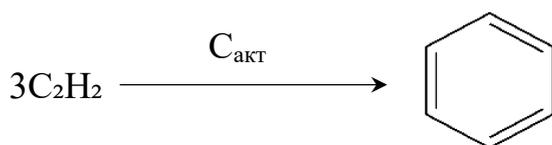


G – винилацетилен C_4H_4

7. При пропускании ацетилена **A** через подкисленный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуется уксусная кислота **D**.

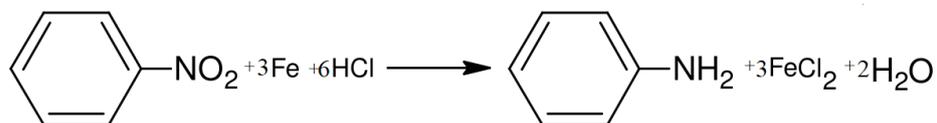
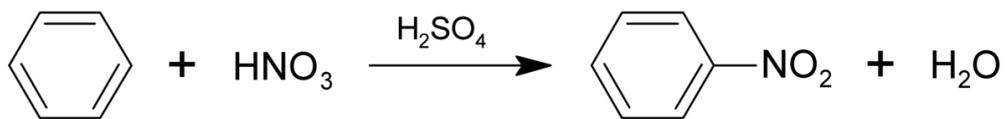


8. Тримеризация ацетилена **A** при $T = 500^\circ\text{C}$ даёт ароматический углеводород – бензол **H**.



H – бензол C_6H_6

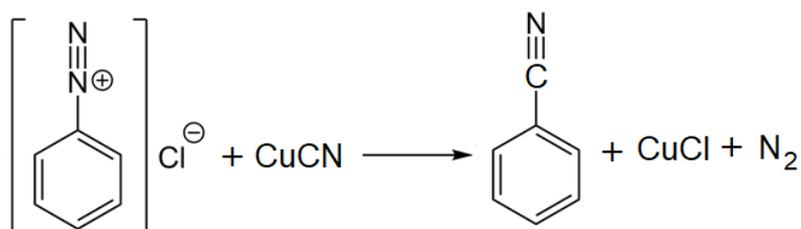
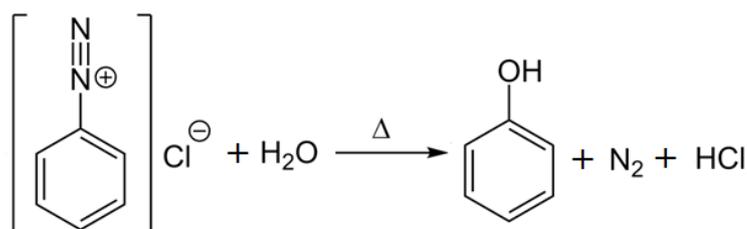
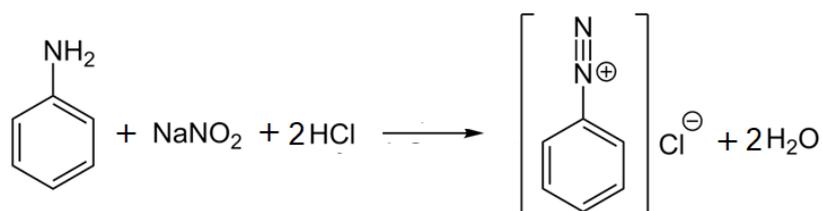
9. Бензол **H** вступает в реакцию нитрования с образованием нитробензола **I**, который восстанавливается Fe/HCl до анилина **J**:

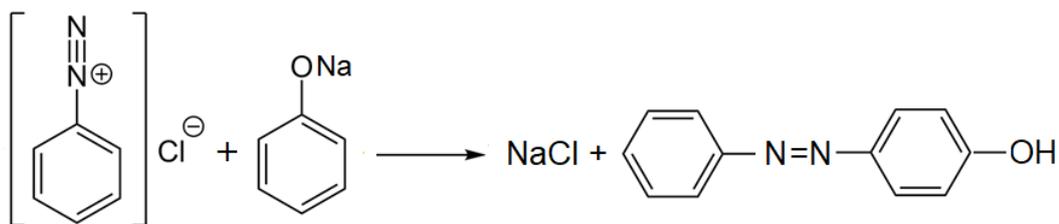


I – нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

J – анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

10. Анилин **J** диазотируется с образованием хлорида фенилдиазония, а затем при нагревании с водой образует фенол **K**, при реакции с цианидом меди (I) – бензонитрил **L**, а при азосочетании с фенолом в щелочи даёт оранжевый краситель п-гидроксиазобензол **M**.





К – фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Л – бензонитрил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$

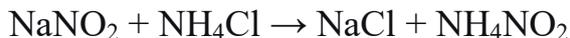
М – п-гидроксиазобензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

Критерии оценивания

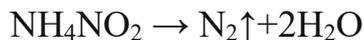
За определение веществ А – М (по 1 баллу за вещество В – I , А – 2 балла, без расчета – 1 балл)	14
За верно составленные уравнения реакций (по 1 баллу за уравнение, 0.5 балла – при отсутствии коэффициентов)	16
Всего	30 баллов

Задание №4.

1. При добавлении хлорида аммония к раствору нитрита натрия протекает реакция:



При последующем нагревании происходит разложение нитрита аммония по реакции:



(может быть записана суммарная реакция: $\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$)

Согласно условию задачи, 4.48 л – это объем выделившегося азота, а 11.7 г – масса образовавшегося хлорида натрия – белого кристаллического вещества, образующего осадок с нитратом серебра.

2. Рассчитаем количества реагентов:

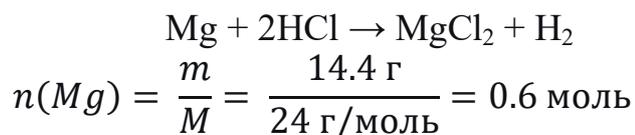
$$n(\text{NaNO}_2) = \frac{\omega \cdot m_{p-pa}}{M} = \frac{0.092 \cdot 150 \text{ г}}{69 \text{ г/моль}} = 0.2 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m}{M} = \frac{10.7 \text{ г}}{53.5 \text{ г/моль}} = 0.2 \text{ моль}$$

$n(\text{NaNO}_2):n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1:1$ – вещества реагируют полностью, следовательно $n(\text{NaCl}) = 0.2$ моль, $n(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 0.2$ моль.

По уравнению реакции $n(\text{NH}_4\text{NO}_2) = n(\text{N}_2) = 0.2$ моль.

3. При действии избытка соляной кислоты на 14.4 г магния протекает реакция:



По уравнению реакции $n(\text{Mg}) = n(\text{H}_2) = 0.6$ моль.

4. Исходная смесь газов (до пропускания над платиной) содержала $n(\text{N}_2) = 0.2$ моль, $n(\text{H}_2) = 0.6$ моль

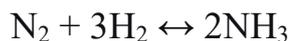
$$n_{\text{общ}} = 0.8 \text{ моль}$$

Рассчитаем объемные доли газов до пропускания над платиной:

$$\varphi_{\text{N}_2} = \frac{0.2 \text{ моль}}{0.8 \text{ моль}} = 0.25 \text{ (25\%)}$$

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{0.6 \text{ моль}}{0.8 \text{ моль}} = 0.75 \text{ (75\%)}$$

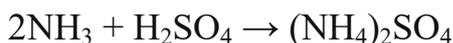
5. Смесь азота и водорода пропустили над нагретой платиной при 350°C , в результате протекает реакция:



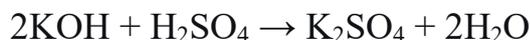
После охлаждения смесь пропустили через 150 мл 1.5 М раствора серной кислоты.

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{общ}} = C \cdot V = 0.15 \text{ л} \cdot 1.5 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0.225 \text{ моль}$$

Объем газов уменьшается за счет поглотившегося количества аммиака:



Для нейтрализации оставшегося раствора серной кислоты потребовалось 50 мл 20%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1.2 г/мл).



$$n(\text{KOH}) = \frac{\rho \cdot V_{p-pa} \cdot \omega}{M} = \frac{1.25 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 44.8 \text{ мл} \cdot 0.2}{56 \text{ г/моль}} = 0.2 \text{ моль}$$

В реакцию с KOH вступило $n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ост}} = \frac{n(\text{KOH})}{2} = 0.1$ моль серной кислоты, значит в реакцию с аммиаком вступает

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{вст}} = n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{общ}} - n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ост}} = 0.225 - 0.1 = 0.125 \text{ моль.}$$

Тогда при пропускании смеси образовалось $n(\text{NH}_3) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{вст}} = 2 \cdot 0.125 \text{ моль} = 0.25 \text{ моль}$ аммиака.

