

Решение заочного тура олимпиады «Ломоносов-2012»

1. Расположите вещества в порядке увеличения степени окисления азота: азотная кислота, N_2H_4 , NO, азот, нитрит калия, N_2O , $[Ag(NH_3)_2]OH$. **1 балл**

Ответ: $[Ag(NH_3)_2]OH < N_2H_4 < N_2 < N_2O < NO < KNO_2 < HNO_3$.

2. Какие два вещества и при каких условиях вступили в реакцию, если в результате их взаимодействия образовались следующие вещества (указаны все продукты реакций без стехиометрических коэффициентов):

- 1) $NH_4Cl + CO_2 + H_2O$
- 2) $K_2CO_3 + O_2$
- 3) $K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$

Приведите уравнения реакций.

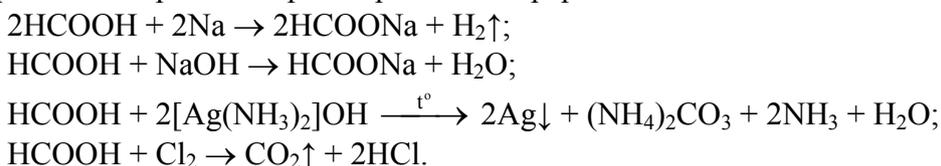
3 балла

Решение:

- 1) $(NH_4)_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$;
 $(NH_4HCO_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O)$;
- 2) $2K_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + O_2\uparrow$;
(или, например, $4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow$);
- 3) $2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$.

3. Неизвестное вещество реагирует с натрием, гидроксидом натрия, окисляется аммиачным раствором оксида серебра и хлором, применяется в фармацевтической и пищевой промышленности, в его молекуле содержится одинаковое количество атомов кислорода и водорода. Определите неизвестное вещество и запишите упомянутые реакции. **4 балла**

Решение: Неизвестное вещество – муравьиная кислота HCOOH. Применяется в пищевой промышленности как консервант (зарегистрированная пищевая добавка E236). В медицине используется муравьиный спирт (спиртовой раствор HCOOH) – местнораздражающее лекарственное средство при невралгиях и артритах.

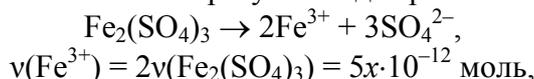


4. Для определения содержания неорганических катионов и анионов широкое применение находят плесневые грибы *Aspergillus*, чувствительные к наличию ионов металла на уровне $5 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Возможно ли этим методом определить наличие ионов железа в пробе воды с массовой долей сульфата железа (III) 10^{-7} %? Ответ подтвердите расчетом. **4 балла**

Решение: Пусть масса раствора пробы x (г). Так как раствор водный и сильно разбавленный, то $\rho = 1$ г/мл и $V(p\text{-ра}) = x$ мл = $x \cdot 10^{-3}$ л. Выразим массу и количество $Fe_2(SO_4)_3$ в этом растворе:

$$\begin{aligned} m(Fe_2(SO_4)_3) &= m(p\text{-ра}) \cdot \omega = 10^{-9} \cdot x \text{ г}, \\ \nu(Fe_2(SO_4)_3) &= m(Fe_2(SO_4)_3) / M(Fe_2(SO_4)_3) = 10^{-9} \cdot x / 400 = 2.5 \cdot x \cdot 10^{-12} \text{ моль}. \end{aligned}$$

При диссоциации соли ионов Fe^{3+} образуется в два раза больше, чем сульфат-ионов:



поэтому концентрация ионов железа в пробе составляет

$$c(Fe^{3+}) = \nu(Fe^{3+}) / V(p\text{-ра}) = 5x \cdot 10^{-12} / (x \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Найденное значение концентрации на порядок больше минимальной ($5 \cdot 10^{-10}$ моль/л), значит, плесневые грибы подходят для выполнения такого анализа.

Ответ: Да, можно определить.

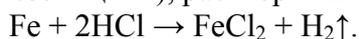
5. Старинную монету XVIII века диаметром 2.5 см и толщиной 1.8 мм, изготовленную из медного сплава, опустили в соляную кислоту. Монета растворилась частично. При дальнейшем полном растворении полученного остатка в концентрированной серной кислоте выделилось 2.48 л газа, объем которого был измерен при нормальном давлении и 30°C. Определите содержание (массовую долю) меди в монетном сплаве, плотность которого равна 8.92 г/см³. **4 балла**

Решение: Рассчитаем объем и массу монеты (цилиндра высотой h и радиусом основания r):

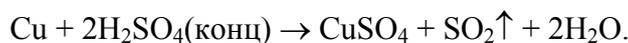
$$V(\text{монеты}) = \pi \cdot r^2 \cdot h = 3.14 \cdot 12.5^2 \cdot 1.8 = 883.125 \text{ мм}^3 = 0.883 \text{ см}^3.$$

$$m(\text{монеты}) = V(\text{монеты}) \cdot \rho = 0.883 \cdot 8.92 = 7.88 \text{ г}.$$

