

Варианты и решения  
заданий заочного тура  
олимпиады «Ломоносов»  
по химии  
для учащихся 10-11 классов  
(ноябрь)

## Задание 1

**1.1.** Объясните, почему уксусная кислота имеет более высокую температуру кипения ( $118^{\circ}\text{C}$ ), чем этиловый эфир уксусной кислоты ( $77^{\circ}\text{C}$ ). **(6 баллов)**

*Решение.* В уксусной кислоте между молекулами образуются водородные связи, которые отсутствуют в этиловом эфире уксусной кислоты. Жидкие вещества, между молекулами которых имеются водородные связи, отличаются повышенными температурами кипения.

**1.2.** Объясните, почему уксусная кислота имеет более высокую температуру кипения ( $118^{\circ}\text{C}$ ), чем метиловый эфир уксусной кислоты ( $57^{\circ}\text{C}$ ). **(6 баллов)**

*Решение.* В уксусной кислоте между молекулами образуются водородные связи, которые отсутствуют в метиловом эфире уксусной кислоты. Жидкие вещества, между молекулами которых имеются водородные связи, отличаются повышенными температурами кипения.

**1.3.** Объясните, почему этанол имеет более высокую температуру кипения ( $78^{\circ}\text{C}$ ), чем диэтиловый эфир ( $36^{\circ}\text{C}$ ). **(6 баллов)**

*Решение.* В спирте между молекулами образуются водородные связи, которые отсутствуют в простом эфире. Жидкие вещества, между молекулами которых имеются водородные связи, отличаются повышенными температурами кипения.

**1.4.** Объясните, почему этанол имеет более высокую температуру кипения ( $78^{\circ}\text{C}$ ), чем этиловый эфир муравьиной кислоты ( $54^{\circ}\text{C}$ ). **(6 баллов)**

*Решение.* В спирте между молекулами образуются водородные связи, которые отсутствуют в сложном эфире. Жидкие вещества, между молекулами которых имеются водородные связи, отличаются повышенными температурами кипения.

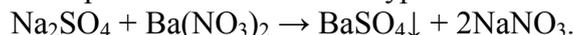
## Задание 2

**2.1.** Рассчитайте объём 10%-ного раствора нитрата бария плотностью 1.1 г/мл, который необходимо добавить к 200 г 5%-ного раствора сульфата натрия для получения раствора нитрата бария с массовой долей 2%. **(6 баллов)**

*Решение.* Исходный раствор содержит сульфат натрия:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 200 \cdot 0.05 = 10 \text{ г},$$
$$v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10 / 142 = 0.07 \text{ моль}.$$

Первая порция нитрата бария, добавляемая к данному раствору, необходима для полного осаждения сульфата бария в соответствии с уравнением:



$$v(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.07 \text{ моль},$$

$$m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 261 \cdot 0.07 = 18.27 \text{ г},$$

$$m(\text{р-ра Ba}(\text{NO}_3)_2) = 18.2 / 0.1 = 182.7 \text{ г},$$

$$V_1(\text{р-ра}) = \frac{m}{\rho} = \frac{182.7}{1.1} = 166.1 \text{ мл}.$$

Общая масса раствора, получившегося при добавлении первой порции нитрата бария, составит:

$$m = 200 + m(\text{р-ра Ba}(\text{NO}_3)_2) - m(\text{BaSO}_4) = 200 + 182.7 - 0.07 \cdot 233 =$$
$$= 200 + 182.7 - 16.31 = 366.4 \text{ г}.$$

К полученному раствору нужно добавить еще некоторый объем раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы получить 2%-ный раствор  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Пусть  $V_2$  (мл) – объем раствора, который нужно добавить, тогда его масса составляет

$$m(\text{р-ра Ba}(\text{NO}_3)_2) = \rho \cdot V = 1.1V_2 \text{ (г)},$$

а масса чистой соли в нем равна

$$m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0.1 \cdot 1.1V_2 = 0.11V_2 \text{ (г)}.$$

$$\omega = m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) / m(\text{р-ра}) = 0.11V_2 / (366.4 + 0.11V_2) = 0.02,$$

$$0.11V_2 = 7.328 + 0.022V_2,$$

$$0.088V_2 = 7.328,$$

$$V_2 = 83.3 \text{ мл}.$$

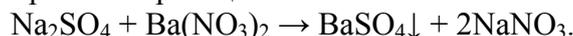
Общий объем 10%-ного раствора нитрата бария:

$$V = V_1 + V_2 = 166.1 + 83.3 = 249.4 \text{ мл}.$$

*Ответ:* 249.4 мл.

**2.2.** Рассчитайте объём 10%-ного раствора нитрата бария плотностью 1.1 г/мл, который необходимо добавить к 200 г 5%-ного раствора сульфата натрия для получения раствора нитрата натрия с массовой долей 3%. **(6 баллов)**

*Решение.* В растворе протекает реакция:



Пусть необходимо добавить  $x$  моль нитрата бария, тогда в осадок выпадет  $x$  моль  $\text{BaSO}_4$  и образуется  $2x$  моль нитрата натрия, масса которого составит

$$m(\text{NaNO}_3) = v \cdot M = 2x \cdot 85 = 170x \text{ (г)},$$

$$m(\text{р-ра}) = 200 + m(\text{р-ра Ba}(\text{NO}_3)_2) - m(\text{BaSO}_4) = 200 + 261x / 0.1 - 233x = 200 + 2377x \text{ (г)}.$$

По условию задачи:

$$\omega(\text{NaNO}_3) = m(\text{NaNO}_3) / m(\text{р-ра}) = 0.03,$$

$$170x / (200 + 2377x) = 0.03,$$

$$98.69x = 6,$$

$$x = 0.06 \text{ моль}.$$

$$m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0.06 \cdot 261 = 15.66 \text{ г},$$

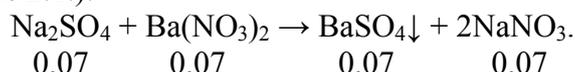
$$m(\text{р-ра Ba}(\text{NO}_3)_2) = 15.66 / 0.1 = 156.6 \text{ г}.$$

Тогда искомый объем 10%-ного раствора нитрата бария составит

$$V = m / \rho = 156.6 / 1.1 = 142.4 \text{ мл.}$$

*Ответ:* 142.4 мл.

Интересно, что у этой задачи существует и второе, альтернативное решение. Дело в том, что раствор нитрата калия с концентрацией 3% может быть получен не только при добавлении недостатка осадителя  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , но и при добавлении его избытка по отношению к сульфату натрия, который имеется в растворе в количестве 0.07 моль. Для полного осаждения  $\text{BaSO}_4$  нужно 182.7 г раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , при этом общая масса раствора составит 366.4 г (см. расчет в задаче 2.1.):



Если добавить еще  $m$  (г) раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , масса  $\text{NaNO}_3$  в растворе не изменится:

$$m(\text{NaNO}_3) = 2 \cdot 0.07 \cdot 85 = 11.9 \text{ г,}$$

а общая масса раствора увеличится до  $(366.4 + m)$  г.

$$0.03 = \frac{11.9}{366.4 + m},$$
$$m = 30.6 \text{ г.}$$

Чтобы получить раствор с концентрацией 3%, нужно еще добавить 30.3 г раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Суммарная масса добавленного раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  составит

$$m(\text{р-ра}) = 182.7 + 30.3 = 213 \text{ г,}$$

его объем равен

$$V = 213 / 1.1 = 193.6 \text{ мл.}$$

*Ответ:* 193.6 мл.

**2.3.** Рассчитайте объём 25%-ного раствора соляной кислоты плотностью 1.1 г/мл, который необходимо добавить к 150 г 1.84%-ного раствора карбоната калия для получения раствора соляной кислоты с массовой долей 3%. **(6 баллов)**

*Решение.* Исходный раствор содержит карбонат калия:

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 150 \cdot 0.0184 = 2.76 \text{ г,}$$

$$v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 2.76 / 138 = 0.02 \text{ моль.}$$

В растворе протекает реакция:



Для нейтрализации 0.02 моль карбоната калия необходимо 0.04 моль  $\text{HCl}$ .

$$m(\text{HCl}) = 0.04 \cdot 36.5 = 1.46 \text{ г,}$$

$$m(\text{р-ра HCl}) = 1.46 / 0.25 = 5.84 \text{ г.}$$

Тогда масса полученного раствора:

$$\begin{aligned} m_1(\text{р-ра}) &= 150 + m(\text{р-ра HCl}) - m(\text{CO}_2) = 150 + 5.84 - 0.02 \cdot 44 = \\ &= 155.84 - 0.88 = 154.96 \text{ г.} \end{aligned}$$

К полученному раствору нужно добавить еще некоторый объем 25%-ного раствора  $\text{HCl}$ , содержащий  $x$  моль  $\text{HCl}$ :

$$\omega(\text{HCl}) = m(\text{HCl}) / m_2(\text{р-ра}) = 36.5x / (154.96 + 36.5x / 0.25) = 36.5x / (154.96 + 146x) = 0.03,$$

$$36.5x = 4.38x + 4.6488,$$

$$32.12x = 4.6488,$$

$$x = 0.145 \text{ моль,}$$

Следовательно, всего необходимо добавить объем 25%-ного раствора  $\text{HCl}$ , который будет содержать  $0.04 + 0.145 = 0.185$  моль  $\text{HCl}$ :

$$V = m / \rho = 0.185 \cdot 36.5 / (0.25 \cdot 1.1) = 24.55 \text{ мл.}$$

*Ответ:* 24.55 мл.

