Отборочный тур ДЕКАБРЬ, 10-11 классы

ЗАДАНИЕ 1

1.1. Запишите уравнение реакции, при помощи которой можно обнаружить в уксусной кислоте примесь муравьиной кислоты. Кратко опишите признаки протекания этой реакции.

(4 балла)

Решение. Обнаружить примесь муравьиной кислоты поможет реакция «серебряного зеркала», в которую вступает муравьиная кислота, но не вступает уксусная. Признаком протекания реакции является налет серебра на стенке пробирки:

$$\text{HCOOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{\iota^{\circ}} 2\text{Ag}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

1.2. Запишите уравнение реакции, при помощи которой можно обнаружить в этане примесь этилена. Кратко опишите признаки протекания этой реакции. **(4 балла)**

Решение. Обнаружить примесь этилена поможет реакция с бромной водой, в которую вступает этилен, но не вступает этан. Признаком протекания реакции является обесцвечивание бромной воды:

$$CH_2$$
= CH_2 + Br_2 (водн.) $\rightarrow CH_2Br$ - CH_2Br .

1.3. Запишите уравнение реакции, при помощи которой можно обнаружить в бутине-2 примесь бутина-1. Кратко опишите признаки протекания этой реакции. (4 балла)

Решение. Обнаружить примесь бутина-1 поможет реакция с аммиачным раствором оксида серебра, в которую вступает бутин-1, но не вступает бутин-2. Признаком протекания реакции является образование белого осадка:

$$CH_3CH_2C \equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3CH_2C \equiv CAg \downarrow + 2NH_3 + H_2O.$$

1.4. Запишите уравнение реакции, при помощи которой можно обнаружить в этане примесь пропина. Кратко опишите признаки протекания этой реакции. (4 балла)

Решение. Обнаружить примесь пропина поможет реакция с аммиачным раствором оксида серебра, в которую вступает пропин, но не вступает этан. Признаком протекания реакции является образование белого осадка:

$$CH_3C \equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3C \equiv CAg \downarrow + 2NH_3 + H_2O.$$

ЗАДАНИЕ 2

2.1. Определите общую формулу гомологического ряда, к которому принадлежит щавелевая кислота. **(4 балла)**

Решение. Щавелевая кислота С₂Н₂О₄

Общая формула гомологического ряда — $C_nH_{2n-2}O_4$.

Ответ: $C_nH_{2n-2}O_4$.

2.2. Определите общую формулу гомологического ряда, к которому принадлежит молочная кислота. **(4 балла)**

Решение. Молочная кислота С₃Н₆О₃

Общая формула гомологического ряда – $C_nH_{2n}O_3$.

Ответ: $C_nH_{2n}O_3$.

2.3. Определите общую формулу гомологического ряда, к которому принадлежит пировиноградная кислота. (4 балла)

Решение. Пировиноградная кислота С₃Н₄О₃

Общая формула гомологического ряда — $C_nH_{2n-2}O_3$.

Ответ: $C_nH_{2n-2}O_3$.

2.4. Определите общую формулу гомологического ряда, к которому принадлежит салициловая кислота. **(4 балла)**

Решение. Салициловая кислота С7Н6О2

Общая формула гомологического ряда — $C_nH_{2n-8}O_3$.

Ответ: $C_nH_{2n-8}O_3$.

ЗАДАНИЕ 3

3.1. Смесь содержит кристаллические соли $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Предложите способ выделения из этой смеси марганца и алюминия в виде любых индивидуальных соединений. (8 баллов)

Решение. Растворим смесь в воде и обработаем раствор избытком раствора щелочи:

$$MnSO_4 + KOH(изб) \rightarrow Mn(OH)_2 \downarrow + K_2SO_4,$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 8KOH(изб) \rightarrow 2K[Al(OH)_4] + 3K_2SO_4.$$

Гидроксид марганца $Mn(OH)_2$ – малорастворимое соединение (ПР = $1.9 \cdot 10^{-13}$), не проявляющее амфотерных свойств и поэтому не растворяющееся в избытке щелочи. Он

выпадет из раствора в виде светло-розового осадка. Алюминий останется в щелочном растворе в виде тетрагидроксоалюминат-иона. При пропускании в этот раствор тока углекислого газа выпадет белый осадок гидроксида алюминия Al(OH)₃:

$$K[Al(OH)_4] + CO_2 \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + KHCO_3$$

Этим способом можно выделить из исходной смеси марганец в виде $Mn(OH)_2$, алюминий – в виде $Al(OH)_3$.