Основной элемент сплава по условию – медь; в состав монеты могут входить более активные металлы (например, железо и цинк), растворившиеся в соляной кислоте:



Остаток представляет собой медь, которая растворяется в концентрированной серной кислоте:



Количество выделившегося SO_2 :

$$v(\text{SO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 2.48}{8.31 \cdot 303} = 0.1 \text{ моль};$$

$$v(\text{Cu}) = v(\text{SO}_2) = 0.1 \text{ моль}.$$

Масса и массовая доля меди в монете:

$$m(\text{Cu}) = v(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0.1 \cdot 64 = 6.4 \text{ г};$$

$$\omega(\text{Cu}) = m(\text{Cu}) / m(\text{монеты}) = \frac{6.4}{7.88} = 0.812 \text{ (или 81.2\%)}.$$

Ответ: 81.2% Cu.

6. В 100 г вещества содержится 34.238 мг электронов. Определите формулу соединения. **6 баллов**

Решение: Пусть в одной молекуле вещества содержится e электронов, p протонов и n нейтронов. Тогда его молярная масса равна $p+n$. Исходя из массы вещества, можно выразить его количество и число молекул в нем:

$$v(\text{в-ва}) = m(\text{в-ва}) / M(\text{в-ва}) = 100 / (p+n),$$

$$N(\text{молекул}) = v(\text{вещ-ва}) \cdot N_A = 6.02 \cdot 10^{25} / (p+n).$$

Так как в одной молекуле вещества содержится e электронов, то с учетом $e = p$ общее число электронов равно:

$$N_e = e \cdot 6.02 \cdot 10^{25} / (p+n) = p \cdot 6.02 \cdot 10^{25} / (p+n).$$

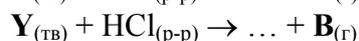
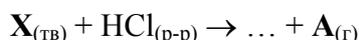
Масса одного электрона равна $9.1 \cdot 10^{-28}$ г, масса всех электронов в этом количестве вещества составляет

$$m(e) = m_0(e) \cdot N_e = 9.1 \cdot 10^{-28} \cdot p \cdot 6.02 \cdot 10^{25} / (p+n) = 54.78 \cdot p \cdot 10^{-3} / (p+n) = 34.238 \cdot 10^{-3}.$$

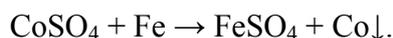
Из уравнения находим, что $n / p = 0.6$, этому условию удовлетворяет только метан CH_4 ($p = 10, n = 6$).

Ответ: CH_4 .

7. Две навески одинаковой массы веществ разного цвета X и Y были независимо обработаны избытком раствора соляной кислоты:



Объемы выделившихся газов A и B относятся как 5:3. Водные растворы A и B окрашивают индикатор метиловый оранжевый в красный цвет. Определите вещества X, Y, A и B.



Пусть x моль – количество растворившегося цинка, тогда $0.5 \cdot x$ – количество растворившегося железа. Это следует из того, что скорость растворения цинка в два раза больше, чем скорость растворения железа, а $w = -\Delta v(\text{металла}) / \Delta t$.

Изменение массы первой пластинки связано с растворением Zn и осаждением Co:

$$\Delta m = 59x - 65x = -3;$$

$$x = v(\text{Zn}) = 0.5 \text{ моль, тогда } n(\text{Fe}) = 0.25 \text{ моль.}$$

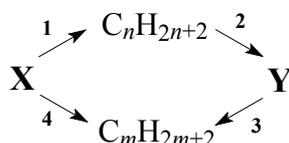
Изменение массы железной пластинки:

$$\Delta m = 59 \cdot 0.5x - 56 \cdot 0.5x = 0.75 \text{ г.}$$

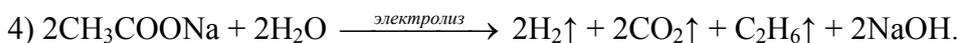
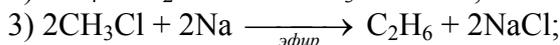
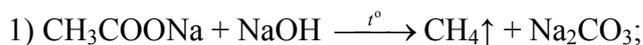
Масса первого раствора увеличилась на 3 г, масса второго раствора уменьшилась на 0.75 г.

Ответ: CoSO_4 , $\Delta m_2 = 0.75$ г, масса первого раствора увеличилась на 3 г, масса второго раствора уменьшилась на 0.75 г.

10. Запишите уравнения четырех реакций, соответствующих следующей схеме ($n \neq m$), укажите условия их протекания: **8 баллов**



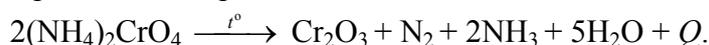
Решение: Получить два алкана с разным числом углеродных атомов можно из соли предельной карбоновой кислоты. Пусть, например, вещество X – ацетат натрия:



11. В процессе термического разложения навески хромата аммония выделилось 161 ккал теплоты. При пропускании образовавшегося газа через избыток раствора соляной кислоты его объем уменьшился. Определите объем газа, прошедшего через раствор соляной кислоты, при внешнем давлении 1 атм и 25°C , если при этой температуре стандартные теплоты образования хромата аммония, оксида хрома (III) и аммиака равны соответственно 1163 кДж/моль, 1141 кДж/моль и 46 кДж/моль, а теплота сгорания водорода равна 286 кДж/моль.