**2.4.** Рассчитайте объём 25%-ного раствора соляной кислоты плотностью 1.1 г/мл, который необходимо добавить к 150 г 1.84%-ного раствора карбоната калия для получения раствора хлорида калия с массовой долей 1.5%. **(6 баллов)**

*Решение.* В растворе протекает реакция:



Необходимо добавить объём раствора HCl, содержащий  $x$  моль HCl, масса этого раствора составит

$$m(\text{р-ра HCl}) = 36.5x / 0.25 = 146x \text{ (г)},$$

Тогда масса получившегося раствора равна

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{р-ра K}_2\text{CO}_3) + m(\text{р-ра HCl}) - m(\text{CO}_2) = 150 + 146x - 0.5x \cdot 44 = (150 + 124x) \text{ г.}$$

По условию задачи:

$$\omega(\text{KCl}) = m(\text{KCl}) / m(\text{р-ра}) = 74.5x / (150 + 124x) = 0.015,$$

отсюда

$$74.5x = 2.25 + 1.86x,$$

$$72.64x = 2.25,$$

$$x = 0.03 \text{ моль.}$$

Следовательно, необходимо добавить объём  $V$  соляной кислоты, которая будет содержать 0.03 моль HCl:

$$V = m / \rho = 0.03 \cdot 36.5 / (0.25 \cdot 1.1) = 4 \text{ мл.}$$

*Ответ:* 4 мл.

По аналогии с задачей 2.2., эта задача также имеет второе решение. Раствор KCl с концентрацией 1.5% может быть получен и при добавлении избытка HCl. Для полной нейтрализации  $\text{K}_2\text{CO}_3$  нужно 5.84 г раствора HCl, при этом общая масса раствора составит 154.96 г (см. расчет в задаче 2.3.):



$$\begin{array}{ccccccc} 0.04 & 0.02 & 0.04 & & 0.02 & & \end{array}$$

Если теперь добавить еще  $m$  г раствора HCl, масса KCl в растворе не изменится:

$$m(\text{KCl}) = 2 \cdot 74.5 \cdot 0.04 = 5.96 \text{ г,}$$

а общая масса раствора увеличится до  $(154.96 + m)$  г. Чтобы получить раствор KCl с концентрацией 1.5%, нужно еще добавить 242.37 г раствора HCl:

$$0.015 = \frac{5.96}{154.96 + m},$$

$$m = 242.37 \text{ г.}$$

Всего, таким образом, нужно добавить

$$m(\text{р-ра}) = 154.96 + 242.37 = 397.3 \text{ г.}$$

Необходимый объём раствора HCl составит

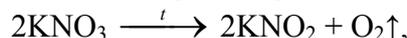
$$V = m / \rho = 397.3 / 1.1 = 361.2 \text{ мл.}$$

*Ответ:* 361.2 мл.

### Задание 3

**3.1.** Смесь  $\text{KNO}_3$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  массой 7.87 г прокалили при  $400^\circ\text{C}$ . К твердому остатку после прокаливания добавили воду, при этом образовались бесцветный раствор А и черный осадок В. Определите состав и массу осадка В, если при взаимодействии раствора А с подкисленным серной кислотой раствором иодида калия выделилось 0.732 л (при  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм) бесцветного газа, быстро бурящего на воздухе. **(8 баллов)**

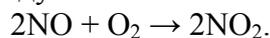
*Решение.* При прокаливании смеси нитратов протекают реакции разложения:



Твердый остаток после прокаливания – смесь  $\text{KNO}_2$  и  $\text{CuO}$ , при добавлении воды нитрит калия растворяется. Таким образом, А – это раствор  $\text{KNO}_2$ , а черный осадок В –  $\text{CuO}$ . Бесцветный газ, бурящийся на воздухе, это  $\text{NO}$ , выделяющийся в реакции:



и быстро окисляемый кислородом воздуха:



*бурый газ*

$$v(\text{NO}) = \frac{PV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.732}{8.314 \cdot 298} = 0.03 \text{ моль},$$

следовательно

$$v(\text{KNO}_2) = v(\text{KNO}_3) = 0.03 \text{ моль}.$$

$$m(\text{KNO}_3) = 0.03 \cdot 101 = 3.03 \text{ г},$$

$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 7.87 - 3.03 = 4.84 \text{ г},$$

$$v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 4.84 / 242 = 0.02 \text{ моль}.$$

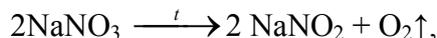
$$v(\text{CuO}) = 0.02 \text{ моль}.$$

$$m(\text{CuO}) = 0.02 \cdot 80 = 1.6 \text{ г}.$$

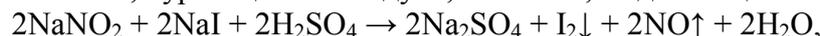
*Ответ:* 1.6 г.

**3.2.** Смесь  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  массой 9.24 г прокалили при  $400^\circ\text{C}$ . К твердому остатку после прокаливания добавили воду, при этом образовались бесцветный раствор А и темно-зеленый осадок В. Определите состав и массу осадка В, если при взаимодействии раствора А с подкисленным серной кислотой раствором иодида натрия выделилось 0.976 л (при  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм) бесцветного газа, быстро бурящего на воздухе. **(8 баллов)**

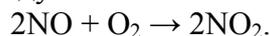
*Решение.* При прокаливании смеси нитратов протекают реакции разложения:



Твердый остаток после прокаливания – смесь  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при добавлении воды нитрит натрия растворяется. Таким образом, А – это раствор  $\text{NaNO}_2$ , а темно-зеленый осадок В –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Бесцветный газ, бурящийся на воздухе, – это  $\text{NO}$ , выделяющийся в реакции:



и быстро окисляемый кислородом воздуха:



*бурый газ*

$$v(\text{NO}) = \frac{PV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.976}{8.314 \cdot 298} = 0.04 \text{ моль},$$

следовательно

$$v(\text{NaNO}_2) = v(\text{NaNO}_3) = 0.04 \text{ моль}.$$

$$m(\text{NaNO}_3) = 0.04 \cdot 85 = 3.4 \text{ г},$$

$$m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 9.24 - 3.4 = 5.84 \text{ г}$$

$$v(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 5.84 / 292 = 0.02 \text{ моль.}$$

$$v(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.01 \text{ моль.}$$

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.01 \cdot 152 = 1.52 \text{ г.}$$

Ответ: 1.52 г.

**3.3.** Смесь  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  массой 12.01 г прокалили при  $500^\circ\text{C}$ . Твердый остаток после прокаливания обработали соляной кислотой, при этом образовались бледно-розовый раствор А, черный осадок В и выделилось 0.732 л (при  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм) желто-зеленого газа. Определите состав и массу осадка В. **(8 баллов)**

*Решение.* При прокаливании смеси нитратов протекают реакции разложения:



Твердый остаток после прокаливания – смесь серебра и  $\text{MnO}_2$ , при обработке соляной кислотой оксид марганца растворяется:



Таким образом, А – это раствор  $\text{MnCl}_2$ , а черный осадок В – серебро, которое не реагирует с соляной кислотой. Желто-зеленый газ – это хлор:

$$v(\text{Cl}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.732}{8.314 \cdot 298} = 0.03 \text{ моль,}$$

следовательно  $v(\text{MnO}_2) = v(\text{Cl}_2) = v(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.03 \text{ моль,}$

$$m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.03 \cdot 287 = 8.61 \text{ г,}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 12.01 - 8.61 = 3.4 \text{ г,}$$

$$v(\text{AgNO}_3) = 3.4 / 170 = 0.02 \text{ моль,}$$

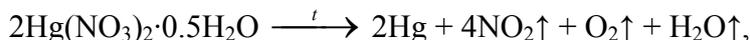
$$v(\text{Ag}) = 0.02 \text{ моль,}$$

$$m(\text{Ag}) = 0.02 \cdot 108 = 2.16 \text{ г.}$$

Ответ: 2.16 г.