3.2. Смесь содержит кристаллические соли $MgSO_4\cdot 7H_2O$ и $KCr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$. Предложите способ выделения из этой смеси магния и хрома в виде любых индивидуальных соединений.

(8 баллов)

Решение. Растворим смесь в воде и обработаем раствор избытком раствора щелочи:

$$MgSO_4 + KOH(изб) \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + K_2SO_4,$$

 $Cr_2(SO_4)_3 + 8KOH(изб) \rightarrow 2K[Cr(OH)_4] + 3K_2SO_4.$

Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ — малорастворимое соединение ($\Pi P = 6.0 \cdot 10^{-10}$), не проявляющее амфотерных свойств и поэтому не растворяющееся в избытке щелочи. Он выпадет из раствора в виде белого осадка. Хром останется в щелочном растворе в виде тетрагидроксохромат-иона. При пропускании в этот раствор тока углекислого газа выпадет грязно-зеленый осадок гидроксида хрома $Cr(OH)_3$:

$$K[Cr(OH)_4] + CO_2 \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow + KHCO_3.$$

Этим способом можно выделить из исходной смеси магний в виде $Mg(OH)_2$, хром – в виде $Cr(OH)_3$.

3.3. Смесь содержит кристаллические соли $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Предложите способ выделения из этой смеси цинка и железа в виде любых индивидуальных соединений.

(8 баллов)

Решение. Растворим смесь в воде и обработаем раствор избытком холодного раствора щелочи:

$$ZnSO_4 + 4KOH(изб) \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + K_2SO_4,$$

 $Fe_2(SO_4)_3 + 6KOH(изб) \rightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3K_2SO_4.$

Гидроксид железа $Fe(OH)_3$ — малорастворимое соединение (ПР = $6.3 \cdot 10^{-38}$), не проявляющее амфотерных свойств (в обычных условиях) и поэтому не растворяющееся в избытке раствора холодной щелочи. Он выпадет из раствора в виде бурого осадка.

Цинк останется в щелочном растворе в виде тетрагидроксоцинкат-иона. При добавлении к этому раствору хлорида аммония выпадет белый осадок гидроксида цинка $Zn(OH)_2$:

$$K_2[Zn(OH)_4] + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2KCl + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Если же пропустить в этот раствор ток углекислого газа, выпадет белый осадок основного карбоната цинка.

$$2K_2[Zn(OH)_4] + 5CO_2 \rightarrow Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3 \downarrow + 4KHCO_3 + H_2O.$$

Этим способом можно выделить из исходной смеси железо в виде $Fe(OH)_3$, цинк – в виде $Zn(OH)_2$ (или $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$).

3.4. Смесь содержит кристаллические соли $NiSO_4$: $7H_2O$ и $KAl(SO_4)_2$: $12H_2O$. Предложите способ выделения из этой смеси никеля и алюминия в виде любых индивидуальных соединений. (8 баллов)

Решение. Растворим смесь в воде и обработаем раствор избытком раствора щелочи:

$$\begin{split} \text{NiSO}_4 + \text{KOH}(\text{M36}) &\rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \downarrow + \text{K}_2 \text{SO}_4, \\ \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{KOH}(\text{M36}) &\rightarrow 2 \text{K}[\text{Al(OH)}_4] + 3 \text{K}_2 \text{SO}_4. \end{split}$$

Гидроксид никеля $Ni(OH)_2$ – малорастворимое соединение (ПР = $2.0 \cdot 10^{-15}$), не проявляющее амфотерных свойств и поэтому не растворяющееся в избытке щелочи. Он выпадет из раствора в виде светло-зеленого осадка.

Алюминий останется в щелочном растворе в виде тетрагидроксоалюминат-иона. При пропускании в этот раствор тока углекислого газа выпадет белый осадок гидроксида алюминия Al(OH)₃:

$$K[Al(OH)_4] + CO_2 \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + KHCO_3$$

Этим способом можно выделить из исходной смеси никель в виде Ni(OH)2, алюминий – в виде $Al(OH)_3$.

ЗАДАНИЕ 4

4.1. Смесь 5 г карбоната кальция и 1.06 г карбоната натрия поместили в 750 мл воды при 25°C. Определите массу ионов кальция в растворе над осадком после установления равновесия, если произведение растворимости CaCO₃ при данной температуре равно 3.8·10⁻⁹. (8 баллов)

Решение. Количество вещества хорошо растворимой соли равно

$$v(Na_2CO_3) = 1.06 / 106 = 0.01$$
 моль.

