Олимпиада школьников «Ломоносов»
Заключительный этап 2025/26 учебного года по химии

11 классы

Вариант I

1. Как одним реагентом различить водные растворы $Al(NO_3)_3$, $AgNO_3$, $Mg(NO_3)_2$? Напишите уравнения реакций, кратко опишите наблюдаемые явления. **(4 балла)**

2. Пропан-бутановая смесь (моторное топливо) содержит пропан и *н*-бутан. Зимняя смесь содержит больше пропана (70 мол% пропана и 30 мол% *н*-бутана), в летней смеси больше *н*-бутана (40 мол% пропана и 60 мол% *н*-бутана). Для расчета термодинамических свойств органических соединений можно использовать метод групповых вкладов, в рамках которого свойство вещества вычисляется как сумма вкладов отдельных групп, из которых состоит его молекула. Групповые вклады для расчета теплоты сгорания предельных углеводородов (кДж/моль) приведены в таблице. Рассчитайте количество теплоты (в кДж/моль), которое выделится при сгорании зимней и летней смесей, сравните полученные величины.

С первичный CH_3	**С вторичный** CH_2	**С третичный** CH	**С четвертичный** C
779.9	652.3	518.4	398.9

Чем обусловлена необходимость сезонной смены состава топливных смесей? **(8 баллов)**

3. При инвентаризации в лаборатории органического синтеза обнаружили три неподписанные колбы с легкокипящими жидкостями **A**, **B** и **C**. Элементный анализ показал, что состав жидкостей одинаков: это углеводороды, содержащие 87.8 масс.% углерода. Равные порции жидкостей способны прореагировать с одинаковым количеством брома, растворённого в CCl_4. Далее все углеводороды одинаковой массы были обработаны подкисленным раствором перманганата калия при нагревании, на окисление **A** было израсходовано 720 мл, на окисление **B** – 320 мл, а на окисление **C** – 240 мл раствора, причём во всех случаях из органических продуктов образовались только одноосновные кислоты. Предложите возможное строение **A**, **B** и **C**, напишите уравнения протекающих реакций. Каким ещё способом можно различить **B** и **C**? **(12 баллов)**

4. Радиоуглеродный анализ – метод определения возраста материалов путём измерения содержания в них радиоактивного изотопа ^{14}C по отношению к стабильным изотопам углерода.

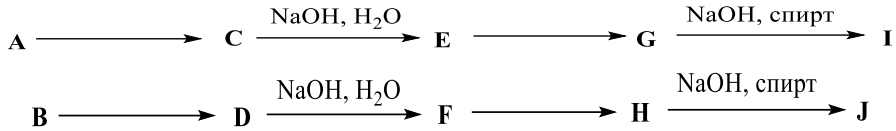
В феврале 2026 г. в художественный музей из частной коллекции попала картина предположительно авторства голландского живописца Яна Вермеера (1632-1675) «Вид Делфта». Для проверки её подлинности был проведен радиоуглеродный анализ, который показал, что активность ^{14}C в отобранных микрообразцах холста составляет 14.50 распадов/(мин·г). Период полураспада изотопа ^{14}C равен 5730 лет, а его активность в живых организмах составляет 15.00 распадов/(мин·г). Может ли данная картина оказаться подлинником? **(12 баллов)**

5. Энергия активации элементарной газовой реакции $2\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B} + \mathbf{C}$ равна 96 кДж/моль. При понижении температуры от 320 до 310 К и одновременном уменьшении объема реактора в четыре раза начальная скорость реакции увеличилась. Рассчитайте, во сколько раз увеличилась скорость. **(14 баллов)**

6. Определите концентрацию и pH раствора дихромовой кислоты, в котором степень ее диссоциации по первой ступени равна 100%, а по второй – 9%. Константа диссоциации по второй ступени $K(HCr_2O_7^-) = 2.3 \cdot 10^{-2}$. **(14 баллов)**

7. Смесь содержит оксид серебра Ag_2O, оксид меди Cu_2O, кремний и цинк. Одинаковые навески смеси по 84.1 г в каждой испытали на отношение к избыткам растворов щелочи, аммиака и азотной кислоты. После обработки навески раствором гидроксида калия выделилось 20.16 л (н. у.) газа. При обработке такой же навески раствором аммиака объем выделившегося газа (н. у.) был в 9 раз меньше. Добавление к навеске концентрированной азотной кислоты привело к выделению 17.92 л (н. у.) бурого газа. Рассчитайте массу каждого вещества в навеске. Напишите уравнения всех реакций, происходящих при этих экспериментах. **(18 баллов)**

8. История знает крайне ограниченное число примеров, когда человек достигал вершин в двух далёких друг от друга сферах – в науке и в искусстве. В 1872 г. российский учёный **N** независимо от французского учёного **M** описал превращение, использующееся в органической химии для построения связи углерод-углерод. В приведённую ниже последовательность ввели 2 изомерных углеводорода **A** и **B**, содержащих 85.71% углерода по массе и имеющих плотность в парах по угарному газу, равную 2.