**3.4.** Смесь  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  массой 24.34 г прокалили при  $300^\circ\text{C}$ . Твердый остаток после прокаливания обработали соляной кислотой, при этом образовались бледно-розовый раствор А, черный осадок В и выделилось 1.220 л (при  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм) желто-зеленого газа. Определите состав и массу осадка В. **(8 баллов)**

*Решение.* При прокаливании смеси нитратов протекают реакции разложения:



Остаток после прокаливания – это смесь ртути и  $\text{MnO}_2$ , при обработке соляной кислотой оксид марганца растворяется:



Таким образом, А – это раствор  $\text{MnCl}_2$ , а черный осадок В – ртуть, которая не реагирует с соляной кислотой. Желто-зеленый газ – это хлор:

$$v(\text{Cl}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 1.220}{8.314 \cdot 298} = 0.05 \text{ моль,}$$

следовательно  $v(\text{MnO}_2) = v(\text{Cl}_2) = v(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ моль.}$

$$m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.05 \cdot 287 = 14.32 \text{ г,}$$

$$m(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}) = 24.34 - 14.32 = 10.02 \text{ г,}$$

$$v(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}) = 10.02 / 334 = 0.03 \text{ моль,}$$

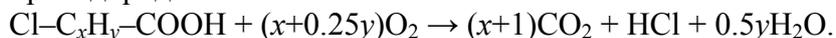
$$v(\text{Hg}) = 0.03 \text{ моль, } m(\text{Hg}) = 0.03 \cdot 201 = 6 \text{ г.}$$

Ответ: 6 г.

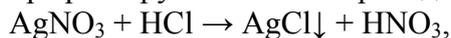
#### Задание 4

**4.1.** Неизвестную насыщенную монохлорсодержащую органическую кислоту массой 1.89 г сожгли. С продуктами сгорания может прореагировать 57.75 мл 5.8%-ного раствора нитрата серебра с плотностью 1.015 г/мл. Установите возможное строение кислоты и напишите уравнения протекающих реакций. (8 баллов)

*Решение.* Хлорсодержащие органические соединения сгорают с образованием газообразного хлороводорода:



С раствором нитрата серебра реагирует только хлороводород:



$$\nu(\text{AgNO}_3) = 57.75 \cdot 1.015 \cdot 0.058 / 170 = 0.02 \text{ моль}.$$

В соответствии с уравнением реакции,  $\nu(\text{HCl}) = \nu(\text{AgNO}_3) = 0.02$  моль. Тогда молярная масса неизвестной кислоты составляет:

$$M = 1.89 / 0.02 = 94.5 \text{ г/моль}.$$

Вычтя из этой величины массу хлора и карбоксильной группы  $-\text{COOH}$ , мы определим массу радикала  $\text{C}_x\text{H}_y$ :

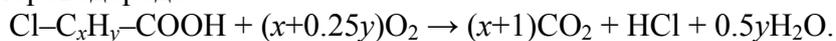
$$94.5 - 35.5 - 45 = 14 \text{ г/моль},$$

что соответствует  $\text{CH}_2$ . Следовательно, искомая кислота – монохлоруксусная  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ .

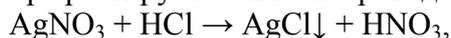
*Ответ:* хлоруксусная кислота,  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ .

**4.2.** Неизвестную насыщенную монохлорсодержащую органическую кислоту массой 1.085 г сожгли. С продуктами сгорания может прореагировать 28 мл 6%-ного раствора нитрата серебра с плотностью 1.05 г/мл. Установите возможное строение кислоты и напишите уравнения протекающих реакций. (8 баллов)

*Решение.* Хлорсодержащие органические соединения сгорают с образованием газообразного хлороводорода:



С раствором нитрата серебра реагирует только хлороводород:



$$\nu(\text{AgNO}_3) = 28 \cdot 1.05 \cdot 0.06 / 170 = 0.01 \text{ моль}.$$

В соответствии с уравнением реакции,  $\nu(\text{HCl}) = \nu(\text{AgNO}_3) = 0.01$  моль. Тогда молярная масса неизвестной кислоты составляет:

$$M = 1.085 / 0.01 = 108.5 \text{ г/моль}.$$

Вычтя из этой величины массу хлора и карбоксильной группы  $-\text{COOH}$ , мы определим массу радикала  $\text{C}_x\text{H}_y$ :

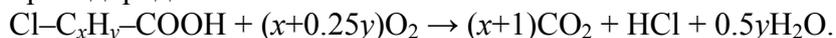
$$108.5 - 35.5 - 45 = 28 \text{ г/моль},$$

что соответствует  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Следовательно, искомой кислотой может быть один из изомеров – или 2-хлорпропионовая, или 3-хлорпропионовая кислота.

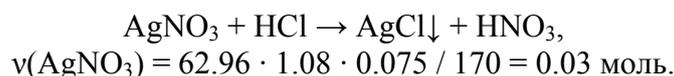
*Ответ:* монохлорпропионовая кислота,  $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ .

**4.3.** Неизвестную ароматическую монохлорсодержащую органическую кислоту массой 4.695 г сожгли. С продуктами сгорания может прореагировать 62.96 мл 7.5%-ного раствора нитрата серебра с плотностью 1.08 г/мл. Установите возможное строение кислоты и напишите уравнения протекающих реакций. (8 баллов)

*Решение.* Хлорсодержащие органические соединения сгорают с образованием газообразного хлороводорода:



С раствором нитрата серебра реагирует только хлороводород:



В соответствии с уравнением реакции,  $v(\text{HCl}) = v(\text{AgNO}_3) = 0.03$  моль. Тогда молярная масса неизвестной кислоты составляет:

$$M = 4.695 / 0.03 = 156.5 \text{ г/моль.}$$

Вычтя из этой величины массу хлора и карбоксильной группы  $-\text{COOH}$ , мы определим массу радикала  $\text{C}_x\text{H}_y$ :

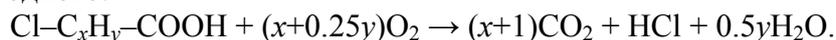
$$156.5 - 35.5 - 45 = 76 \text{ г/моль,}$$

что соответствует  $\text{C}_6\text{H}_4$ . Следовательно, искомой кислотой может быть один из изомеров – 2-хлорбензойная, 3-хлорбензойная или 4-хлорбензойная кислота.

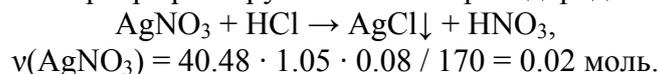
*Ответ:* монохлорбензойная кислота,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ .

**4.4.** Неизвестную ароматическую галогенсодержащую органическую кислоту массой 3.41 г сожгли. С продуктами сгорания может прореагировать 40.48 мл 8%-ного раствора нитрата серебра с плотностью 1.05 г/мл. Установите возможное строение кислоты и напишите уравнения протекающих реакций. **(8 баллов)**

Известно, что галогеноводороды образуются только при сгорании фтор- или хлорсодержащих органических веществ. Однако фтороводород не образует осадка при взаимодействии с нитратом серебра, поэтому можно сделать вывод о том, что сгорает именно хлорсодержащая органическая кислота. Начнем с рассмотрения монохлорпроизводного:



С раствором нитрата серебра реагирует только хлороводород:



В соответствии с уравнением реакции,  $v(\text{HCl}) = v(\text{AgNO}_3) = 0.02$  моль. Тогда молярная масса неизвестной кислоты составляет:

$$M = 3.41 / 0.02 = 170.5 \text{ г/моль.}$$

Вычтя из этой величины массу хлора и карбоксильной группы  $-\text{COOH}$ , мы определим массу радикала  $\text{C}_x\text{H}_y$ :

$$170.5 - 35.5 - 45 = 90 \text{ г/моль,}$$

что соответствует  $\text{C}_7\text{H}_6$ . Следовательно, искомой кислотой может быть один из многих изомеров монохлорметилбензойной кислоты.

*Ответ:* монохлорметилбензойная кислота,  $\text{ClC}_7\text{H}_6\text{COOH}$ .