Пусть в раствор над осадком перешло x моль $CaCO_3$. Тогда равновесные концентрации Са²⁺ и карбонат-ионов составляют, соответственно

$$c(\text{Ca}^{2^+}) = x / 0.75 \text{ моль/л},$$

 $c(\text{CO}_3^{2^-}) = \frac{x + 0.01}{0.75} \text{ моль/л}.$

Произведение растворимости карбоната кальция равно

$$3.8 \cdot 10^{-9} = \frac{x}{0.75} \cdot \frac{x + 0.01}{0.75} = \frac{x^2 + 0.01x}{0.5625}.$$

Решение уравнения дает
$$x=2.1375\cdot 10^{-7}$$
 моль. Тогда $m(\mathrm{Ca}^{2^+})=\mathrm{v}\cdot M=2.1375\cdot 10^{-7}\cdot 40=8.5498\cdot 10^{-6}\ \mathrm{r}.$

Ответ: $8.5498 \cdot 10^{-6}$ г ионов кальшия.

4.2. Навеску сульфата бария массой 5 г внесли в 500 мл раствора сульфата натрия с концентрацией 0.005 моль/л. Рассчитайте массу ионов бария в растворе над осадком после установления равновесия, если произведение растворимости BaSO₄ при температуре опыта равно $1.1 \cdot 10^{-10}$. (8 баллов)

Решение. Количество вещества Na₂SO₄ равно

$$v(Na_2SO_4) = c \cdot V = 0.005 \cdot 0.5 = 0.0025$$
 моль.

Обозначим за x количество вещества ионов Ba^{2+} в растворе после установления равновесия. Тогда равновесные концентрации ионов Ba2+ и сульфат-ионов составляют, соответственно

$$c(\mathrm{Ba}^{2^+}) = x / 0.5 \text{ моль/л},$$

 $c(\mathrm{SO_4}^{2^-}) = \frac{x + 0.0025}{0.5} \text{ моль/л}.$

Произведение растворимости сульфата бария равно

$$1.1 \cdot 10^{-10} = \frac{x}{0.5} \cdot \frac{x + 0.0025}{0.5} = \frac{x^2 + 0.0025x}{0.25}.$$

Решение уравнения дает $x = 1.1 \cdot 10^{-8}$ моль.

$$m(Ba^{2+}) = 1.1 \cdot 10^{-8} \cdot 137 = 1.51 \cdot 10^{-6} \, \Gamma.$$

Ответ: 1.51·10⁻⁶ г.

4.3. Навеску бромида серебра массой 2 г внесли в 400 мл раствора бромида натрия с концентрацией 0.002 моль/л. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов серебра в растворе над осадком, если произведение растворимости бромида серебра при температуре опыта равно $5.3 \cdot 10^{-13}$. (8 баллов)

Решение. Количество вещества NaBr в растворе равно

$$v(NaBr) = c \cdot V = 0.002 \cdot 0.8 = 8.10^{-4} \text{ моль}.$$

Обозначим за x количество вещества ионов Ag^+ в растворе после установления равновесия. Тогда равновесные концентрации ионов Ag⁺ и бромид-ионов составляют, соответственно

$$c(Ag^+) = x / 0.4$$
 моль/л,
 $c(Br^-) = \frac{x + 8 \cdot 10^{-4}}{0.4}$ моль/л.

Произведение растворимости бромида серебра равно

$$5.3 \cdot 10^{-13} = \frac{x}{0.4} \cdot \frac{x + 8 \cdot 10^{-4}}{0.4} = \frac{x^2 + 8 \cdot 10^{-4} x}{0.16}.$$

0.4 0.4 0.10 Решение уравнения дает $x = 1.06 \cdot 10^{-10}$ моль. Концентрация ионов серебра в растворе:

$$c(Ag^+) = \frac{1.06 \cdot 10^{-10}}{0.4} = 2.65 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $2.65 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

4.4. К 400 мл насыщенного при 25°C раствора MgCO₃, находящегося в равновесии со своим осадком, прилили 95 мл 2%-ного раствора карбоната калия с плотностью 1.02 г/мл. Рассчитайте концентрацию ионов ${\rm Mg}^{2+}$ в растворе над осадком, если при данной температуре произведение растворимости $MgCO_3$ равно $2.1 \cdot 10^{-5}$. (8 баллов)