6. На образование 0.25 моль NH_3 было израсходовано 0.125 моль N_2 и 0.375 моль H_2 , значит в равновесной смеси осталось $n(\text{N}_2) = 0.2 - 0.125 = 0.075$ моль, $n(\text{H}_2) = 0.6 \text{ моль} - 0.375 \text{ моль} = 0.225$ моль.

$$n_{\text{общ}} = 0.25 + 0.075 + 0.225 = 0.55 \text{ моль}$$

Рассчитаем объемные доли газов после пропускания над платиной:

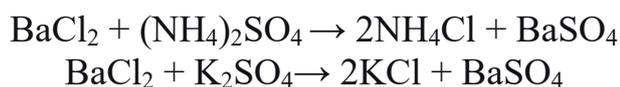
$$\varphi_{\text{N}_2} = \frac{0.075 \text{ моль}}{0.55 \text{ моль}} = 0.136 \text{ (13.6\%)}$$

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{0.225 \text{ моль}}{0.55 \text{ моль}} = 0.409 \text{ (40.9\%)}$$

$$\varphi_{\text{NH}_3} = \frac{0.25 \text{ моль}}{0.55 \text{ моль}} = 0.455 \text{ (45.5\%)}$$

7. После поглощения NH_3 и нейтрализации оставшейся кислоты KOH сульфат-ионы в растворе остались в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2SO_4 .

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0.125 \text{ моль}, n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ моль.}$$



$$n(\text{BaCl}_2) = 0.125 \text{ моль} + 0.1 \text{ моль} = 0.225 \text{ моль.}$$

$$m(\text{BaCl}_2) = n \cdot M = 0.225 \text{ моль} \cdot 208 \text{ г/моль} = 46.8 \text{ г}$$

$$m(\text{BaCl}_2)_{\text{р-р}} = 46.8 / 0.15 = 312 \text{ г}$$

8. После платины смесь содержит NH_3 , N_2 , следы H_2 . Способы доказательства:

- Действие индикаторной бумаги — NH_3 влажная лакмусовая синееет.
- Образование белого дыма NH_4Cl при поднесении палочки, смоченной HCl .
- Поглощение NH_3 раствором кислоты с уменьшением объёма газа на ~80%.
- Оставшийся газ (N_2 и H_2) пропустить через трубку с нагретым CuO : H_2 окислится до H_2O , изменение массы трубки покажет содержание H_2 .
- После удаления NH_3 и H_2 останется N_2 – не поддерживает горение, не реагирует с щелочами/кислотами.
- Качественная реакция на аммиак — реактив Несслера даёт жёлто-коричневое окрашивание.

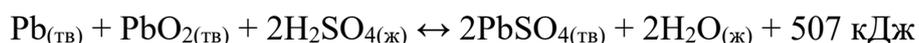
Критерии оценивания

За верно составленные уравнения реакций (по 1 баллу за уравнение, 0.5 балла – при отсутствии коэффициентов)	8
За расчет объемных долей газов до пропускания над платиной	4
За расчет объемных долей газов после пропускания над платиной	6
За расчет необходимой массы раствора хлорида бария	6
За подтверждение состава газовой смеси (по 2 балла за каждый компонент смеси)	6
Всего	30 баллов

XXVI ШКОЛЬНЫЕ ХАРИТОНОВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2025/26
Межрегиональная олимпиада школьников "Будущие исследователи - будущее науки"
Время выполнения заданий - 120 минут.

10 класс

Задание №1. В лаборатории альтернативной энергетики изучают усовершенствованную свинцово-кислотную аккумуляторную систему для накопления энергии от солнечных панелей. Процессы, проходящие в аккумуляторе, описываются обратимым термохимическим уравнением реакции:



1. Определите стандартную энтальпию образования оксида свинца (IV), если известны следующие величины: $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}) = -285.8 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^\circ(\text{PbSO}_{4(\text{ТВ})}) = -919.9 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{Ж})}) = -814.0 \text{ кДж/моль}$.

2. При эксплуатации аккумулятора плотность сернокислотного электролита периодически изменяется. Исходя из состава веществ в уравнении реакции, объясните, в каком состоянии батареи (заряженном или разряженном) плотность будет выше.

3. В ходе длительной работы через вентиляционные отверстия испарилось некоторое количество воды. Исходная масса электролита составляла 3.8 кг, а массовая доля серной кислоты – 32.5%. После испарения воды массовая доля кислоты возросла до 34.7%. Рассчитайте, какой объём дистиллированной воды (в миллилитрах) необходимо добавить для восстановления исходной концентрации.

4. Используя принцип Ле Шателье, предскажите, как повышение температуры повлияет на равновесие в системе и, соответственно, на скорость саморазряда аккумулятора.

5. Объясните (не менее двух аргументов), почему зимой (при низких температурах) пусковая мощность свинцового аккумулятора резко падает несмотря на то, что его заряд (количество активных веществ) может оставаться прежним.