## Задание 5

**5.1.** Два сферических сосуда одинакового объема соединены трубкой пренебрежимо малого объема. В каждом сосуде содержится по 2 моль идеального газа. Первый сосуд поместили в термостат с температурой  $100^{\circ}\text{C}$ , а второй – в другой термостат. После того, как система пришла в равновесие, в первом сосуде стало на 0.62 моль газа меньше, чем во втором. Определите температуру второго термостата. **(10 баллов)**

*Решение.* Сначала определим количества газа в каждом из сосудов после установления равновесия:

$$\begin{cases} \nu_1 + \nu_2 = 4, \\ \nu_2 - \nu_1 = 0.62. \end{cases}$$

$$\nu_2 = \nu_1 + 0.62,$$

$$2\nu_1 + 0.62 = 4,$$

$$\nu_1 = 1.69 \text{ моль},$$

$$\nu_2 = 4 - 1.69 = 2.31 \text{ моль}.$$

В состоянии равновесия давления в обоих сосудах выравниваются:  $p_1 = p_2$ . Поэтому, в соответствии с уравнением Клапейрона-Менделеева,

$$\frac{\nu_1 RT_1}{V} = \frac{\nu_2 RT_2}{V},$$

$$\nu_1 T_1 = \nu_2 T_2.$$

Тогда  $T_2 = \nu_1 T_1 / \nu_2 = 1.69 \cdot 373 / 2.31 = 272.9 \text{ К}.$

*Ответ:*  $T_2 = 272.9 \text{ К}.$

**5.2.** Два сферических сосуда одинакового объема, заполненные идеальным газом, соединены трубкой пренебрежимо малого объема. Один из сосудов помещают в термостат с температурой  $0^{\circ}\text{C}$ , а второй – в термостат при  $50^{\circ}\text{C}$ . После того, как система пришла в равновесие, в первом сосуде стало на 0.5 моль газа больше, чем во втором. Сколько молей газа было в каждом сосуде изначально. **(10 баллов)**

*Решение.* По условию задачи  $\nu_1 - \nu_2 = 0.5$  моль.

$$\nu_1 = \nu_2 + 0.5,$$

В состоянии равновесия давления в обоих сосудах выравниваются:  $p_1 = p_2$ . Поэтому, в соответствии с уравнением Клапейрона-Менделеева,

$$\frac{\nu_1 RT_1}{V} = \frac{\nu_2 RT_2}{V},$$

$$\nu_1 T_1 = \nu_2 T_2,$$

$$(\nu_2 + 0.5) \cdot 273 = \nu_2 \cdot 323,$$

$$\nu_2 = 2.73 \text{ моль},$$

$$\nu_1 = 3.23 \text{ моль},$$

$$n_{\text{общ}} = n_1 + n_2 = 5.96 \text{ моль} \approx 6 \text{ моль}$$

В начальный момент времени  $\nu_1 = \nu_2 = \frac{2.73 + 3.23}{2} = 2.98 \approx 3$  моль.

*Ответ:*  $\nu_1 = \nu_2 = 3$  моль.

**5.3.** Два сферических сосуда одинакового объема, соединенные трубкой пренебрежимо малого объема, находятся при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ . В системе содержится 3 моль идеального газа. Первый сосуд поместили в термостат с температурой  $0^{\circ}\text{C}$ , а второй – в термостат с другой температурой. Определите температуру второго термостата, если после установления равновесия, давление в системе оказалось на 5% выше исходного. **(10 баллов)**

*Решение.* В состоянии равновесия давления в обоих сосудах выравниваются:  $p_1 = p_2$ , кроме того, по условию,  $p_1 = p_2 = 1.05p_0$ . Поэтому, в соответствии с уравнением Клапейрона-Менделеева,

$$\frac{\nu_1 RT_1}{V} = \frac{\nu_2 RT_2}{V} = \frac{1.05 \cdot \nu_0 \cdot R \cdot T_0}{V},$$

$$273 \cdot \nu_1 = 1.05 \cdot 1.5 \cdot 298,$$

$$\nu_1 = \frac{469.35}{273} = 1.72 \text{ моль}, \quad \nu_2 = 3 - 1.72 = 1.28 \text{ моль}.$$

Тогда 
$$T_2 = \frac{1.05 \cdot 1.5 \cdot 298}{1.28} = 366.7 \text{ К}.$$

*Ответ:*  $T_2 = 366.7 \text{ К}.$

**5.4.** Два сферических сосуда одинакового объема, соединенные трубкой пренебрежимо малого объема, находятся при температуре  $25^\circ\text{C}$ . В каждом сосуде содержится по 2 моль идеального газа. Первый сосуд поместили в термостат с одной температурой, а второй – в термостат с другой температурой. После того, как система пришла в равновесие, в первом сосуде стало на 0.48 моль газа больше, чем во втором. Определите температуры термостатов, если после установления равновесия, давление в системе оказалось на 10% выше исходного. **(10 баллов)**

*Решение.* Сначала определим количества газа в каждом из сосудов после установления равновесия:

$$\begin{cases} \nu_1 + \nu_2 = 4, \\ \nu_1 - \nu_2 = 0.48. \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_2 + 0.48, \\ 2\nu_2 + 0.48 &= 4, \\ \nu_2 &= 1.76 \text{ моль}, \\ \nu_1 &= 4 - 1.76 = 2.24 \text{ моль}. \end{aligned}$$

В состоянии равновесия давления в обоих сосудах выравниваются:  $p_1 = p_2$ , кроме того, по условию,  $p_1 = p_2 = 1.1p_0$ . Поэтому, в соответствии с уравнением Клапейрона-Менделеева,

$$\frac{\nu_1 RT_1}{V} = \frac{\nu_2 RT_2}{V} = \frac{1.1 \cdot \nu_0 \cdot R \cdot T_0}{V},$$

Тогда 
$$\nu_1 T_1 = \nu_2 T_2 = 1.1 \cdot 2 \cdot 298.$$

$$2.24 \cdot T_1 = 1.1 \cdot 2 \cdot 298, \quad 1.76 \cdot T_2 = 1.1 \cdot 2 \cdot 298,$$

$$T_1 = \frac{655.6}{2.24} = 292.7 \text{ К}; \quad T_2 = \frac{655.6}{1.76} = 372.5 \text{ К}.$$

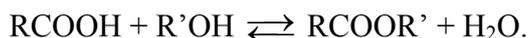
*Ответ:*  $T_1 = 292.7 \text{ К}, T_2 = 372.5 \text{ К}.$

## Задание 6

**6.1.** Безводные одноатомный спирт и одноосновная кислота вступают в реакцию этерификации в присутствии серной кислоты. При мольном соотношении спирт : кислота = 1 : 1 выход реакции равен  $b$ , а при соотношении 2 : 1 выход увеличивается на 25%.

- 1) Найдите  $b$ .
- 2) Определите константу равновесия реакции этерификации.
- 3) Чему будет равен выход при соотношении спирт : кислота = 1 : 2? (**10 баллов**)

*Решение.* Уравнение реакции этерификации:



Запишем константу равновесия через равновесные концентрации участников реакции и через их количества:

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]} = \frac{\nu(\text{RCOOR}')\nu(\text{H}_2\text{O})}{\nu(\text{RCOOH})\nu(\text{R}'\text{OH})}.$$

Возьмем по 1 моль кислоты и спирта, тогда образуется по  $b$  моль эфира и воды:

$$K = \frac{b \cdot b}{(1-b)(1-b)}.$$

Если мы возьмем 2 моль спирта и 1 моль кислоты, тогда образуется по  $1.25b$  моль продуктов реакции:

$$K = \frac{1.25b \cdot 1.25b}{(2-1.25b)(1-1.25b)}.$$

Константа равновесия в обоих случаях – одна и та же, поэтому выражения для нее можно приравнять и найти значение  $b$ :

$$\frac{b \cdot b}{(1-b)(1-b)} = \frac{1.25b \cdot 1.25b}{(2-1.25b)(1-1.25b)},$$

$$b = 0.7$$

$$K = \frac{0.7^2}{(1-0.7)^2} = 5.44.$$

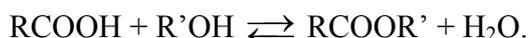
Выход реакции при соотношении спирт : кислота = 1 : 2 будет таким же, как и при соотношении 2 : 1, а именно

$$\eta = 1.25b / 1 = 0.875 \text{ (или 87.5\%)}$$

*Ответ:*  $b = 0.7$ ;  $K = 5.44$ ; выход 87.5%.

**6.2.** Безводные одноатомный спирт и одноосновная кислота вступают в реакцию этерификации в присутствии серной кислоты. Константа равновесия равна 0.45. При каком мольном соотношении спирт : кислота выход реакции будет равен 45%? При каком соотношении выход эфира будет минимальным, и чему он равен? (**10 баллов**)

*Решение.* Уравнение реакции этерификации:



Запишем константу равновесия через равновесные концентрации участников реакции и через их количества:

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]} = \frac{\nu(\text{RCOOR}')\nu(\text{H}_2\text{O})}{\nu(\text{RCOOH})\nu(\text{R}'\text{OH})}.$$

Возьмем  $a$  моль спирта и 1 моль кислоты. Пусть  $a > 1$ , тогда кислота – в недостатке, и выход 45% означает, что образовалось по 0.45 моль эфира и воды:

$$K = \frac{0.45 \cdot 0.45}{(a - 0.45)(1 - 0.45)} = 0.45,$$

откуда  $a = 1.27$ .

В силу симметрии реакции по отношению к кислоте и спирту, выход будет одним и тем же при соотношениях спирт : кислота =  $a : 1$  и спирт : кислота =  $1 : a$ . Поэтому выход примет экстремальное значение при стехиометрическом соотношении  $1 : 1$ . Это экстремальное значение соответствует минимуму, т.к. при очень большом количестве спирта или кислоты выход будет стремиться к 1 (равновесие будет смещено в сторону эфира по принципу Ле-Шателье).