8 баллов

Решение: В результате разложения хромата аммония выделяются азот и аммиак:

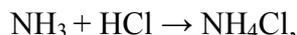


По закону Гесса с учетом того, что теплота сгорания водорода равна теплоте образования воды, можно рассчитать стандартный тепловой эффект реакции разложения 2 моль хромата:

$$\begin{aligned} Q &= Q(\text{Cr}_2\text{O}_3) + Q(\text{N}_2) + 2Q(\text{NH}_3) + 5Q(\text{H}_2\text{O}) - 2Q((\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4) = \\ &= 1141 + 0 + 2 \cdot 46 + 5 \cdot 286 - 2 \cdot 1163 = 337 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Так как выделилось 161 ккал тепла, т.е. 673.6 кДж, то $v((\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4) = 4$ моль, $v(\text{N}_2) = 2$ моль.

В растворе соляной кислоты аммиак поглотился:



через раствор прошел только азот. Рассчитаем его объем:

$$V(\text{N}_2) = \frac{vRT}{p} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 298}{101.325} = 48.9 \text{ л.}$$

Ответ: 48.9 л.

12. Соединение элемента Э с хлором содержит 66.20% хлора по массе. Исследование строения молекулы этого соединения показало, что расстояние Э–Cl в ней равно $2.113 \cdot 10^{-10}$

м, а расстояние Cl–Cl составляет $3.450 \cdot 10^{-10}$ м. Определите состав молекулы этого соединения и ее пространственную конфигурацию. Каков тип гибридизации атома Э в данной молекуле? **10 баллов**

Решение. Соединение неизвестного элемента с хлором имеет формулу ЭCl_x . Пусть относительная атомная масса Э равна y . Тогда

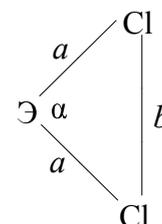
$$\begin{aligned}\omega(\text{Cl}) &= \frac{35.5x}{y + 35.5x} = 0.6620; \\ 35.5x &= 0.6620y + 23.501x, \\ 11.999x &= 0.6620y, \\ y &= 18.125x.\end{aligned}$$

Поскольку x – валентность элемента, и, соответственно, целое число, можно определить массу атома Э подбором:

$$\begin{array}{ll} x = 1 & y = 18.125 \\ x = 2 & y = 36.250 \\ x = 3 & y = 54.325 \end{array} \quad \begin{array}{ll} x = 4 & y = 72.500 \\ x = 5 & y = 90.625 \\ x = 6 & y = 108.030 \end{array}$$

Единственное разумное сочетание массы и валентности – это четырехвалентный германий ($A_r(\text{Ge}) = 72.59$). Исследуемое соединение – тетрахлорид германия. Чтобы определить строение молекулы этого соединения, нужно выяснить величину угла Cl–Ge–Cl (треугольник, образованный этими атомами, равнобедренный).

Длины сторон треугольника и косинус одного из углов связывает теорема косинусов:



$$\text{откуда} \quad 1 - \cos\alpha = \frac{b^2}{2a^2} = \frac{(3.45 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot (2.113 \cdot 10^{-10})^2} = \frac{11.9025}{8.9295} = 1.333,$$

$$\cos\alpha = -0.333 = -\frac{1}{3}; \quad \alpha = 109.5^\circ.$$

Это тетраэдрический угол, следовательно, молекула GeCl_4 имеет тетраэдрическое строение, обусловленное sp^3 -гибридизацией атома германия.

Ответ: GeCl_4 , тетраэдрическая конфигурация, sp^3 -гибридизация.

13. Взяли два образца радиоактивных изотопов, претерпевающих β -распад. Первый образец массой m состоял из чистого изотопа **A** с периодом полураспада $t_{1/2}$. Второй, имеющий в четыре раза бóльшую массу, состоял из чистого изотопа **B** с периодом полураспада, в два раза меньшим, чем у **A**. Через какой промежуток времени массы изотопов **A** и **B** сравняются? Массой испускаемых β -частиц можно пренебречь. **8 баллов**

Решение. Наиболее простой и наглядный способ – проанализировать, как изменяются массы изотопов через временные интервалы, равные периодам их полураспада.