25 баллов

Задание №2. В результате высокотемпературного взаимодействия оксида элемента, входящего в состав мела и мрамора, с коксом образуется тёмно-серое кристаллическое вещество **A**, содержащее 37,5% углерода. При взаимодействии вещества **A** с раствором кислой соли щелочного металла **B** выделяется газ **C** ($M = 26 \text{ г/моль}$), обесцвечивающий бромную воду и раствор KMnO_4 . При пропускании над активированным углем ($T = 600^\circ\text{C}$) газ **C** превращается в вещество **D**, которое не реагирует с хлороводородом даже при повышенных температурах. При действии концентрированной азотной кислоты на **A** образуется соль **E**, которая при осторожном нагревании разлагается с выделением газа **F** и оставляет твёрдый оксид **G**. Известно, что при пропускании **F** через воду образуется кислота **H**, которая реагирует с **D** в присутствии серной кислоты с образованием моонитропроизводного **I** – важного промежуточного продукта в синтезе взрывчатых веществ.

1. Определите вещества **A** – **I**, запишите уравнения всех описанных реакций.

2. Почему вещество **C** обесцвечивает раствор KMnO_4 , а вещество **D** – нет? Ответ обоснуйте с позиций теории химического строения и реакционной способности. Запишите соответствующие уравнения реакций.

30 баллов

Задание №3. Для определения количественного состава четырёхкомпонентную смесь массой 47.7 г, содержащую фосфор, углерод, цинк и некоторый металл, обработали избытком водного раствора аммиака, в результате выделилось 6.72 л газа (н. у.). Оставшийся твёрдый остаток обработали соляной кислотой, при этом образовалось 7.84 л газа (н. у.). Последующее нагревание твердого остатка в присутствии концентрированного раствора щёлочи сопровождалось выделением газа, способного полностью обесцветить 63.2 г 20 %-ного подкисленного раствора перманганата калия. При растворении твердого остатка в концентрированной серной кислоте при нагревании выделился газ, способный полностью обесцветить йодную воду, содержащую 101.6 г I_2 . Определите неизвестный металл и рассчитайте массовые доли всех четырёх компонентов исходной смеси.

25 баллов

Задание №4. При исследовании образца природного газа методом газовой хроматографии был обнаружен неизвестный углеводород **X**. Для его идентификации провели два эксперимента:

Эксперимент 1 (Определение элементного состава). Продукты сгорания углеводорода **X** в избытке кислорода пропустили через поглотитель с концентрированным раствором щёлочи, масса которого увеличилась на 9.24 г. Непоглощённый щёлочью газ пропустили через трубку с оксидом фосфора(V), при этом масса трубки увеличилась на 3.24 г.

Эксперимент 2 (Химические свойства). Некоторое количество **X** пропустили через склянку с бромной водой, при этом окраска брома исчезла. При пропускании **X** через аммиачный раствор оксида серебра изменений не наблюдалось. При взаимодействии такого же количества **X** с подкисленным раствором перманганата калия окраска исчезла, и выпал бурый осадок. При каталитическом гидрировании углеводород **X** превращается в предельный неразветвленный углеводород.

1. Установите молекулярную формулу вещества **X**.
2. Определите, к какому классу углеводородов относится **X**, и предложите его возможные структурные формулы, удовлетворяющие условию задачи.
3. Запишите уравнения всех описанных выше реакций.
4. В природном газе, помимо метана, часто встречаются его гомологи (этан, пропан, бутан), однако в некоторых специфических месторождениях обнаруживают небольшие количества углеводородов типа **X**. Предложите возможный природный процесс, который мог бы привести к образованию подобного углеводорода **X** в недрах Земли из насыщенных предшественников. Запишите уравнение соответствующей реакции.

20 баллов

Задание №1

1. Согласно первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_j n_j \Delta_f H^\circ(T, j) - \sum_i n_i \Delta_f H^\circ(T, i)$$

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{PbSO}_{4(\text{ТВ})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}) - \Delta_f H^\circ(\text{Pb}_{(\text{ТВ})}) - \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{2(\text{ТВ})}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{Ж})})$$

Исходя из термохимического уравнения, при протекании реакции выделяется 507 кДж теплоты (процесс экзотермический), что сопровождается уменьшением энтальпии реакции. Следовательно, $\Delta_r H^\circ = -507$ кДж.