Соединения **G** и **H** вступают в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра, при этом соединение **I** содержит 22.22% кислорода по массе, а соединение **J** – в 1.75 раза меньше. Установите строение всех приведённых соединений и напишите уравнения всех упомянутых реакций. Назовите русского учёного **N**. В какой области искусства он прославился? **(18 баллов)**

Вариант II

1. Как одним реагентом различить водные растворы $Al(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$, $AgNO_3$? Напишите уравнения реакций, кратко опишите наблюдаемые явления. **(4 балла)**

2. Пропан-бутановая смесь (моторное топливо) содержит пропан и *н*-бутан. Зимняя смесь содержит больше пропана (75 мол% пропана и 25 мол% *н*-бутана), в летней смеси пропана меньше (40 мол% пропана и 60 мол% *н*-бутана). Для расчета термодинамических свойств органических соединений можно использовать метод групповых вкладов, в рамках которого свойство вещества вычисляется как сумма вкладов отдельных групп, из которых состоит его молекула. Групповые вклады для расчета теплоты сгорания предельных углеводородов (кДж/моль) приведены в таблице. Рассчитайте количества теплоты (в кДж/моль), которая выделится при сгорании зимней и летней смесей, сравните полученные величины.

С первичный CH_3	**С вторичный** CH_2	**С третичный** CH	**С четвертичный** C
779.9	652.3	518.4	398.9

Чем обусловлена необходимость сезонной смены состава топливных смесей? **(8 баллов)**

3. При инвентаризации в лаборатории органического синтеза обнаружили три неподписанные колбы с легкокипящими жидкостями **A**, **B** и **C**. Элементный анализ показал, что состав жидкостей одинаков: это углеводороды, содержащие 87.8 масс.% углерода. Равные порции жидкостей способны прореагировать с одинаковым количеством брома, растворённого в CCl_4. Далее все углеводороды одинаковой массы были обработаны подкисленным раствором перманганата калия при нагревании, на окисление **A** было израсходовано 500 мл, на окисление **B** – 200 мл, а на окисление **C** – 150 мл раствора, причём во всех случаях из органических продуктов образовались только одноосновные кислоты. Предложите возможное строение **A**, **B** и **C**, напишите уравнения протекающих реакций. Каким ещё способом можно различить **B** и **C**? **(12 баллов)**

4. Радиоуглеродный анализ – метод определения возраста материалов путём измерения содержания в них радиоактивного изотопа ^{14}C по отношению к стабильным изотопам углерода.

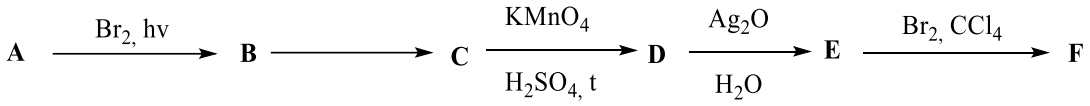
В январе 2026 г. в художественный музей из частной коллекции попала картина предположительно авторства французского художника Клода Моне (1840-1926) «Сад художника в Живерни». Для проверки её подлинности был проведен радиоуглеродный анализ, который показал, что активность ^{14}C в отобранных микрообразцах холста составляет 14.87 распадов/(мин·г). Период полураспада изотопа ^{14}C равен 5730 лет, а его активность в живых организмах составляет 15.00 распадов/(мин·г). Может ли данная картина оказаться подлинником? **(12 баллов)**

5. Для элементарной газофазной реакции $2\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B} + 2\mathbf{C}$ при понижении температуры от 323 до 290 К и одновременном уменьшении объема реактора в три раза начальная скорость реакции увеличилась в два раза. Рассчитайте энергию активации этой реакции (в кДж/моль). **(14 баллов)**

6. Определите концентрацию и pH раствора дихромовой кислоты, в котором степень ее диссоциации по первой ступени равна 100%, а по второй – 6%. Константа диссоциации по второй ступени $K(HCr_2O_7^-) = 2.3 \cdot 10^{-2}$. **(14 баллов)**

7. Смесь содержит оксид меди Cu_2O, оксид кремния SiO_2, серебро и цинк. Одинаковые навески смеси по 103.0 г в каждой испытали на отношение к избыткам растворов азотной кислоты, щелочи и аммиака. При добавлении к навеске концентрированной азотной кислоты масса ее уменьшилась на 85 г. После обработки навески раствором гидроксида калия выделилось 4.48 л (н. у.) газа. При обработке такой же навески раствором аммиака масса ее уменьшилась на 41.8 г. Рассчитайте массу каждого вещества в навеске. Напишите уравнения всех реакций, происходящих при этих экспериментах. **(18 баллов)**

8. История знает крайне ограниченное число примеров, когда человек достигал вершин в двух далёких друг от друга сферах – в науке и в искусстве. В 1861 г. российский учёный **N** описал превращение, использующееся в органической химии для построения связи углерод-галоген. Точный механизм данной реакции был установлен спустя 81 год супружеской парой немецких учёных **M**. В приведённую ниже последовательность ввели неизвестный углеводород **A**, содержащий 85.71% углерода по массе.