Изотоп	A	B
Начальный момент ($t = 0$)	m	$4m$
$0.5 t_{1/2}$	–	$2m$
$t_{1/2}$	$0.5m$	m
$1.5 t_{1/2}$	–	$0.5m$
$2 t_{1/2}$	$0.25m$	$0.25m$
$2.5 t_{1/2}$	–	$0.125m$
$3 t_{1/2}$	$0.125m$	$0.0625m$

Видно, что по истечению двух периодов полураспада изотопа **A** массы радиоактивных изотопов сравнялись. Можно использовать для решения зависимости масс изотопов от времени:

Для первого изотопа
$$m(t) = m \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}},$$

для второго, соответственно,
$$m(t) = 4m \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{0.5t_{1/2}}}.$$

Найдем значение t , при котором массы изотопов станут равны:

$$m \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} = 4m \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{0.5t_{1/2}}}, \quad \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} = 4 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{2t}{t_{1/2}}}.$$

Прологарифмируем это выражение:

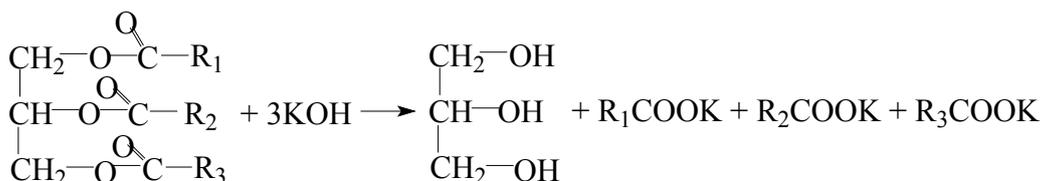
$$\begin{aligned} \frac{t}{t_{1/2}} \lg \frac{1}{2} &= \lg 4 + \frac{2t}{t_{1/2}} \lg \frac{1}{2}, \\ -\lg 4 &= \frac{t}{t_{1/2}} \lg \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Поскольку $\lg 4 = -2 \lg \frac{1}{2}$, получаем $2 \lg \frac{1}{2} = \frac{t}{t_{1/2}} \lg \frac{1}{2}$, откуда $t = 2t_{1/2}$.

Ответ: через промежуток $2t_{1/2}$.

14. Особое место среди животных жиров занимает молочный жир, содержанием которого в коровьем масле достигает 81-82.5%. Для полного гидролиза образца одного из триглицеридов, входящих в состав молочного жира, массой 16.08 г необходим 25%-ный раствор гидроксида калия объемом 11.4 мл и плотностью 1.18 г/мл. Полученный раствор обесцветил бромную воду, образовавшееся при этом производное содержит 36.2% брома по массе. Предположите возможную формулу триглицерида, приведите аргументированное решение. Что будет наблюдаться при подкислении раствора, содержащего продукты омыления триглицерида? **14 баллов**

Решение: При щелочном гидролизе триглицерида образуются глицерин и соли карбоновых кислот:



Рассчитаем количество KOH, необходимое для гидролиза:

$$v(\text{KOH}) = V \cdot \rho \cdot \omega / M = 3.363 / 56 = 0.06 \text{ моль.}$$

Значит, $v(\text{жира}) = 0.06 / 3 = 0.02$ моль. Тогда его молярная масса равна:

$$M(\text{жира}) = m(\text{жира}) / v(\text{жира}) = 16.08 / 0.02 = 804 \text{ г/моль.}$$

Обозначим молярные массы радикалов как M_1 , M_2 и M_3 .

$$M(\text{жира}) = M_1 + M_2 + M_3 + 173 = 804,$$

$$M_1 + M_2 + M_3 = 631.$$

Так как продукт гидролиза присоединяет бромную воду, следовательно, в жире есть хотя бы один непредельный радикал: $\text{R}_1 = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $\text{R}_2 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $\text{R}_3 = \text{C}_k\text{H}_{2k+1}$

$$12n + 2n - 1 + 12m + 2m + 1 + 12k + 2k + 1 = 631,$$

$$n + m + k = 45.$$

Дальше действуем подбором.

Вариант 1: $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{COOH}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$.

Проверяем массовую долю брома в $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{COOH}$:

$$\omega(\text{Br}) = 160 / 414 = 0.386 - \text{слишком много, не подходит по условию задачи.}$$

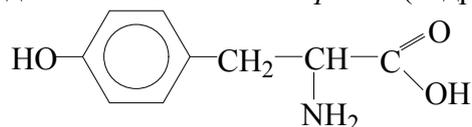
Решение заданий варианта 1

1. Приведите формулы двух соединений разных классов, в которых атом серы имеет максимальную степень окисления. (4 балла)

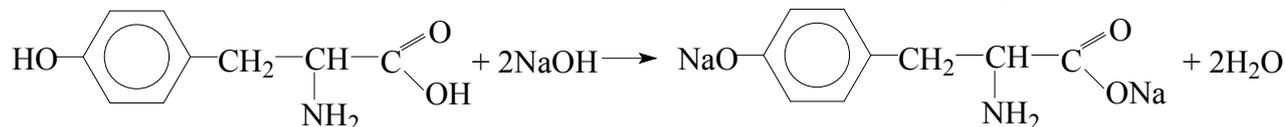
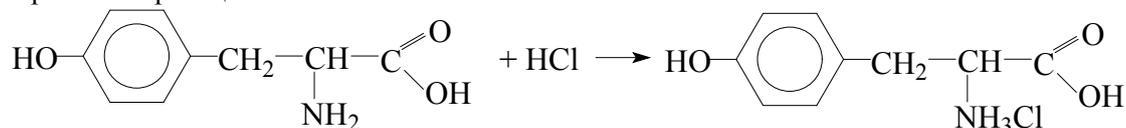
Максимальная степень окисления серы +6; примеры соединений SO_3 , Na_2SO_4 .