$\Delta_f H^\circ(\text{Pb}_{(\text{ТВ})}) = 0$ кДж (стандартная энтальпия образования простых веществ в их наиболее устойчивом физическом состоянии равна нулю при любой температуре)

Подставим все известные значения в уравнение:

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-919.9) + 2 \cdot (-285.8) - 0 - \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{2(\text{ТВ})}) - 2 \cdot (-814) = -507$$
$$\Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{2(\text{ТВ})}) = -276.4 \text{ кДж/моль}$$

2. В ходе разряда (прямая реакция) серная кислота расходуется, а вода образуется. Плотность чистой серной кислоты (~1.84 г/мл) значительно выше плотности воды (1.00 г/мл). Поэтому плотность раствора электролита напрямую зависит от массовой доли H_2SO_4 . В заряженном состоянии кислоты много, воды мало → плотность выше; в разряженном состоянии часть кислоты расходуется, а вода выделяется → плотность ниже.

3. Находим массу чистой H_2SO_4 в электролите (она не испарялась и остаётся постоянной):

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_1 \cdot \omega_1 = 3800 \text{ г} \cdot 0.325 = 1235 \text{ г}$$

Тогда масса 34.7%-ного раствора серной кислоты после испарения воды:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{р-р}} = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / \omega_2 = 1235 \text{ г} / 0.347 \approx 3559.1 \text{ г}$$

$$\text{Масса испарившейся воды: } \Delta m(\text{H}_2\text{O}) = 3800 \text{ г} - 3559.1 \text{ г} = 240.9 \text{ г.}$$

Чтобы вернуться к исходной концентрации ($\omega_1 = 32.5\%$), нужно добавить ровно столько воды, сколько испарилось. Масса воды равна её объёму в мл, так как плотность ~1 г/мл, следовательно необходимо добавить 240.9 мл воды.

4. Согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры будет смещать равновесие в сторону эндотермической реакции, то есть в сторону обратной реакции (зарядка). Смещение равновесия в сторону реагентов способствует реакции образования Pb, PbO_2 и H_2SO_4 из продуктов разряда. Это ускоряет саморазряд аккумулятора, так как создаются условия для самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций между активными веществами (Pb и PbO_2) даже в отсутствие внешней нагрузки.

5. Пусковая мощность зависит не только от количества активных веществ (заряда), но и от скорости протекания электрохимических реакций на электродах и свойств электролита.

В качестве аргументов могут быть приведены следующие утверждения:

1. Кинетический фактор (скорость реакций):

При понижении температуры скорость всех химических процессов, включая электрохимические реакции на электродах, резко снижается (уменьшаются константы скоростей согласно правилу Вант-Гоффа). Ионы в электролите двигаются медленнее, процессы диффузии и переноса заряда затрудняются.

2. Вязкость электролита (раствора H_2SO_4) с понижением температуры значительно возрастает. Это дополнительно замедляет движение ионов (SO_4^{2-} , H^+) между электродами и отвод продуктов реакции ($PbSO_4$), замедляя всю реакцию, увеличивая внутреннее сопротивление аккумулятора.

3. Электропроводность электролита падает. Это также ведёт к росту внутреннего сопротивления и падению полезного напряжения под нагрузкой.

4. При низких температурах растворимость $PbSO_4$ (продукта разряда) уменьшается. Его кристаллы, образующиеся на поверхности электродов, становятся более крупными и плотными, что может затруднять последующий заряд и блокировать доступ электролита к активной массе.

В результате, даже при полном заряде (достаточном количестве активных веществ Pb и PbO_2), аккумулятор не может быстро отдавать большой ток, так как химические процессы не успевают протекать с необходимой скоростью. Это и проявляется как резкое падение пусковой мощности.

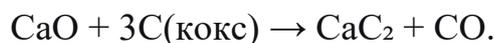
Критерии оценивания

За расчет энтальпии образования оксида свинца (IV)	6
За обоснование различий плотности в заряженном и разряженном состоянии батареи	4
За расчет объема дистиллированной воды	5
За использование принципа Ле Шателье для предсказания скорости саморазряда аккумулятора	4
За аргументированный ответ на вопрос (5) (по 3 балла за каждый аргумент)	6
Всего	25 баллов

Задание №2

1. Кристаллическое вещество **A** образуется в результате высокотемпературного взаимодействия оксида элемента, входящего в состав мела и мрамора с коксом.

Мел и мрамор – это карбонат кальция CaCO_3 , значит элемент – Ca, а его оксид – CaO (негашёная известь). Кокс — это твёрдый пористый углеродистый остаток (C).



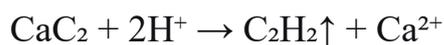
Проверим предположение и рассчитаем массовую долю углерода в карбиде кальция:

$$\omega(\text{C}) = \frac{12 \cdot 2}{40 \cdot 1 + 12 \cdot 2} = \frac{24}{64} = 0.375 \text{ (37.5\%)}$$

A – карбид кальция CaC_2 .

2. Карбид кальция обычно реагирует с водой с образованием ацетилена (C_2H_2) и гидроксида кальция, но здесь — с раствором кислой соли **B**.