Соединение **F** содержит 79.21% брома по массе и имеет неразветвленный углеродный скелет. Установите строение всех приведённых соединений и напишите уравнения всех упомянутых реакций. Назовите русского учёного **N**. В какой области искусства он прославился? **(18 баллов)**

Решение Варианта I

1. Один из вариантов реактива – раствор гидроксида калия KOH:
1) $Al(NO_3)_3 + 3KOH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3KNO_3$
Образование белого осадка, который растворяется в избытке щелочи:
$Al(OH)_3 + KOH \rightarrow K[Al(OH)_4]$
2) $2AgNO_3 + 2KOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$
Выпадает коричневый осадок.
3) $Mg(NO_3)_2 + 2KOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2KNO_3$
Выпадает белый осадок.
Ответ: KOH.

3 балла за реакции + 1 балл – за адекватный реактив и признаки реакций. Всего 3 + 1 = 4 балла

2. Пользуясь методом групповых вкладов, рассчитаем теплоты сгорания пропана и *н*-бутана:

$$Q_{сгор}(C_3H_8) = 2 \cdot 779.9 + 652.3 = 2212.1 \text{ кДж/моль},$$
$$Q_{сгор}(C_4H_{10}) = 2 \cdot 779.9 + 2 \cdot 652.3 = 2864.4 \text{ кДж/моль}.$$

Зная мольные теплоты сгорания углеводородов и состав смесей, рассчитаем теплоты сгорания обеих смесей в расчете на 1 моль:

$$Q_{зимн} = 2212.1 \cdot 0.7 + 2864.4 \cdot 0.3 = 2407.8 \text{ кДж/моль},$$
$$Q_{летн} = 2212.1 \cdot 0.4 + 2864.4 \cdot 0.6 = 2603.5 \text{ кДж/моль}.$$

Сравнение теплот сгорания показывает, что $Q_{летн} > Q_{зимн}$. Зимняя смесь обеднена бутаном, хотя теплота сгорания у него выше, чем у пропана. Причина сезонной смены состава топливных смесей заключается в том, что бутан легко конденсируется при пониженных температурах, что может нарушить работу двигателя автомобиля.

Ответ: $Q_{зимн} = 2407.8$ кДж/моль, $Q_{летн} = 2603.5$ кДж/моль.

Расчет теплот сгорания пропана и бутана – 4 балла, расчет теплот сгорания смесей – 3 балла, причина сезонной смены смеси – 1 балл. Всего 4 + 3 + 1 = 8 баллов

3. Найдём брутто-формулу углеводородов C_xH_y на основе данных по элементному составу:

$$x : y = \nu(C) : \nu(H) = (87.8/12) : (12.2/1) = 1 : 1.667 = 6 : 10.$$

Составу C_6H_{10} может соответствовать алкин, диен или циклоалкен, но поскольку все изомеры взаимодействуют с одинаковым количеством брома, исходными углеводородами могут быть либо алкины, либо диены. Для окисления углеводорода **A** требуется значительно большее количество окислителя, следовательно, **A** – диен, а **B** и **C** – алкины. Алкин **B**, для которого требуется больше окислителя – терминальный, поскольку происходит окисление атома углерода до максимально возможной степени окисления, а алкин **C** – интернальный. Так как при окислении всех углеводородов образуется одноосновная кислота, то алкин **B** – гексин-1, а алкин **C** – гексин-3 или гексин-2:

$$5CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–C{\equiv}CH + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \xrightarrow{t} 5CO_2 + 5CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O,$$

$$5CH_3–CH_2–C{\equiv}C–CH_2–CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \xrightarrow{t} 10CH_3–CH_2–COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O,$$

$$5CH_3–C{\equiv}C–\ CH_2–CH_2–CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \xrightarrow{t} 5CH_3–COOH + 5CH_3–CH_2–CH_2–COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O.$$