2. Природное соединение состава $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ реагирует с растворами HCl и NaOH . Приведите структурную формулу соединения, его название и два упомянутых уравнения реакций. (8 баллов)

Формуле соответствует природная аминокислота *тирозин* (гидроксифенилаланин):

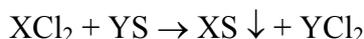


Уравнения реакций:



3. К раствору, содержащему 1.35 г хлорида металла (степень окисления +2), прибавили раствор, содержащий 0.51 г соли сероводородной кислоты, при этом выпало 0.96 г осадка. Приведите формулы исходных солей, если они прореагировали полностью. (8 баллов)

Решение:



Определим металл, входящий в состав исходного хлорида, для этого выразим количества солей:

$$v(\text{XS}) = \frac{m(\text{XS})}{M(\text{XS})} = \frac{0.96}{x + 32}; \quad v(\text{XCl}_2) = \frac{m(\text{XCl}_2)}{M(\text{XCl}_2)} = \frac{1.35}{x + 71}$$

Так как $v(\text{XS}) = v(\text{XCl}_2)$, находим $x = 64$ г/моль, X – это медь Cu, исходная соль – CuCl_2 .

Определим молярную массу Y.

$$v(\text{YS}) = v(\text{XS}) = 0.96/96 = 0.01 \text{ моль}; \quad M(\text{YS}) = 0.51 / 0.01 = 51 \text{ г/моль}, \quad M(\text{Y}) = 19 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, исходная соль – гидросульфид аммония NH_4HS .

Ответ: CuCl_2 , NH_4HS .

4. К 400 мл раствора NaOH с концентрацией 1.2 моль/л и плотностью 1.04 г/мл осторожно добавили 30 г 70%-ного олеума. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе. (8 баллов)

Решение:

Состав олеума: $m(\text{SO}_3) = \omega \cdot m = 0.7 \cdot 30 = 21$ г, $v(\text{SO}_3) = 21/80 = 0.2625$ моль,

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 - 21 = 9 \text{ г}, \quad v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9/98 = 0.092 \text{ моль}.$$

При добавлении олеума к водному раствору из SO_3 образуется серная кислота:



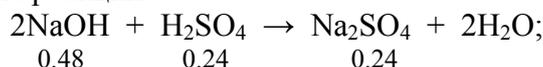
в количестве 0.2625 моль. Таким образом, общее количество серной кислоты из олеума составляет

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2625 + 0.092 = 0.3545 \text{ моль}.$$

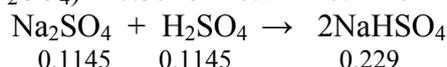
Количество щелочи:

$$v(\text{NaOH}) = c \cdot V = 1.2 \cdot 0.4 = 0.48 \text{ моль}.$$

В растворе протекают следующие реакции:



$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.3545 - 0.24 = 0.1145 \text{ моль}.$$



Количества и массы солей:

$$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.24 - 0.1145 = 0.1255 \text{ моль}, \quad m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.1255 \cdot 142 = 17.8 \text{ г.}$$

$$\nu(\text{NaHSO}_4) = 0.229 \text{ моль}, \quad m(\text{NaHSO}_4) = 0.229 \cdot 120 = 27.5 \text{ г.}$$

Масса раствора и массовые доли солей:

$$m(\text{р-ра}) = 30 + 400 \cdot 1.04 = 446 \text{ г};$$

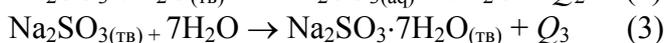
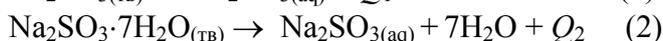
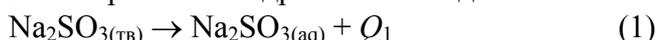
$$\omega(\text{NaHSO}_4) = 27.5 / 446 = 0.062 \text{ (или 6.2\%);}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 17.8 / 446 = 0.04 \text{ (или 4.0\%).}$$

Ответ: $\omega(\text{NaHSO}_4) = 6.2\%$; $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 4.0\%$. Реально в растворе будут находиться ионы Na^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- .