Кислая соль (например, NaHCO_3) в растворе даёт кислую среду. Реакция:



Исходя из условия задачи, **C** – ацетилен C_2H_2 ($M = 26$ г/моль, ненасыщен, обесцвечивает Br_2 и KMnO_4).

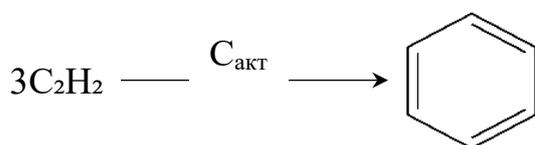


(В реальности протекает через образование H_2CO_3 , распадающейся на CO_2 и H_2O , но ионы H^+ из HCO_3^- реагируют с CaC_2).

B – гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (возможно использование иного щелочного металла)

C – ацетилен C_2H_2

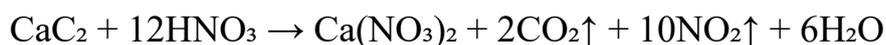
3. При пропускании над активированным углем при $T = 600^\circ\text{C}$ ацетилен тримеризуется с образованием бензола:



Вещество **D**, которое не реагирует с хлороводородом даже при повышенных температурах – характерно для ароматических соединений (нет присоединения).

D – бензол C_6H_6

4. При действии концентрированной азотной кислоты на карбид кальция **A** образуется соль **E** – нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:



Согласно условию, соль **E** при осторожном нагревании разлагается с выделением газа **F** и твёрдого оксида **G**.

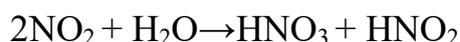


E – нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

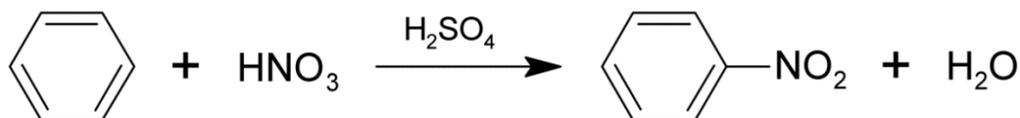
F – оксид азота (IV), бурый газ NO_2

G – оксид кальция CaO

5. При пропускании NO_2 через воду образуется смесь азотной и азотистой кислот:



Кислота, которая реагирует с бензолом **D** в присутствии серной кислоты – это HNO_3 (**H**).



I – нитробензол – важный промежуточный продукт в синтезе взрывчатых веществ.

H – азотная кислота HNO_3

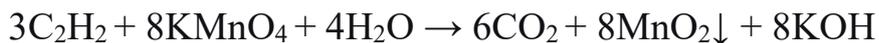
I – нитробензол – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

6. Причина различия в поведении ацетилена и бензола по отношению к окислителю (KMnO_4) заключается в типе химических связей и электронной структуре этих соединений.

Ацетилен, как ненасыщенный углеводород, содержит тройную связь между атомами углерода, состоящую из одной σ - и двух π -связей. Эта связь является местом повышенной электронной плотности, что делает молекулу реакционноспособной. При взаимодействии с раствором перманганата калия (KMnO_4) происходит окисление ацетилена:



или



Бензол, в отличие от ацетилена, имеет устойчивую ароматическую систему (шесть p -электронов образуют единое π -облако над и под плоскостью кольца). Его электронная плотность распределена равномерно по всему кольцу, что делает его менее реакционноспособным в реакциях окисления. KMnO_4 при комнатной температуре не окисляет бензол, так как для нарушения ароматической системы требуется значительная энергия.

Критерии оценивания

За определение веществ A – I (по 2 балла за вещества B – I , A – 3 балла, без расчета – 2 балла)	19
За верно составленные уравнения реакций (по 1 баллу за уравнение, 0.5 балла – при отсутствии коэффициентов)	8
За обоснование различий веществ C и D	3
Всего	30 баллов

Задание №3

Для определения количественного состава четырёхкомпонентную смесь

1. При взаимодействии смеси с водным раствором аммиака протекает реакция:



следовательно, выделившийся газ – это водород.

Определим массу цинка в исходной смеси:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{6.72 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.3 \text{ моль}$$
$$n(\text{H}_2) = n(\text{Zn}) = 0.3 \text{ моль}$$
$$m(\text{Zn}) = n \cdot M = 0.3 \text{ моль} \cdot 65 \text{ г/моль} = \mathbf{19.5 \text{ г}}$$

2. Поскольку неметаллы, входящие в состав смеси, не взаимодействуют с соляной кислотой, следовательно вступить в реакцию будет неизвестный металл.