Рассчитаем выход при стехиометрическом соотношении. Возьмем по 1 моль спирта и кислоты, и пусть образуется по  $x$  молей эфира и воды:

$$K = \frac{x \cdot x}{(1 - x)(1 - x)} = 0.45,$$

$x = 0.40$ . Минимальный выход – 40%.

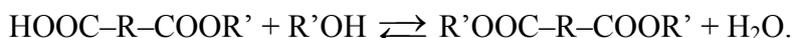
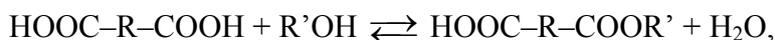
Ответ: ) спирт : кислота = 1.27 : 1.

2) Выход – наименьший при соотношении 1:1.

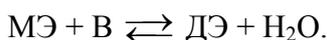
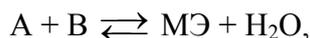
3) Минимальный выход – 40%.

**6.3.** Некоторая двухосновная кислота содержит две карбоксильные группы, разделённые длинной углеводородной цепью. Константа равновесия реакции этерификации по каждой карбоксильной группе равна  $K$ . В каком молярном соотношении следует взять эту кислоту и одноатомный спирт, чтобы после установления равновесия реакционная смесь содержала одинаковое количество моно- и диэфира? (10 баллов)

*Решение.* В системе протекают последовательные обратимые реакции этерификации:



Обозначим кислоту  $\text{R}(\text{COOH})_2$  как А, спирт  $\text{R'OH}$  как В, моноэфир  $\text{HOOC-R-COOR}'$  – МЭ, диэфир  $\text{R'OOC-R-COOR}'$  – ДЭ. В новых обозначениях реакции запишутся следующим образом:



Выразим константы равновесия обеих реакций через равновесные концентрации веществ:

$$K = \frac{[\text{МЭ}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]}, \quad K = \frac{[\text{ДЭ}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{МЭ}] \cdot [\text{B}]}.$$

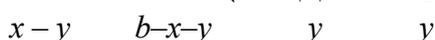
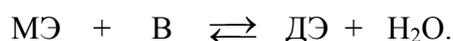
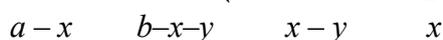
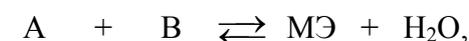
Приравняв выражения для констант, получим

$$[\text{МЭ}]^2 = [\text{A}] [\text{ДЭ}].$$

Поскольку по условию  $[\text{МЭ}] = [\text{ДЭ}]$ , значит  $[\text{МЭ}] = [\text{A}] = [\text{ДЭ}]$ . Тогда

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{B}]}.$$

Пусть в начальный момент в системе было  $a$  моль А и  $b$  моль В. К моменту установления равновесия  $x$  моль А прореагировало,  $y$  моль ДЭ образовалось, и тогда



$$\begin{aligned}v(A) &= a - x, \\v(B) &= b - x - y, \\v(\text{МЭ}) &= x - y, \\v(\text{ДЭ}) &= y, \\v(\text{H}_2\text{O}) &= x + y.\end{aligned}$$

Ранее было показано, что  
тогда  
следовательно,  
Отсюда

$$\begin{aligned}[\text{МЭ}] &= [\text{ДЭ}] = [A], \\v(\text{МЭ}) &= x - y = v(\text{ДЭ}) = y, \\x &= 2y.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}v(A) &= a - x = a - 2y \text{ моль}, \\v(B) &= b - x - y = b - 3y \text{ моль}, \\v(\text{МЭ}) &= x - y = y \text{ моль}, \\v(\text{ДЭ}) &= y \text{ моль}, \\v(\text{H}_2\text{O}) &= x + y = 3y \text{ моль}.\end{aligned}$$

Учтем, что  $[\text{ДЭ}] = [A] = y = a - 2y$ , следовательно,  $a = 3y$ .

Подставим полученные концентрации в выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[B]} = \frac{3y}{b - 3y},$$

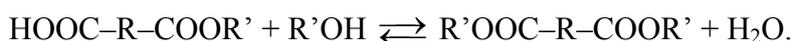
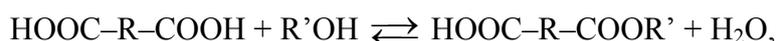
$$\begin{aligned}Kb &= 3y + 3Ky = 3y(1 + K), \\b &= 3y(1 + K) / K,\end{aligned}$$

тогда  $a : b = 3y / (3y(1 + K)/K) = K / (1 + K)$

*Ответ:* кислота : спирт =  $K / (1 + K)$ .

**6.4.** Некоторая двухосновная кислота содержит две карбоксильные группы, разделённые длинной углеводородной цепью. Константа равновесия реакции этерификации по каждой карбоксильной группе равна  $K$ . Смешали 5 моль спирта и 1 моль кислоты в присутствии катализатора. После окончания реакции в равновесной смеси содержалось в 2 раза больше диэфира, чем моноэфира. Найдите  $K$  и рассчитайте количества веществ в равновесной смеси. **(10 баллов)**

*Решение.* Запишем уравнения последовательных реакций этерификации:



Обозначим:  $\text{R}(\text{COOH})_2$  – А,  $\text{HOOC-R-COOR}'$  – моноэфир,  $\text{R}'\text{OOC-R-COOR}'$  – диэфир. Константы равновесия имеют вид:

$$K = \frac{[\text{моноэфир}][\text{H}_2\text{O}]}{[A][\text{R}'\text{OH}]} = \frac{v(\text{моноэфир})v(\text{H}_2\text{O})}{v(A)v(\text{R}'\text{OH})},$$

$$K = \frac{[\text{диэфир}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{моноэфир}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]} = \frac{v(\text{диэфир})v(\text{H}_2\text{O})}{v(\text{моноэфир})v(\text{R}'\text{OH})}$$

Пусть в первую реакцию вступит  $x$  моль спирта, а во вторую –  $y$  моль, тогда равновесные количества веществ (в молях) равны:

$$\begin{aligned}v(A) &= 1 - x \text{ (кислота участвует только в первой реакции)}, \\v(\text{R}'\text{OH}) &= 5 - x - y, \\v(\text{моноэфир}) &= x - y, \\v(\text{диэфир}) &= y, \\v(\text{H}_2\text{O}) &= x + y,\end{aligned}$$

По условию,  $y = 2(x - y)$ , откуда  $x = 1.5y$ . Подставим количества веществ, выраженные через  $y$ , в константы равновесия обеих стадий:

$$K = \frac{\nu(\text{моноэфир})\nu(\text{H}_2\text{O})}{\nu(\text{A})\nu(\text{R}'\text{OH})} = \frac{0.5y \cdot 2.5y}{(1 - 1.5y)(5 - 2.5y)},$$

$$K = \frac{\nu(\text{диэфир})\nu(\text{H}_2\text{O})}{\nu(\text{моноэфир})\nu(\text{R}'\text{OH})} = \frac{y \cdot 2.5y}{0.5y \cdot (5 - 2.5y)}$$

Приравнивая два выражения для  $K$ , находим:  $y = 0.57$ . Подставив это значение в любое выражение для  $K$ , получим  $K = 0.80$ .

Равновесные количества веществ:

$$\nu(\text{A}) = 1 - 1.5y = 0.14 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{R}'\text{OH}) = 5 - 2.5y = 3.57 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{моноэфир}) = 0.5y = 0.29 \text{ моль,}$$

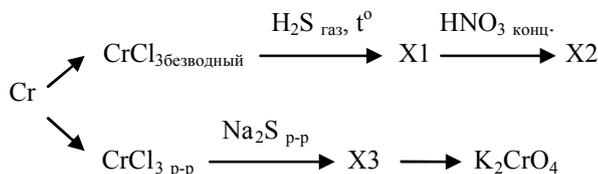
$$\nu(\text{диэфир}) = y = 0.57 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 2.5y = 1.43 \text{ моль.}$$

*Ответ:*  $K = 0.80$ , 0.14 моль кислоты, 3.57 моль спирта, 0.29 моль моноэфира, 0.57 моль диэфира, 1.43 моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Задание 7

7.1. Напишите уравнения реакций приведенных ниже превращений и укажите условия их проведения (все X – вещества, содержащие хром):



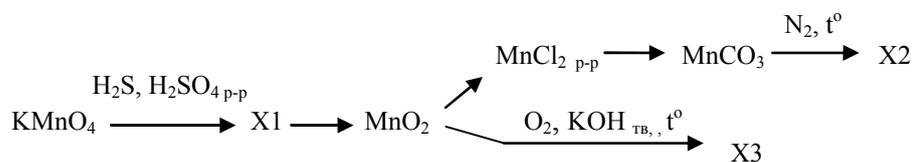
(12 баллов)

*Решение.*

- 1)  $2\text{Cr(тв)} + 3\text{Cl}_2(\text{г}) \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CrCl}_3(\text{безводный});$
- 2)  $2\text{CrCl}_3(\text{безводный}) + 3\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \xrightarrow{t^\circ} \text{Cr}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}\uparrow,$
- 3)  $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 24\text{HNO}_3(\text{конц}) \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{NO}_2\uparrow + 12\text{H}_2\text{O},$
- 4)  $4\text{Cr} + 12\text{HCl}(\text{p-p}) + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CrCl}_3(\text{p-p}) + 6\text{H}_2\text{O},$
- 5)  $2\text{CrCl}_3(\text{p-p}) + 3\text{Na}_2\text{S}(\text{p-p}) + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow,$
- 6)  $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{Br}_2 + 10\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KBr} + 8\text{H}_2\text{O}.$

*Ответ:* X1 – Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, X2 – Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, X3 – Cr(OH)<sub>3</sub>.