5. При растворении в воде 63 г Na_2SO_3 выделяется 5650 Дж теплоты, а при растворении 63 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ поглощается 11715 Дж теплоты. Определите тепловой эффект процесса образования 1 моль $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из безводной соли. (10 баллов)

Решение: запишем термохимические уравнения растворения Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и образования кристаллогидрата из безводной соли:



Видно, что $Q_3 = Q_1 - Q_2$

Рассчитаем значения Q_1 и Q_2 , приходящиеся на 1 моль $\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{ТВ})}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$.

$$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 63/126 = 0.5 \text{ моль}, \quad Q_1 = 5650/0.5 = 11300 \text{ Дж/моль} = 11.3 \text{ кДж/моль};$$

$$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}) = 63/252 = 0.25 \text{ моль}, \quad Q_2 = -11715/0.25 = -46860 \text{ Дж/моль} = -46.86 \text{ кДж/моль.}$$

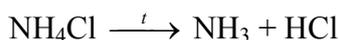
$$Q_3 = Q_1 - Q_2 = 11.3 + 46.86 = 58.16 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 58.16 кДж/моль.

6. В стеклянную трубку поместили навеску хлорида аммония массой 3г, затем трубку закрепили наклонно и нагрели. Газы, выходящие из нижнего и из верхнего концов трубки, пропустили через дистиллированную воду. Объем воды в первом случае составил 250 мл, во втором – 1 л. Рассчитайте pH полученных растворов, если $K_{\text{дис}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 2 \cdot 10^{-5}$. (10 баллов)

Решение:

$$\nu(\text{NH}_4\text{Cl}) = m(\text{NH}_4\text{Cl}) / M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 3/53.5 = 0.056 \text{ моль.}$$



вверх вниз

$$\nu(\text{NH}_3) = \nu(\text{HCl}) = 0.056 \text{ моль.}$$

После пропускания газов через воду образовалось два раствора: раствор HCl ($V(\text{H}_2\text{O}) = 250$ мл) и раствор NH_4OH ($V(\text{H}_2\text{O}) = 1$ л).

Рассчитаем pH раствора HCl (сильная кислота, диссоциирует полностью):

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) = \nu / V = 0.056 / 0.25 = 0.224 \text{ моль/л}, \quad \text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 0.65.$$

Исходная концентрация NH_4OH (слабое основание):

$$c(\text{NH}_4\text{OH})_0 = 0.056 / 1 = 0.056 \text{ моль/л.}$$



$$c_0 - x \quad \quad x \quad \quad x$$

$$K_{\text{дис}} = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

Составим квадратное уравнение и решим его: $\frac{x^2}{0.056 - x} = 2 \cdot 10^{-5}$, $x = 1.05 \cdot 10^{-3}$.

$$c(\text{OH}^-) = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

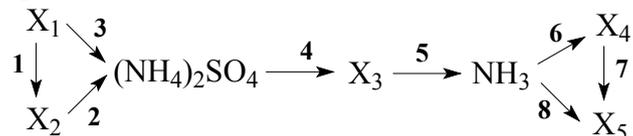
$$c(\text{H}^+) = 10^{-14} / c(\text{OH}^-) = 0.95 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH второго раствора:

$$\text{pH} = -\lg(0.95 \cdot 10^{-11}) = 11.03.$$

Ответ: 0.65, 11.03.

7. Дана следующая схема превращений:



В левом треугольнике все реакции протекают без изменения степени окисления элементов, в правом – все реакции окислительно-восстановительные. Предложите возможные неизвестные вещества и напишите уравнения соответствующих реакций. (12 баллов)

Один из возможных вариантов решения:

- 1) $NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_4$
- 2) $NH_4HSO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$
- 3) $2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$
- 4) $(NH_4)_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2NH_4Cl$
- 5) $NH_4Cl_{(тв)} + KOH_{(конц)} \xrightarrow{t} NH_3 \uparrow + KCl + H_2O$
- 6) $2NH_3 + 1.5O_2 \xrightarrow{t} N_2 \uparrow + 3H_2O$
- 7) $N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{разряд}} 2NO$
- 8) $2NH_3 + 2.5O_2 \xrightarrow{\text{кат}} 2NO + 3H_2O$

8. Дана следующая схема превращений:



Запишите уравнения реакций с использованием структурных формул участников превращений, укажите условия протекания. (12 баллов)

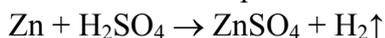
Один из возможных вариантов решения:

- 1) $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{глюкоза}]{\text{ферменты}} CH_3-CH_2-CH_2-COOH + 2CO_2 + 2H_2$ (маслянокислое брожение глюкозы)
- 2) $CH_3-CH_2-CH_2-COOH + Cl_2 \xrightarrow{P} CH_3-CH_2-CHCl-COOH + HCl$
- 3) $CH_3-CH_2-CHCl-COOH + 2KOH_{(спирт)} \rightarrow CH_3-CH=CH-COOK + KCl + 2H_2O$
- 4) $2CH_3-CH=CH-COOK + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3-CH=CH-COOH + K_2SO_4$
- 5) $CH_3-CH=CH-COOH + 8KMnO_4 + 11KOH \rightarrow CH_3-COOK + KOOC-COOK + 8K_2MnO_4 + 7H_2O$
- 6) $CH_3-COOK + HCl \rightarrow CH_3-COOH + KCl$

Ответ: **X** – бутановая кислота $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$; **Y** – калийная соль бутеновой кислоты $CH_3-CH=CH-COOK$; **Z** – ацетат калия CH_3-COOK .