следовательно, выделившийся газ – это водород.

$$n(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{7.84 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.35 \text{ моль}$$

3. Последующее нагревание твердого остатка в присутствии концентрированного раствора щёлочи описывается уравнением реакции:



следовательно, выделившийся газ – это фосфин, способный обесцветить подкисленный раствор перманганата калия.



Определим массу фосфора в исходной смеси:

$$m(\text{KMnO}_4) = \omega \cdot m_{p-pa} = 0.2 \cdot 63.2 = 12.64 \text{ г}$$
$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{12.64 \text{ г}}{158 \text{ г/моль}} = 0.08 \text{ моль}$$
$$n(\text{PH}_3) = \frac{n(\text{KMnO}_4) \cdot 5}{8} = 0.05 \text{ моль}$$
$$n(\text{P}) = n(\text{PH}_3) \cdot 4 = 0.05 \cdot 4 = 0.2 \text{ моль}$$
$$m(\text{P}) = n(\text{P}) \cdot M = 0.2 \text{ моль} \cdot 31 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = \mathbf{6.2 \text{ г}}$$

4. С концентрированной серной кислотой при нагревании будет реагировать углерод:



следовательно, выделившийся газ – это оксид серы (IV), способный обесцветить йодную воду.



Определим массу углерода в исходной смеси:

$$n(I_2) = \frac{m}{M} = \frac{101.6 \text{ г}}{254 \text{ г/моль}} = 0.4 \text{ моль}$$

$$n(I_2) = n(SO_2) = 0.4 \text{ моль}$$

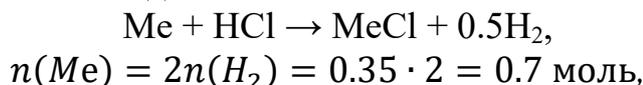
$$n(C) = \frac{n(SO_2)}{2} = \frac{0.4}{2} = 0.2 \text{ моль}$$

$$m(C) = n(C) \cdot M = 0.2 \text{ моль} \cdot 12 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 2.4 \text{ г}$$

5. По условию задачи масса исходной смеси составляет 47.7 г, следовательно масса металла равна:

$$m(\text{Me}) = m_{\text{смеси}} - m(C) - m(P) - m(\text{Zn}) = 47.7 - 2.4 - 6.2 - 19.5 = 19.6 \text{ г}$$

Предположим, что валентность металла = 1, тогда согласно п.2 решения задачи уравнение будет иметь вид:

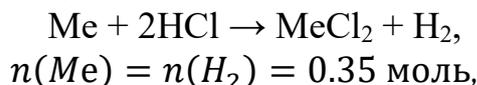


тогда

$$M(\text{Me}) = \frac{m}{n} = \frac{19.6 \text{ г}}{0.7 \text{ моль}} = 28 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует молярной массе кремния, однако кремний – неметалл, неудовлетворяющий условию задачи.

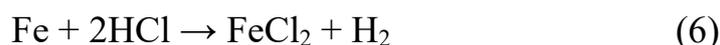
Предположим, что валентность металла = 2, тогда согласно п.2 решения задачи уравнение будет иметь вид:



тогда

$$M(\text{Me}) = \frac{m}{n} = \frac{19.6 \text{ г}}{0.35 \text{ моль}} = 56 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует молярной массе железа, следовательно неизвестный металл – железо.



6. Рассчитаем массовые доли всех компонентов исходной смеси.

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m_{\text{смеси}}} = \frac{19.5 \text{ г}}{47.7 \text{ г}} = 0.4088 \text{ (40.88\%)}$$

$$\omega(\text{P}) = \frac{m(\text{P})}{m_{\text{смеси}}} = \frac{6.2 \text{ г}}{47.7 \text{ г}} = 0.13 \text{ (13\%)}$$

$$\omega(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{m_{\text{смеси}}} = \frac{2.4 \text{ г}}{47.7 \text{ г}} = 0.0503 \text{ (5.03\%)}$$

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m_{\text{смеси}}} = \frac{19.6 \text{ г}}{47.7 \text{ г}} = 0.4109 \text{ (41.09\%)}$$

Ответ: неизвестный металл – железо, $\omega(\text{Zn}) = 40.88\%$, $\omega(\text{P}) = 13\%$, $\omega(\text{C}) = 5.03\%$, $\omega(\text{Fe}) = 41.09\%$.