Для окисления диена **A** требуется в 3 раза больше окислителя по сравнению с алкином **C**, следовательно, одна молекула диена **A** должна отдавать 18 электронов и при окислении образовывать одноосновную кислоту. Таким требованиям отвечает гексадиен-2,4 или 2-метил-пентадиен-1,4:

$$5CH_3–CH{=}CH–CH{=}CH–CH_3 + 18KMnO_4 + 27H_2SO_4 \xrightarrow{t} 10CO_2 + 10CH_3COOH + 18MnSO_4 + 9K_2SO_4 + 32H_2O,$$

$$5\,H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH_2{\cdot}CH{=}CH_2 + 18KMnO_4 + 27H_2SO_4 \xrightarrow{t} 5H_3C{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}}{-}CH_2{\cdot}COOH + 10CO_2 + 18MnSO_4 + 9K_2SO_4 + 32H_2O$$

Чтобы различить терминальный и интернальный алкины **B** и **C**, можно использовать аммиачный раствор оксида серебра или аммиачный раствор соли меди(I). Терминальные алкины дают с этими реактивами осадки:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O.$$

Ответ: **A** – гексадиен-2,4 или 2-метил-пентадиен-1,4, **B** – гексин-1, **C** – гексин-3 или гексин-2.

Состав – 1 балл, 3 реакции окисления по 3 балла, 2 балла – реакция для различения B и C. Всего 1 + 3 · 3 + 2 = 12 баллов

4. Запишем закон радиоактивного распада через активности ^{14}C:

$$a(t) = a_0\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau_{1/2}}}.$$

Подставляем численные значения величин из условия задачи:

$$14.50 = 15.0\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{5730}},$$

$$0.9667 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{5730}}.$$

Логарифмируем:

$$\lg 0.9667 = \frac{t}{5730}\lg 0.5$$

и получаем значение $t = 280$ лет. Таким образом, возраст холста, на котором была написана картина, составляет 280 лет. Холст можно отнести к 2026 – 280 = 1746 г., т. е. он был изготовлен через 71 год после смерти художника. Картина, очевидно, не является подлинником. Оригинал находится в Королевском кабинете живописи Мауритсхейс в Гааге.

Ответ: нет.

Закон радиоактивного распада, записанный через активности, – 4 балла, решение уравнения, расчет года создания холста – 6 баллов, правильная интерпретация результатов (привлечение даты смерти художника) – 2 балла. Всего 4 + 6 + 2 = 12 баллов

5. Пусть c_1 – начальная концентрация реагента **A** до уменьшения объема реактора, тогда $c_2 = 4c_1$ – начальная концентрация **A** при уменьшении объема в 4 раза. Начальные скорости реакций до (v_1) и после (v_2) изменения условий различаются в x раз: $xv_1 = v_2$.

Запишем выражения для закона действующих масс для начальных скоростей:

$$v_1 = k_1 \cdot c_1^2,$$

$$v_2 = k_2 \cdot (4c_1)^2.$$

$$xk_1 \cdot c_1^2 = k_2 \cdot 16c_1^2$$

$$k_1 / k_2 = 16 / x.$$

Отношение констант скорости можно выразить, применив уравнение Аррениуса:

$$\ln(k_1 / k_2) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

$$\ln(k_1 / k_2) = \frac{96000}{8.314}\left(\frac{1}{310} - \frac{1}{320}\right),$$

$$k_1 / k_2 = 3.203 = 16 / x$$

$$x = 5$$

Ответ: скорость увеличилась в 5 раз.

Расчеты, связанные с влиянием концентрации реагента на скорость реакции (закон действующих масс) – 7 баллов, расчеты, связанные с влиянием температуры на скорость реакции (уравнение Аррениуса) – 7 баллов. Всего 7 + 7 =14 баллов.

6. Обозначим исходную концентрацию кислоты c (моль/л). По первой ступени дихромовая кислота диссоциирована полностью.

$$H_2Cr_2O_7 \rightarrow H^+ + HCr_2O_7^-$$
$$c \qquad c$$

По второй ступени дихромовая кислота диссоциирована частично (α – степень диссоциации по второй ступени). Тогда концентрации ионов в равновесии:

$$HCr_2O_7^- \rightleftarrows H^+ + Cr_2O_7^{2-}$$
$$c(1-\alpha) \qquad c(1+\alpha) \qquad c\alpha$$

Константа диссоциации $K(HCr_2O_7^-) = \frac{[H^+][Cr_2O_7^{2-}]}{[HCr_2O_7^-]}$

$$K = c(1+\alpha)c\alpha / c(1-\alpha) = c(1+\alpha)\alpha / (1-\alpha)$$
$$c = K(1-\alpha) / (1+\alpha)\,\alpha = 2.3\cdot10^{-2}(1-0.09) / (1+0.09)\cdot 0.09 = 0.213 \text{ (моль/л)}.$$

Чтобы рассчитать pH, нужно найти равновесную концентрацию ионов водорода:

$$[H^+] = c(1+\alpha) = 0.213(1+0.09) = 0.232 \text{ моль/л},$$
$$pH = 0.63$$

Ответ: 0.213 моль/л, pH = 0.63.