9. Локальное анодное растворение металла (электрохимическое травление) используют для получения рисунка на его поверхности. При каком значении тока следует проводить анодную обработку медно-цинкового сплава ($\rho = 8.2 \text{ г/см}^3$), чтобы за 10 минут сформировать бороздку длиной 10 см, шириной 5 мм и глубиной 3 мм при выходе реакции 50%. Известно, что при частичном растворении образца этого сплава массой 96.6 г в избытке разбавленной серной кислоте объем выделившегося газа при 25°C и 1 атм составил 14.66 л. (14 баллов)

1) определим состав и среднюю молярную массу сплава. С разбавленной кислотой реагирует только Zn



Всего выделилось $\nu(H_2) = 1 \cdot 101.3 \cdot 14.66 / (8.31 \cdot 298) = 0.6$ моль.

$$\nu(Zn) = 0.6 \text{ моль}, m(Zn) = 39 \text{ г}$$

$$m(Cu) = 96.6 - 39 = 57.6 \text{ г}$$

$$\nu(Cu) = 57.6 / 64 = 0.9 \text{ моль}$$

$$M_{cp} = m(\text{сплава}) / (\nu(Cu) + \nu(Zn)) = 96.6 / (0.6 + 0.9) = 64.4 \text{ г/моль.}$$

2) Рассчитаем массу сплава, которая подверглась анодной обработке.

$$m(\text{сплава}) = V \cdot \rho = 10 \cdot 0.5 \cdot 0.3 \cdot 8.2 = 12.3 \text{ г}$$

3) По закону Фарадея определим значение тока.

$$m(\text{сплава}) = \frac{t \cdot I \cdot \eta \cdot M_{cp}}{n \cdot F}, \text{ где } \eta = 0.5 \text{ – выход реакции, } n = 2 \text{ – число электронов.}$$

$$I = \frac{n \cdot F \cdot m(\text{сплава})}{t \cdot \eta \cdot M_{\text{сп}}} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 12.3}{600 \cdot 0.5 \cdot 64.4} = 123 \text{ А.}$$

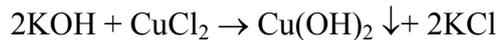
Ответ: 123 А.

10. Сложный эфир массой 25.6 г подвергли гидролизу. Образовавшуюся смесь нагрели со свежесажженной взвесью, полученной при действии 560 г 20%-ного раствора гидроксида калия на 135 г хлорида меди (II). Образовавшийся осадок отфильтровали и выдержали при 250°C до постоянной массы, которая составила 60.8 г. Предложите возможную структурную формулу исходного эфира. (14 баллов)

Решение:

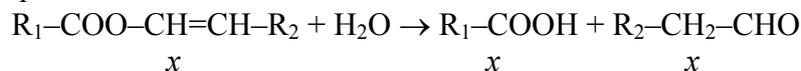
$$1) \nu(\text{KOH}) = 560 \cdot 0.2 / 56 = 2 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{CuCl}_2) = 135 / 135 = 1 \text{ моль.}$$

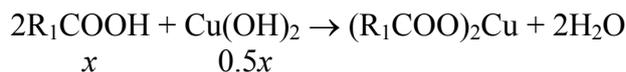
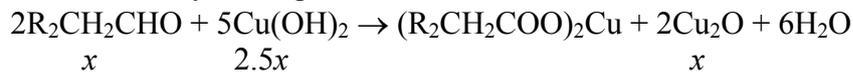


$$\nu(\text{Cu(OH)}_2) = 1 \text{ моль.}$$

2) Из условия известно, что продукты гидролиза сложного эфира реагируют с Cu(OH)_2 с образованием осадка. Возможно, что продуктом гидролиза является альдегид, а исходное соединение – эфир непредельного спирта:



При избытке Cu(OH)_2 возможны следующие реакции:

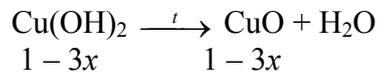


3) Осадок образован Cu_2O и оставшимся Cu(OH)_2 :

$$\nu(\text{Cu(OH)}_2) = 1 - 2.5x - 0.5x = 1 - 3x$$

$$\nu(\text{Cu}_2\text{O}) = x$$

После прокаливания:



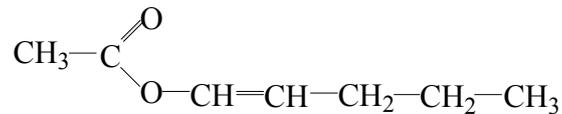
Масса твердого остатка равна 60.8, получаем уравнение

$$144 \cdot x + 80(1 - 3x) = 60.8 \quad x = 0.2 \text{ моль}$$

4) Определим молярную массу эфира:

$$M(\text{эфира}) = m(\text{эфира}) / \nu(\text{эфира}) = 25.6 / 0.2 = 128 \text{ г/моль.}$$

Искомый эфир – например $\text{CH}_3\text{COOCH=CH--C}_3\text{H}_7$, его структурная формула:



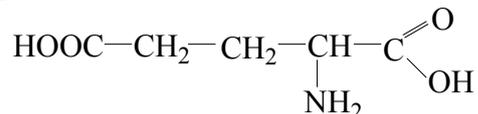
Решение заданий варианта 2

1. Приведите формулы двух соединений разных классов, в которых атом фосфора имеет минимальную степень окисления. (4 балла)

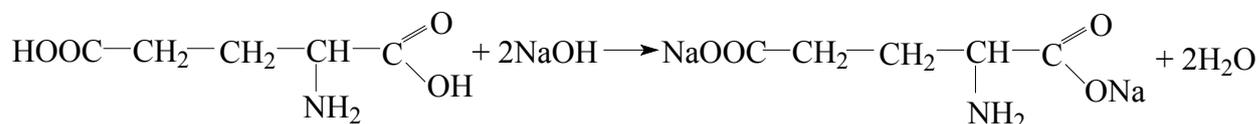
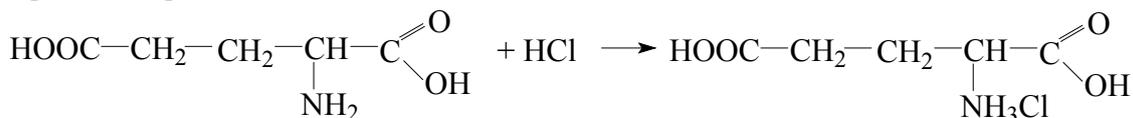
Минимальная степень окисления фосфора -3 , примеры соединений: PH_3 , K_3P .

2. Природное соединение состава $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ реагирует с растворами HCl и NaOH . Приведите структурную формулу соединения, его название и два упомянутых уравнения реакций. (8 баллов)

Формуле соответствует природная аминокислота – *глутаминовая* (2-аминопентандиовая).

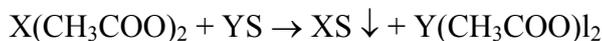


Уравнения реакций:



3. К раствору, содержащему 38.28 г ацетата металла (степень окисления $+2$), прибавили раствор, содержащий 6.12 г соли сероводородной кислоты, в результате выпало 27.96 г осадка. Приведите формулы исходных солей, если они прореагировали полностью. (8 баллов)

Решение:



Определим металл, входящий в состав исходного ацетата:

$$\nu(\text{XS}) = \frac{m(\text{XS})}{M(\text{XS})} = \frac{27.96}{x + 32} \quad n(\text{X}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = \frac{m(\text{X}(\text{CH}_3\text{COO})_2)}{M(\text{X}(\text{CH}_3\text{COO})_2)} = \frac{38.28}{x + 118}$$

Так как $\nu(\text{XS}) = \nu(\text{X}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$, находим $M(\text{X}) = 201$ г/моль, X – это ртуть Hg, исходная соль – $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Определим молярную массу Y.

$$\nu(\text{YS}) = \nu(\text{XS}) = 27.96 / 233 = 0.12 \text{ моль}, M(\text{YS}) = 6.12 / 0.12 = 51 \text{ г/моль}, M(\text{Y}) = 19 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, исходная соль – гидросульфид аммония NH_4HS .

Ответ: $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4HS .

4. К 350 мл раствора KOH с концентрацией 1.4 моль/л и плотностью 1.07 г/мл осторожно добавили 50 г 55%-ного олеума. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе. (8 баллов)

$$\text{Состав олеума: } m(\text{SO}_3) = \omega \cdot m = 0.55 \cdot 50 = 27.5 \text{ г}, \nu(\text{SO}_3) = 27.5/80 = 0.344 \text{ моль},$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50 - 27.5 = 22.5 \text{ г}, \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 22.5/98 = 0.230 \text{ моль}.$$

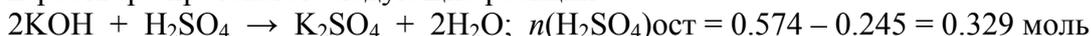
При добавлении олеума к водному раствору из SO_3 образуется серная кислота



в количестве 0.344 моль. Таким образом, общее количество серной кислоты из олеума составляет $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.344 + 0.230 = 0.574$ моль.

$$\text{Количество щелочи: } \nu(\text{KOH}) = c \cdot V = 1.4 \cdot 0.35 = 0.49 \text{ моль}.$$

В растворе протекают следующие реакции:



$$0.49 \Rightarrow 0.245 \Rightarrow 0.245$$