7.2. Напишите уравнения реакций приведенных ниже превращений и укажите условия их проведения (все X – вещества, содержащие марганец):



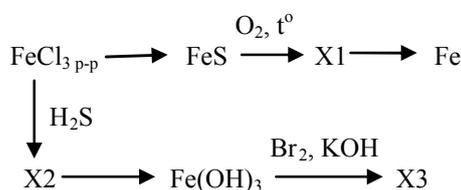
(12 баллов)

*Решение:*

- 1)  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{S}\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O},$
- 2)  $3\text{MnSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4,$   
или  $\text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + 4\text{KOH}(\text{p-p}) \rightarrow \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O},$
- 3)  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{конц}) \rightarrow \text{MnCl}_2(\text{p-p}) + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O},$
- 4)  $\text{MnCl}_2(\text{p-p}) + 2\text{NaHCO}_3(\text{p-p}) \rightarrow \text{MnCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$  (раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> не подходит для этой реакции, так как в осадок будет выпадать основной карбонат марганца),
- 5)  $\text{MnCO}_3 \xrightarrow{\text{N}_2, t^\circ} \text{MnO} + \text{CO}_2\uparrow$  (разложение в инертной атмосфере),
- 6)  $2\text{MnO}_2(\text{тв.}) + \text{O}_2 + 4\text{KOH}(\text{тв.}) \xrightarrow{t^\circ} 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$  (сплавление).

*Ответ:* X1 – MnSO<sub>4</sub>, X2 – MnO, X3 – K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>.

7.3. Напишите уравнения реакций приведенных ниже превращений и укажите условия их проведения (все X – вещества, содержащие железо):



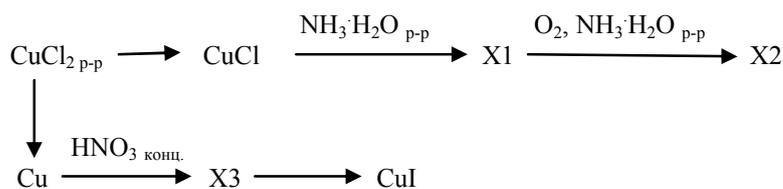
(12 баллов)

Решение.

- 1)  $2\text{FeCl}_3(\text{p-p}) + 3(\text{NH}_4)_2\text{S}(\text{p-p}) \rightarrow 2\text{FeS} + \text{S}\downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl}$ ,
- 2)  $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2\uparrow$  (окислительный обжиг),
- 3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$  или, например,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \xrightarrow{t^\circ} 3\text{CO}_2 + 2\text{Fe}$ ,
- 4)  $2\text{FeCl}_3(\text{p-p}) + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{S}\downarrow + 2\text{HCl}$ ,
- 5)  $4\text{FeCl}_2 + \text{O}_2 + 8\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 8\text{KCl}$ ,
- 6)  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Br}_2 + 10\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 6\text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ .

Ответ: **X1** –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , **X2** –  $\text{FeCl}_2$ , **X3** –  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ .

7.4. Напишите уравнения реакций приведенных ниже превращений и укажите условия их проведения (все X – вещества, содержащие медь):



(12 баллов)

Решение.

- 1)  $\text{CuCl}_2(\text{p-p}) + \text{Cu} \xrightarrow{\text{HCl}(\text{конц}), t^\circ} 2\text{CuCl}$ ,  
или  $2\text{CuCl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CuCl}\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ ,
- 2)  $\text{CuCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p-p}) \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
или  $\text{CuCl} + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p-p}) \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3)  $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{O}_2 + 12\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O p-p} \rightarrow 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
или  $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{O}_2 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p-p}) \rightarrow 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- 4)  $\text{CuCl}_2(\text{p-p}) + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}$ ,
- 5)  $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 6)  $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{KI} \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2\downarrow + 4\text{KNO}_3$ .

Ответ: **X1** –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  или  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , **X2** –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ , **X3** –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

### Задание 8

**8.1.** Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



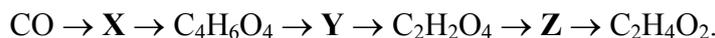
Укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций. **(12 баллов)**

*Решение:*

- 1)  $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$  (спиртовое брожение глюкозы),
- 2)  $2C_2H_5OH \xrightarrow{Cr_2O_3, Al_2O_3, t^\circ} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$  (синтез Лебедева),
- 3)  $CH_2=CH-CH=CH_2 + 2HBr \xrightarrow{0^\circ C} CH_3-CHBr-CHBr-CH_3$ ,
- 4)  $CH_3-CHBr-CHBr-CH_3 + 2KCN \rightarrow CH_3-CH(CN)-CH(CN)-CH_3 + 2KBr$ ,
- 5)  $CH_3-\underset{\text{CN}}{\underset{|}{CH}}-\underset{\text{CN}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + 4H_2O + 2HCl \xrightarrow{t^\circ} CH_3-\underset{\text{HOOC}}{\underset{|}{CH}}-\underset{\text{COOH}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + 2NH_4Cl$
- 6)  $CH_3-\underset{\text{HOOC}}{\underset{|}{CH}}-\underset{\text{COOH}}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{t^\circ} \begin{array}{c} H_3C \\ | \\ \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ // \\ \text{O} \\ | \\ H_3C \end{array} + H_2O$

*Ответ:* X – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Y – CH<sub>3</sub>-CHBr-CHBr-CH<sub>3</sub>, Z – HOOC-CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-COOH.

**8.2.** Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



Укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций. **(12 баллов)**

*Решение:*

- 1)  $CO + 2H_2 \xrightarrow{t^\circ, \text{кат.}} CH_3OH$ ,
- 2)  $2CH_3OH + HOOC-COOH \xrightarrow{t^\circ, H^+} H_3COOC-COOCH_3 + 2H_2O$ ,
- 3)  $H_3COOC-COOCH_3 + 2NaOH(p-p) \xrightarrow{t^\circ} 2CH_3OH + NaOOC-COONa$ ,
- 4)  $NaOOC-COONa + 2HCl \rightarrow HOOC-COOH + 2NaCl$ ,
- 5)  $HOOC-COOH \xrightarrow{t^\circ} HCOOH + CO_2$ ,
- 6)  $HCOOH + CH_3OH \xrightarrow{t^\circ, H^+} HCOOCH_3 + H_2O$ .

*Ответ:* X – CH<sub>3</sub>OH, Y – NaOOC-COONa, Z – HCOOH.

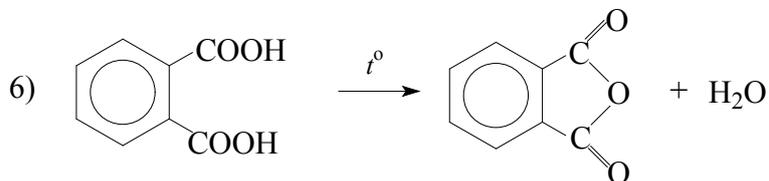
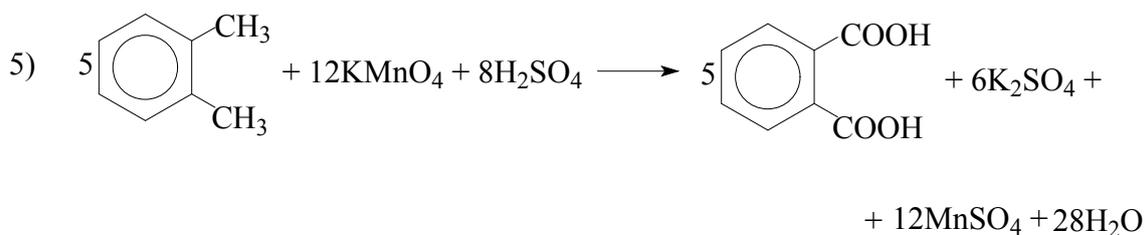
**8.3.** Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



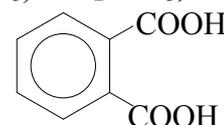
Укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций. **(12 баллов)**

*Решение:*

- 1)  $CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Ni, t^\circ} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ ,
- 2)  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3-CH(Cl)-CH_2-CH_3 + HCl$ ,
- 3)  $2CH_3-CH(Cl)-CH_2-CH_3 + 2Na \xrightarrow{\text{эфир}} CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 + 2NaCl$  (реакция Вюрца),
- 4)  $CH_3-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[t^\circ]{Cr_2O_3} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + 4H_2$