Расчет концентрации кислоты – 7 баллов, расчет концентрации ионов H^+ и pH – 7 баллов. Всего 7 + 7 = 14 баллов.

7. 1) Раствор щелочи действует на кремний и цинк:

$$Si + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$
$$Zn + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$
$$Ag_2O + KOH \neq$$
$$Cu_2O + KOH \neq$$
$$\nu(H_2) = 2\nu(Si) + \nu(Zn) = 20.16 / 22.4 = 0.9 \text{ моль}.$$

2) Аммиак переводит в раствор оксид серебра, оксид меди и цинк:

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$$
$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Cu(NH_3)_2]OH$$
$$Zn + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow$$
$$Si + NH_3 + H_2O \neq$$
$$\nu(H_2) = \nu(Zn) = 0.9 / 9 = 0.1 \text{ моль},$$
$$m(Zn) = 65\cdot 0.1 = 6.5 \text{ г}.$$

Тогда $\nu(Si) = (0.9 - 0.1) / 2 = 0.4$ моль,

$$m(Si) = 28\cdot 0.4 = 11.2 \text{ г}.$$

3) При добавлении азотной кислоты происходят реакции:

$$Cu_2O + 6HNO_3 \rightarrow 2Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 3H_2O$$
$$Ag_2O + 2HNO_3 \rightarrow 2AgNO_3 + H_2O$$
$$Zn + 4HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$0.1 \qquad\qquad 0.2$$
$$Si + HNO_3 \neq$$
$$\nu(NO_2) = 17.92 / 22.4 = 0.8 \text{ моль}$$
$$\nu(Cu_2O) = (0.8 - 0.2) / 2 = 0.3 \text{ моль}$$
$$m(Cu_2O) = 144\cdot 0.3 = 43.2 \text{ г},$$
$$m(Ag_2O) = 84.1 - 6.5 - 11.2 - 43.2 = 23.2 \text{ г}.$$

Ответ: 23.2 г Ag_2O, 43.2 г Cu_2O, 11.2 г Si, 6.5 г Zn.

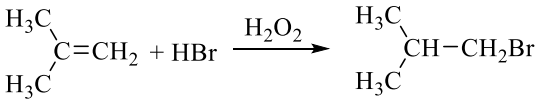
По 6 баллов на каждую навеску (реакции, массы компонентов смеси). Всего 6 · 3 = 18.

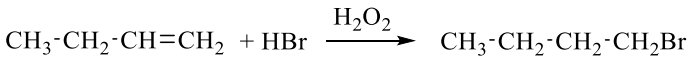
8. Найдём состав изомерных углеводородов **A** и **B**: ω(C) = 0.8571, а ω(H) = 0.1429,

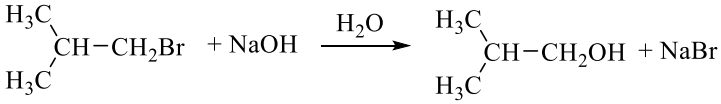
$$C_xH_y, \; x : y = (85.71/12) : (14.29/1) = 7.143 : 14.29 = 1 : 2,$$

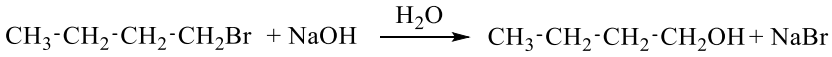
что соответствует простейшей формуле CH_2 (алкены или циклоалканы). Поскольку плотность данных углеводородов по угарному газу равна 2, их молярная масса составляет $M = 2\cdot 28 = 56$ г/моль, речь идет о изомерных бутенах. Соединения **G** и **H** являются альдегидами, поскольку вступают в реакцию серебряного зеркала. Следовательно, изомерные алкены **A** и **B** – это изобутен и бутен-1.

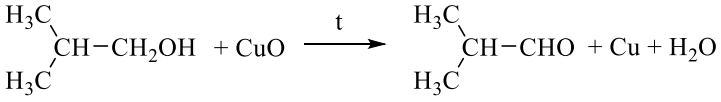
Уравнения реакций:

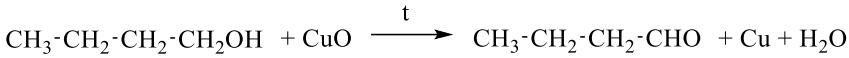




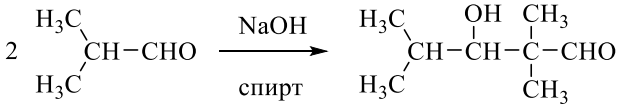


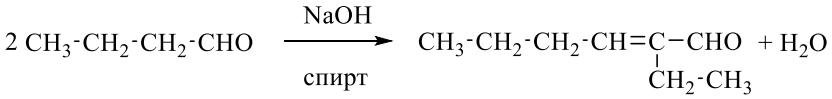






Заключительные стадии – реакции альдольно-кротоновой конденсации альдегидов **G** и **H**. Поскольку в одном из продуктов массовая доля кислорода больше, чем в другом, то соединение **I** – продукт альдольной конденсации, а соединение **J** – кротоновой.