Критерии оценивания

За верно составленные уравнения реакций 1 – 6 (по 1 баллу за уравнение, 0.5 балла – при отсутствии коэффициентов)	6
За расчет масс (массовых долей) компонентов смеси (по 4 балла за каждый компонент)	16
За определение неизвестного металла	3
Всего	25 баллов

Задание №4

1. При сгорании углеводорода **X** образуются углекислый газ и вода. Продукты сгорания пропустили через поглотитель с концентрированным раствором щёлочи, масса которого увеличилась на 9.24 г, следовательно $m = 9.24$ г – масса поглощенного CO_2 .

$$n(\text{CO}_2) = \frac{m}{M} = \frac{9.24 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0.21 \text{ моль}$$

Оксид фосфора (V) P_2O_5 является гигроскопичным порошком, который поглощает воду, следовательно $m = 3.24$ г – масса поглощенной H_2O .

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{3.24 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0.18 \text{ моль}$$

Определим число атомов углерода и водорода в молекуле **X**:

$$\begin{aligned}n(\text{C}) &= n(\text{CO}_2) = 0.21 \text{ моль} \\n(\text{H}) &= n(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 = 0.36 \text{ моль} \\n(\text{C}):n(\text{H}) &= 0.21:0.36 = 1:1.7 = 7:12\end{aligned}$$

Предположим, что углеводород **X** имеет состав C_7H_{12} .

2. Из эксперимента 2 известно, что **X** обесцвечивает бромную воду, что означает наличие π -связей, следовательно **X** – непредельный углеводород.

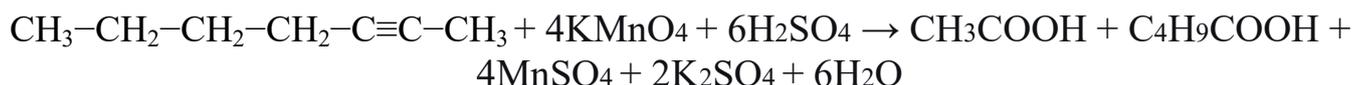
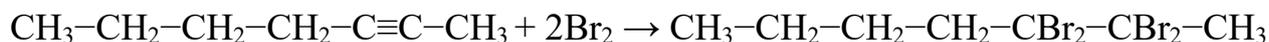
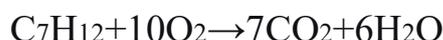
При взаимодействии **X** с подкисленным раствором перманганата калия окраска исчезла, и выпал бурый осадок. Подобное мягкое окисление характерно для алкинов (неконцевых) или алкенов с определённым строением. Бурый осадок – оксид MnO_2 часто указывает на окисление алкинов.

При пропускании **X** через аммиачный раствор оксида серебра изменений не наблюдалось, следовательно он не может быть алкином с концевым расположением тройной связи.

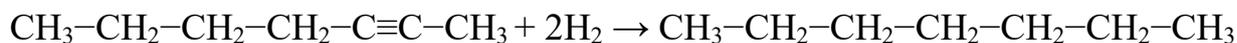
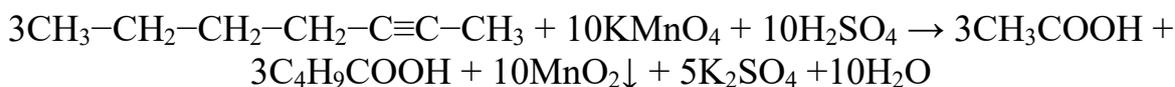
При каталитическом гидрировании углеводород **X** превращается в предельный неразветвленный углеводород, следовательно **X** – неразветвленный алкин.

Возможные структуры **X**: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$ (гептин-2),
 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{—CH}_3$ (гептин-3).

3. Уравнения реакций (на примере гептина-2)

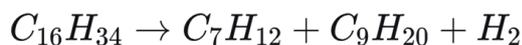


Бурый осадок MnO_2 в условии означает, что окисление идёт не до конца до Mn^{2+} , а до MnO_2 , что характерно для алкинов. Более точное уравнение с MnO_2 :



4. В природном газе непредельные углеводороды практически не встречаются, так как они неустойчивы в восстановительных условиях недр. Однако их образование возможно в результате:

- **Термического или каталитического крекинга** тяжёлых насыщенных углеводородов при высокой температуре (400 – 700°C) и давлении в присутствии природных катализаторов (глины, цеолиты, соединения металлов).



- **Каталитического дегидрирования** алканов, которое может происходить в присутствии металлов (Ni, Fe, Cr), содержащихся в горных породах.



Критерии оценивания

За установление молекулярной формулы вещества X (без расчета – 1 балл)	4
За установление возможной структурной формулы вещества X (без обоснования – 1 балл)	8
За верно составленные уравнения реакций (по 1 баллу за уравнение, 0.5 балла – при отсутствии коэффициентов)	5
За правильно предложенный возможный природный процесс (без уравнения реакции – 1 балл)	3
Всего	20 баллов