Ответ: X – CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>, Y – CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–CH(CH<sub>3</sub>)–CH(CH<sub>3</sub>)–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>, Z –

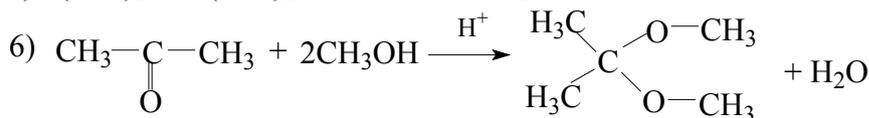
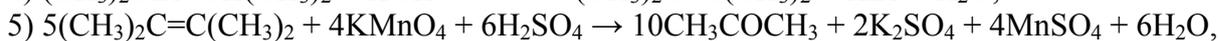
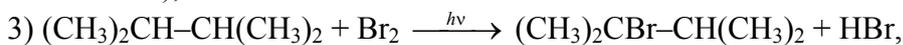
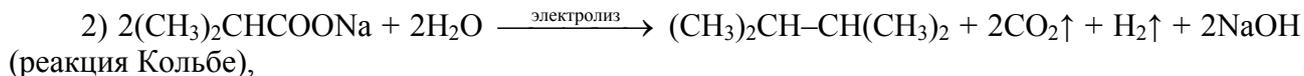
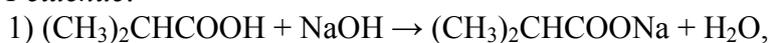


8.4. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:

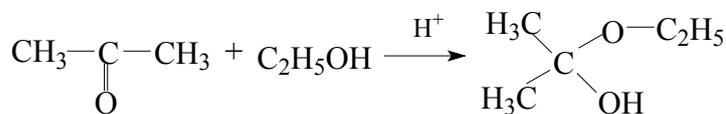


Укажите структурные формулы веществ и условия протекания реакций. (12 баллов)

Решение:



или

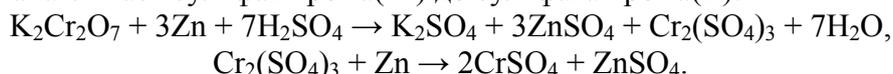


Ответ: X – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOONa, Y – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr–CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Z – CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.

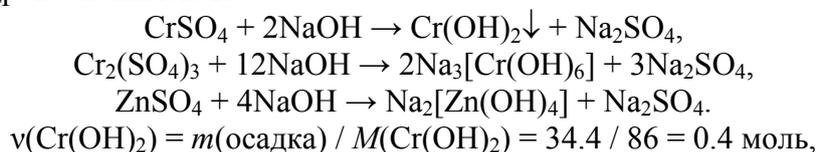
## Задание 9

**9.1.** К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия добавили цинк. Реакцию проводили без доступа воздуха и наблюдали изменения окраски раствора. После полного растворения цинка к раствору добавили избыток гидроксида натрия, что привело к образованию 34.4 г осадка, который отфильтровали. Через раствор пропустили углекислый газ, образовавшийся осадок отфильтровали и прокалили. Масса твердого остатка составила 145 г. Напишите уравнения всех протекающих реакций. Определите количества дихромата калия и цинка, вступивших в реакции. Считайте, что цинк реагирует только с соединениями хрома. **(14 баллов)**

*Решение.* Цинк реагирует с дихроматом с образованием сульфата хрома(III), после чего частично восстанавливает сульфат хрома(III) до сульфата хрома(II):



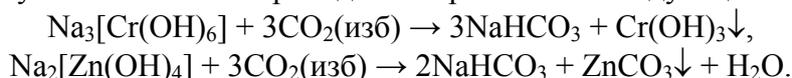
О протекании второй реакции можно судить по образованию осадка при последующем взаимодействии с избытком NaOH – сульфаты хрома(III) и цинка при этом переходят в растворимые гидроксокомплексы:



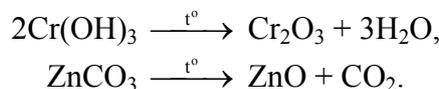
$$v(\text{Cr}(\text{OH})_2) = m(\text{осадка}) / M(\text{Cr}(\text{OH})_2) = 34.4 / 86 = 0.4 \text{ моль},$$

это количество гидроксида было получено из 0.2 моль  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Пропускание углекислого газа приводит к образованию следующих осадков:



При прокаливании осадка образуется смесь оксидов:



Твердый остаток после прокаливании – это смесь оксидов цинка и хрома(III). Обозначим за  $x$  моль количество образовавшегося оксида хрома(III), он образовался из  $x$  моль дихромата калия. Цинк в количестве  $3x$  моль был израсходован на реакцию с этими  $x$  моль дихромата. Кроме того, цинк расходовался на получение сульфата хрома(II). Для этого потребовалось  $3 \cdot 0.2 + 0.2 = 0.8$  моль цинка. Значит, суммарно на реакцию с соединениями хрома потребовалось  $(3x + 0.8)$  моль цинка, и такое же количество оксида цинка было получено в конце.

Масса твердого остатка:

$$\begin{aligned} m(\text{Cr}_2\text{O}_3) + m(\text{ZnO}) &= 152x + 81(3x + 0.8) = 145 \text{ (г)}, \\ 395x &= 80.2, \\ x &= 0.2 \text{ (моль)}. \end{aligned}$$

Найдем исходное количество и массу дихромата калия:

$$\begin{aligned} v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= 0.2 + x = 0.2 + 0.2 = 0.4 \text{ моль}, \\ m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= 0.4 \cdot 294 = 117.6 \text{ г}. \end{aligned}$$

Исходное количество и масса цинка:

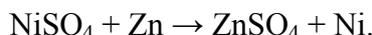
$$\begin{aligned} v(\text{Zn}) &= 3x + 0.8 = 1.4 \text{ моль}, \\ v(\text{Zn}) &= 1.4 \cdot 65 = 91 \text{ г}. \end{aligned}$$

*Ответ:* 117.6 г, 91 г.

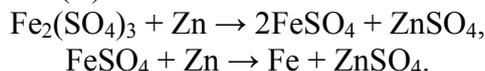
**9.2.** В раствор массой 50 г, содержащий сульфат железа(III) (5 масс.%) и сульфат никеля (5 масс.%), поместили цинковую пластину. Определите, насколько изменилась масса пластины, если известно, что раствор практически обесцветился, а при добавлении к

оставшемуся раствору (без доступа воздуха) избытка концентрированного водного раствора аммиака происходит образование 0.9 г осадка. Напишите уравнения протекающих реакций. (14 баллов)

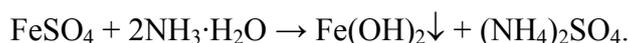
*Решение.* Никель – менее активный металл по сравнению с железом, поэтому он будет полностью вытеснен цинком:



Взаимодействие цинка с сульфатом трехвалентного железа приводит к образованию двух продуктов: сульфата железа(II) и железа.



Образование сульфата железа(II) подтверждается последующей реакцией с раствором аммиака:



Осадок – это гидроксид железа (II), его количество составляет:

$$v(\text{Fe}(\text{OH})_2) = m / M = 0.9 / 90 = 0.01 \text{ моль}.$$

Исходные количества солей:

$$\begin{aligned}v(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) &= m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) / M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \\ &= m(\text{p-ра}) \cdot \omega(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) / M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 50 \cdot 0.05 / 400 = 0.00625 \text{ моль}, \\ v(\text{NiSO}_4) &= m(\text{NiSO}_4) / M(\text{NiSO}_4) = \\ &= m(\text{p-ра}) \cdot \omega(\text{NiSO}_4) / M(\text{NiSO}_4) = 50 \cdot 0.05 / 155 = 0.01613 \text{ моль}.\end{aligned}$$

Из имевшегося количества сульфата железа(III) могло максимально образоваться  $0.00625 \cdot 2 = 0.0125$  моль гидроксида железа(II). Так как нам известно, что получилось меньше (0.01 моль), то до металла восстановилось  $0.0125 - 0.01 = 0.0025$  моль железа.

Количество восстановившегося никеля составляет 0.01613 моль.

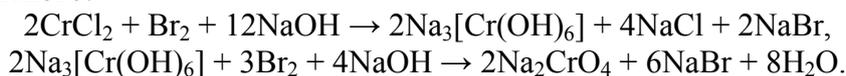
$$\begin{aligned}m(\text{пластины})_{\text{кон}} &= m(\text{пластины})_{\text{исх}} - m(\text{Zn}) + m(\text{Ni}) + m(\text{Fe}) = \\ &= m(\text{пластины})_{\text{исх}} - v(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) + v(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni}) + v(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) = \\ &= m(\text{пластины})_{\text{исх}} - (0.00625 + 0.01613 + 0.0025) \cdot 65 + 0.01613 \cdot 59 + 0.0025 \cdot 56 = \\ &= m(\text{пластины})_{\text{исх}} - 0.53.\end{aligned}$$

Масса пластины уменьшится на 0.53 г.