Массовая доля кислорода в $C_8H_{16}O_2$ (соединение **I**):

$$\omega(O) = 32 / 144 = 0.2222 \ (22.22\%).$$

Массовая доля кислорода в $C_8H_{14}O$ (соединение **J**):

$$\omega(O) = 16 / 126 = 0.1270 \ (12.70\%).$$

Отношение 22.22 / 12.70 = 1.75 соответствует условию задачи.

Александр Порфирьевич Бородин (1833-1887) прославился как автор исторической оперы «Князь Игорь», премьера которой прошла в Мариинском театре в 1890 г. Он также является автором симфоний, концертов, квартетов и романсов. При этом Бородин не был профессиональным композитором: главным делом всей своей жизни он считал химию. Он первый, независимо от Ш.А. Вюрца, описал альдольно-кротоновую конденсацию, синтез фторангидридов органических кислот и реакцию, механизм которой был установлен спустя почти 80 лет – декарбоксилирование серебряных солей карбоновых кислот (реакция Бородина-Хунсдикера).

6 реакций по 1.5 балла, 2 реакции альдольно-кротоновой конденсации по 2 балла, расчет состава A и B – 2 балла, подтверждение состава I и J – 2 балла, 1 балл – информация о Бородине. Всего 6 · 1.5 + 2 · 2 + 2 + 2 + 1 = 18 баллов.

Решение Варианта II

1. Один из возможных вариантов реактива – раствор сульфида аммония $(NH_4)_2S$:

1) $2Al(NO_3)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NH_4NO_3$

Наблюдается образование белого осадка и выделение газа с неприятным запахом.

2) $Zn(NO_3)_2 + (NH_4)_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 2NH_4NO_3$

Выпадает белый осадок.

3) $2AgNO_3 + (NH_4)_2S \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2NH_4NO_3$

Выпадает черный осадок.

Ответ: $(NH_4)_2S$.

3 балла за реакции + 1 балл – за адекватный реактив и признаки реакций. Всего 3 + 1 = 4 балла

2. Пользуясь методом групповых вкладов, рассчитаем теплоты сгорания пропана и *н*-бутана:

$$Q_{сгор}(C_3H_8) = 2 \cdot 779.9 + 652.3 = 2212.1 \text{ кДж/моль},$$
$$Q_{сгор}(C_4H_{10}) = 2 \cdot 779.9 + 2 \cdot 652.3 = 2864.4 \text{ кДж/моль}.$$

Зная мольные теплоты сгорания углеводородов и состав смесей, рассчитаем теплоты сгорания обеих смесей в расчете на 1 моль:

$$Q_{зимн} = 2212.1 \cdot 0.75 + 2864.4 \cdot 0.25 = 2375.2 \text{ кДж/моль},$$
$$Q_{летн} = 2212.1 \cdot 0.4 + 2864.4 \cdot 0.6 = 2603.5 \text{ кДж/моль}.$$

Сравнение теплот сгорания показывает, что $Q_{летн} > Q_{зимн}$. Зимняя смесь обеднена бутаном, хотя теплота сгорания у него выше, чем у пропана. Причина сезонной смены состава топливных смесей заключается в том, что бутан легко конденсируется при пониженных температурах, что может нарушить работу двигателя автомобиля.

Ответ: $Q_{зимн} = 2375.2$ кДж/моль, $Q_{летн} = 2603.5$ кДж/моль.

Расчет теплот сгорания пропана и бутана – 4 балла, расчет теплот сгорания смесей – 3 балла, причина сезонной смены смеси – 1 балл. Всего 4 + 3 + 1 = 8 баллов.

3. Найдём брутто-формулу углеводородов C_xH_y на основе данных по элементному составу:

$$x : y = \nu(C) : \nu(H) = (87.8/12) : (12.2/1) = 1 : 1.667 = 6 : 10.$$

Составу C_6H_{10} может соответствовать алкин, диен или циклоалкен, но поскольку все изомеры взаимодействуют с одинаковым количеством брома, исходными углеводородами могут быть либо алкины, либо диены. Для окисления углеводорода **A** требуется значительно большее количество окислителя, следовательно, **A** – диен, а **B** и **C** – алкины. Алкин **B**, для которого требуется больше окислителя – терминальный, поскольку происходит окисление атома углерода до максимально возможной степени окисления, а алкин **C** – интернальный. Так как при окислении всех углеводородов образуется одноосновная кислота, то алкин **B** – гексин-1, а алкин **C** – гексин-3 или гексин-2:

$$5CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–C{\equiv}CH + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \xrightarrow{t} 5CO_2 + 5CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O,$$

$$5CH_3–CH_2–C{\equiv}C–CH_2–CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \xrightarrow{t} 10CH_3–CH_2–COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O,$$

$$5CH_3–C{\equiv}C–CH_2–CH_2–CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \xrightarrow{t} 5CH_3–COOH + 5CH_3–CH_2–CH_2–COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O.$$

Для окисления диена **A** требуется в 2.5 раза больше окислителя по сравнению с алкином **B**, следовательно, одна молекула диена **A** должна отдавать 20 электронов и при окислении образовывать одноосновную кислоту. Таким требованиям отвечает гексадиен-1,3:

$$CH_2{=}CH–CH{=}CH–CH_2–CH_3 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \xrightarrow{t} 3CO_2 + CH_3–CH_2–COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Чтобы различить терминальный и интернальный алкины **B** и **C**, можно использовать аммиачный раствор оксида серебра или аммиачный раствор соли меди(I). Терминальные алкины дают с этими реактивами осадки:

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–C{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O.$$

Ответ: **A** – гексадиен-1,3, **B** – гексин-1, **C** – гексин 3.

Состав – 1 балл, 3 реакции окисления по 3 балла, 2 балла – реакция для распознавания B и C. Всего 1 + 3 · 3 + 2 = 12 баллов

4. Запишем закон радиоактивного распада через активности ^{14}C:

$$a(t) = a_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau_{1/2}}}.$$

Подставляем численные значения величин из условия задачи:

$$14.87 = 15.0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{5730}},$$

$$0.9913 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{5730}}.$$

Логарифмируем:

$$\lg 0.9913 = \frac{t}{5730} \lg 0.5$$

и получаем значение $t = 72$ года. Таким образом, возраст холста, на котором была написана картина, составляет 72 года. Холст можно отнести к 2026 – 72 = 1954 г., т. е. он был изготовлен через 28 лет после смерти художника. Картина, очевидно, не является подлинником. Оригинал находится в музее Орсе в Париже.

Ответ: нет.

Закон радиоактивного распада, записанный через активности, – 4 балла, решение уравнения, расчет года создания холста – 6 баллов, правильная интерпретация результатов (привлечение даты смерти художника) – 2 балла.

5. Пусть c_1 – начальная концентрация реагента **A** до уменьшения объема реактора, тогда $c_2 = 3c_1$ – начальная концентрация **A** при уменьшении объема в 3 раза. Начальные скорости реакций до (v_1) и после (v_2) изменения условий различаются в 2 раза: $2v_1 = v_2$.

Запишем выражения для закона действующих масс для начальных скоростей:

$$v_1 = k_1 \cdot c_1^2,$$

$$v_2 = k_2 \cdot (3c_1)^2.$$

$$2k_1 \cdot c_1^2 = k_2 \cdot 9c_1^2$$

$$k_1 / k_2 = 4.5.$$

Отношение констант скорости можно выразить, применив уравнение Аррениуса:

$$\ln(k_1 / k_2) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

$$\ln 4.5 = \frac{E_a}{8.314}\left(\frac{1}{290} - \frac{1}{323}\right),$$

$$E_a = 35.5 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: 35.5 кДж/моль.

Расчеты, связанные с влиянием концентрации реагента на скорость реакции (закон действующих масс) – 7 баллов, расчеты, связанные с влиянием температуры на скорость реакции (уравнение Аррениуса) – 7 баллов. Всего 14 баллов.

6. Обозначим исходную концентрацию кислоты c (моль/л). По первой ступени дихромовая кислота диссоциирована полностью.

$$\underset{c}{H_2Cr_2O_7} \rightarrow \underset{c}{H^+} + \underset{c}{HCr_2O_7^-}$$

По второй ступени дихромовая кислота диссоциирована частично (α – степень диссоциации по второй ступени). Тогда концентрации ионов в равновесии:

$$\underset{c(1-\alpha)}{HCr_2O_7^-} \rightleftarrows \underset{c(1+\alpha)}{H^+} + \underset{c\alpha}{Cr_2O_7^{2-}}$$

Константа диссоциации $K(HCr_2O_7^-) = \frac{[H^+][Cr_2O_7^{2-}]}{[HCr_2O_7^-]}$

$$K = c(1 + \alpha)c\alpha / c(1 - \alpha) = c(1 + \alpha)\alpha / (1 - \alpha)$$

$$c = K(1-\alpha) / (1+\alpha)\,\alpha = 2.3 \cdot 10^{-2}(1 - 0.06) / (1 + 0.06) \cdot 0.06 = 0.340 \text{ (моль/л)}.$$

Чтобы рассчитать pH, нужно найти равновесную концентрацию ионов водорода:

$$[H^+] = c(1+\alpha) = 0.340(1+0.06) = 0.360 \text{ моль/л},$$

$$pH = 0.44.$$

Ответ: 0.340 моль/л, pH = 0.44.