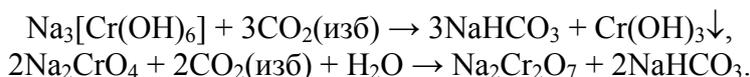
*Ответ:* масса пластины уменьшится на 0.53 г.

**9.3.** К раствору  $\text{CrCl}_2$  добавили бром и избыток гидроксида натрия. Бром прореагировал полностью. Через полученный раствор пропустили избыток  $\text{CO}_2$ , в результате чего образовался осадок массой 3.4 г. Осадок отфильтровали. Вещество, содержащееся в фильтрате, может прореагировать с концентрированным раствором соляной кислоты, при этом выделится 2.24 л хлора (н.у.). Рассчитайте количество исходного хлорида хрома (II). Напишите уравнения всех протекающих реакций. (14 баллов)

*Решение.* Бром в щелочной среде окисляет хром частично до трехвалентного, частично – до шестивалентного:



Избыток углекислого газа взаимодействует и с комплексным соединением  $\text{Cr}(\text{III})$ , и с хроматом натрия:



Найдем количество выпавшего в осадок гидроксида хрома(III):

$$v(\text{Cr}(\text{OH})_3) = m(\text{Cr}(\text{OH})_3) / M(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 3.4 / 103 = 0.033 \text{ моль}.$$

Количество  $\text{CrCl}_2$ , из которого получилось 0.033 гидроксида хрома(III), равно 0.033 моль. С концентрированной соляной кислотой взаимодействует дихромат натрия, оставшийся в фильтрате:



Количество хлора:

$$\nu(\text{Cl}_2) = V(\text{Cl}_2) / V_m = 2.24 / 22.4 = 0.1 \text{ моль.}$$

Количество  $\text{CrCl}_2$ , из которого получился дихромат, достаточный для получения данного количества хлора, равно

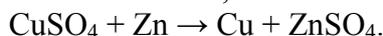
$$\nu(\text{CrCl}_2) = \nu(\text{Cl}_2) \cdot 2 / 3 = 0.1 \cdot 0.67 = 0.067 \text{ моль.}$$

Общее количество  $\text{CrCl}_2$  составляет  $0.067 + 0.033 = 0.1$  моль.

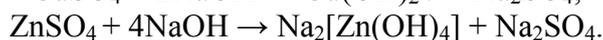
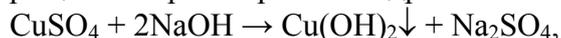
*Ответ:* 0.1 моль.

**9.4.** В раствор сульфата меди(II) на некоторое время поместили цинковую пластину. После того, как пластину вынули из раствора, оказалось, что в полученном растворе при добавлении избытка раствора гидроксида натрия образуется 9.8 г осадка, а при добавлении к тому же раствору сульфида аммония – 29 г осадка. Определите, насколько изменилась масса пластинки после того, как ее вынули из раствора. Напишите все указанные реакции. **(14 баллов)**

*Решение.* Цинк, как более активный металл, вытесняет медь из соли:



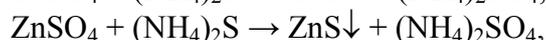
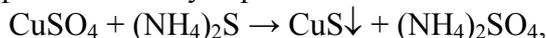
При добавлении избытка раствора гидроксида натрия выпадает осадок гидроксида меди(II), а соль цинка превращается в растворимый гидроксокомплекс:



$$\nu(\text{Cu}(\text{OH})_2) = m(\text{осадка}) / M = 9.8 / 98 = 0.1 \text{ моль.}$$

Количество сульфата меди, оставшегося в растворе после реакции с цинком, равно количеству получившегося гидроксида меди, т.е. 0.1 моль.

Масса осадка, полученного при взаимодействии с раствором сульфида аммония, складывается из масс сульфида меди и сульфида цинка:



$$\nu(\text{CuS}) = \nu(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ моль,}$$

$$m(\text{CuS}) = \nu \cdot M = 0.1 \cdot 96 = 9.6 \text{ г,}$$

$$m(\text{ZnS}) = 29 - m(\text{CuS}) = 29 - 9.6 = 19.4 \text{ г,}$$

$$\nu(\text{ZnS}) = m / M = 19.4 / 97 = 0.2 \text{ моль} = \nu(\text{ZnSO}_4).$$

$$m(\text{пластинки})_{\text{конечн}} = m(\text{пластинки})_{\text{исх}} - m(\text{Zn}) + m(\text{Cu}) = m(\text{пластинки})_{\text{исх}} - \nu(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) + \nu(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = m(\text{пластинки})_{\text{исх}} - 0.2 \cdot 65 + 0.2 \cdot 64 = m(\text{пластинки})_{\text{исх}} - 0.2 \text{ (г)}$$

Масса пластинки уменьшится на 0.2 г.

*Ответ:* масса пластинки уменьшится на 0.2 г.





$$v(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}) = 8.6 / 86 = 0.1 \text{ моль.}$$

Следовательно, количество карбоната кальция, образовавшегося в первой реакции, также равно 0.1 моль. Тогда количество  $\text{CaCO}_3$ , полученного во второй и третьей реакциях, равно 0.3 моль ( $y + 2z = 0.3$ ), и общее количество ацетона и бутанола тоже равно 0.3 моль.

Галоформная реакция:



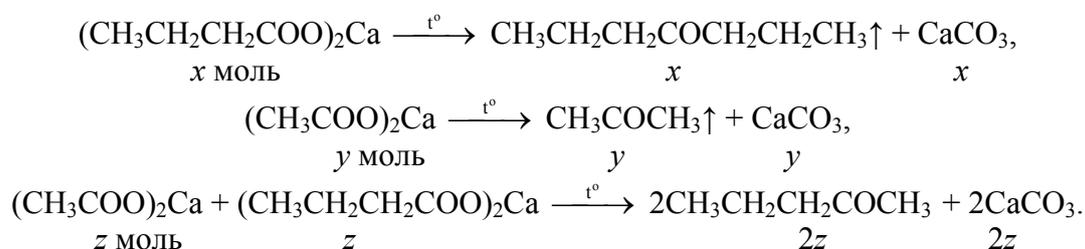
Количество выпавшего в осадок иодоформа (трийодметана) равно 0.3 моль, его масса:

$$m(\text{CHI}_3) = 0.3 \cdot 394 = 118.2 \text{ г.}$$

Ответ: 118.2 г.

**10.4.** Эквимолярную смесь ацетата и бутаноата кальция прокалили при  $450^\circ\text{C}$ . Масса твердого остатка составила 6.0 г. При охлаждении газообразных продуктов прокаливания до  $20^\circ\text{C}$  получена жидкость, к которой прибавили избыток водного раствора иода и щелочи, при этом выпал желтоватый осадок, а масса не растворившейся в воде жидкости составила 2.28 г (растворимостью этого вещества в воде можно пренебречь). Чему равна масса выпавшего осадка? (14 баллов)

*Решение.* При прокаливании смеси кальциевых солей могут протекать следующие реакции:



Твердый остаток, образовавшийся при прокаливании, это карбонат кальция, его количество равно

$$v(\text{CaCO}_3) = 6 / 100 = 0.06 \text{ моль.}$$

Поскольку количество  $\text{CaCO}_3$  равно общему количеству исходных солей, а исходная смесь, по условию, содержала их в равных количествах, то

$$v((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}) = v((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca}) = 0.03 \text{ моль.}$$

В результате протекающих реакций могут образоваться три кетона – ацетон, пентанон-2 (метилпропилкетон) и гептанон-4 (дипропилкетон). В условии задачи сказано, что при охлаждении продуктов прокаливания образуется жидкость, которая реагирует с избытком водного раствора иода и щелочи с образованием осадка. Это галоформная реакция, в которую вступают метилкетоны, т. е. кетоны, в которых метильная группа расположена рядом с карбонильной. В эту реакцию могут вступить только ацетон и метилпропилкетон. Не растворившаяся в воде жидкость – это дипропилкетон массой 2.28 г. Его количество

$$v(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}) = 2.28 / 114 = 0.02 \text{ моль.}$$

Следовательно, количество карбоната кальция, образовавшегося в первой реакции также равно 0.02 моль. Тогда количество  $\text{CaCO}_3$ , полученного во второй и третьей реакциях, равно 0.04 моль ( $y + 2z = 0.04$ ), и суммарное количество ацетона и бутанолатоже равно 0.04 моль.



В соответствии с уравнением реакции, количество выпавшего в осадок иодоформа (трийодметана) равно 0.04 моль, его масса составляет

$$m(\text{CHI}_3) = 0.04 \cdot 394 = 15.76 \text{ г.}$$

Ответ: 15.76 г.