Расчет концентрации кислоты – 7 баллов, расчет концентрации ионов H^+ и pH – 7 баллов.

7. 1) При добавлении к первой навеске азотной кислоты происходят реакции:

$$Cu_2O + 6HNO_3 \rightarrow 2Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 3H_2O$$
$$Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$
$$Zn + 4HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$SiO_2 + HNO_3 \neq$$

В твердом остатке – только оксид кремния, его масса составляет

$$m(SiO_2) = 103 - 85 = 18 \text{ г}.$$

2) Раствор щелочи действует на оксид кремния и цинк:

$$SiO_2 + 2KOH \rightarrow K_2SiO_3 + H_2O$$
$$Zn + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$
$$Cu_2O + KOH \neq$$
$$Ag + KOH \neq$$
$$\nu(H_2) = 4.48 / 22.4 = 0.2 \text{ моль},$$
$$\nu(Zn) = 0.2 \text{ моль},$$
$$m(Zn) = 13 \text{ г}.$$

3) Аммиак переводит в раствор оксид меди Cu_2O и цинк:

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Cu(NH_3)_2]OH$$
$$Zn + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow$$
$$SiO_2 + 4NH_3 + H_2O \neq$$
$$Ag + 4NH_3 + H_2O \neq$$
$$m(Cu_2O) + m(Zn) = 41.8 \text{ г},$$
$$m(Cu_2O) = 41.8 - 13 = 28.8 \text{ г}.$$

В твердом остатке массой (103 – 41.8) = 61.2 г – серебро и оксид кремния.

$$m(Ag) = 61.2 - 18 = 43.2 \text{ г}.$$

Ответ: 28.8 г Cu_2O, 18 г SiO_2, 43.2 г Ag, 13 г Zn.

По 6 баллов на каждую навеску (реакции, массы компонентов смеси). Всего 6 · 3 = 18 баллов.

8. Определим состав углеводорода **A**. По условию, ω(C) = 0.8571, значит, ω(H) = 0.1429.

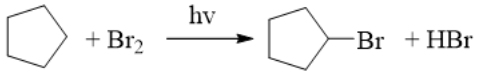
$$C_xH_y, \; x : y = (85.71/12) : (14.29/1) = 7.143 : 14.29 = 1 : 2,$$

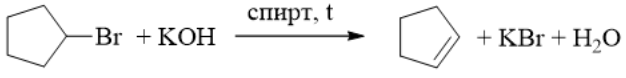
простейшая формула CH_2, что соответствует алкенам или циклоалканам. Поскольку цепь превращений начинает радикальное бромирование, можно предположить, что **A** – циклоалкан, **B** – бромциклоалкан, а **C** и **B** – это циклоалкен и дикарбоновая кислота соответственно. Соединение **F** – продукт двойного декарбоксилирования серебряной соли дикарбоновой кислоты **E**. Следовательно **F** – дибромалкан и выражение для массовой доли брома в нем имеет вид

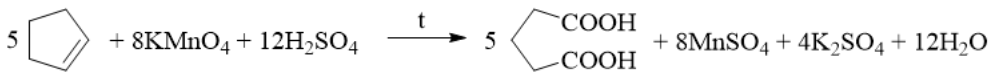
$$\omega(Br) = 160 / (14n + 160) = 0.7921,$$

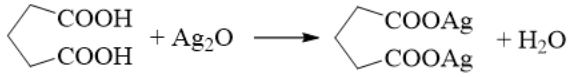
откуда $n = 3$, соединение **F** – 1,3-дибромпропан, а исходный циклоалкан **A** – это циклопентан.

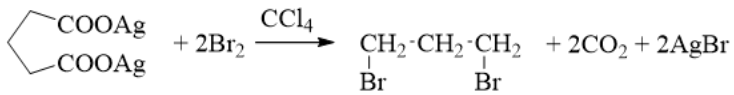
Уравнения реакций:











Александр Порфирьевич Бородин (1833-1887) прославился как автор исторической оперы «Князь Игорь», премьера которой прошла в Мариинском театре в 1890 г. Он также является автором симфоний, концертов, квартетов и романсов. При этом Бородин не был профессиональным композитором: главным делом всей своей жизни он считал химию. Он первый, независимо от Ш.А. Вюрца, описал альдольно-кротоновую конденсацию, синтез фторангидридов органических кислот и реакцию, механизм которой был установлен спустя почти 80 лет – декарбоксилирование серебряных солей карбоновых кислот (реакция Бородина-Хунсдикера).

4 реакции по 2.5 балла, реакция Бородина - 3 балла, расчет состава A – 2 балла, расчет доли брома в F – 2 балла, 1 балл – информация о Бородине.