Решение. Найдем количество вещества карбоната калия:

$$\nu(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{95 \cdot 1.02 \cdot 0.02}{138} = 0.014 \text{ моль.}$$

 $\nu({\rm K_2CO_3}) = \frac{95 \cdot 1.02 \cdot 0.02}{138} = 0.014 \ {\rm моль}.$ В растворе при равновесии находится x моль ${\rm Mg}^{2^+}$ и (x+0.014) моль карбонат-ионов. Объем раствора равен

$$V = 0.4 + 0.095 = 0.495 \text{ л.}$$

Произведение растворимости карбоната магния равно

$$2.1 \cdot 10^{-5} = \frac{x}{0.495} \cdot \frac{x + 0.014}{0.495} \, .$$

Решение уравнения дает $x = 3.584 \cdot 10^{-4}$ моль. Концентрация ионов магния в растворе: $c(\mathrm{Mg}^{2^+}) = x \ / \ V = 3.584 \cdot 10^{-4} \ / \ 0.495 = 7.24 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Ответ: $7.24 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ЗАДАНИЕ 5

5.1. Вычислите относительную атомную массу изотопа ⁸⁶Kr. При расчете используйте следующие данные: массы нейтрона, протона и электрона равны 1.00866, 1.00728 и 0.0005486 а.е.м. соответственно; 1 а.е.м. = $1.66057 \cdot 10^{-24}$ г; энергия образования ядер ⁸⁶Kr из нуклонов составляет 7.237928·10¹³ Дж/моль.

Решение. Масса изотопа равняется сумме масс всех протонов, нейтронов и электронов за вычетом дефекта массы. В атоме изотопа ⁸⁶Kr 36 протонов, 50 нейтронов и 36 электронов.

$$A_r(^{86}Kr) = 36 \cdot 1.00728 + 50 \cdot 1.00866 + 36 \cdot 0.0005486 - \Delta m$$

Рассчитаем дефект массы. По уравнению Эйнштейна

$$\Delta E = m \cdot c^2$$

где c — скорость света, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, E — энергия образования одного ядра криптона.

$$E = 7.237928 \cdot 10^{13} / 6.022 \cdot 10^{23} = 1.20191426 \cdot 10^{-10}$$
 Дж;

$$\Delta m = E / c^2 = 1.33546 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 0.80422 \text{ a.e.m.}$$

 $A_r(^{86}Kr) = 85.91061 \text{ a.e.m.}$

Ответ: 85.91061 а.е.м.

5.2. Вычислите относительную атомную массу изотопа ⁵⁸ Fe. При расчете используйте следующие данные: массы нейтрона, протона и электрона равны 1.00866 и 1.00728 и 0.0005486 а.е.м. соответственно; 1 а.е.м. = $1.66057 \cdot 10^{-24}$ г; энергия образования ядер ⁵⁸ Fe из нуклонов составляет 4.926562·10¹³ Дж/моль. (8 баллов)

Решение. Масса изотопа равняется сумме масс всех протонов, нейтронов и электронов за вычетом дефекта массы. В атоме изотопа ⁵⁸Fe 26 протонов, 32 нейтрона и 26 электронов.

$$A_r(^{58}\text{Fe}) = 26 \cdot 1.00728 + 32 \cdot 1.00866 + 26 \cdot 0.000549 - \Delta m$$

Рассчитаем дефект массы. По уравнению Эйнштейна

$$E = m \cdot c^2$$

где c – скорость света, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, E – энергия образования одного ядра железа.

$$E = 4.926562 \cdot 10^{13} / 6.022 \cdot 10^{23} = 0.818094 \cdot 10^{-10}$$
Дж;

$$\Delta m = E / c^2 = 0.9089933 \cdot 10^{-27} \text{ K} \Gamma = 0.547398 \text{ a.e.m.}$$

$$A_r(^{58}\text{Fe}) = 57.9333 \text{ a.e.m.}$$

Ответ: 57.9333 а.е.м.

5.3. Вычислите относительную атомную массу изотопа ¹⁰⁴Pd. При расчете используйте следующие данные: массы нейтрона, протона и электрона равны 1.00866 и 1.00728 и 0.0005486 а.е.м. соответственно; 1 а.е.м. = $1.66057 \cdot 10^{-24}$ г; энергия образования ядер 104 Pd из нуклонов составляет $8.625415 \cdot 10^{13}$ Дж/моль. (8 баллов)

Решение. Масса изотопа равняется сумме масс всех протонов, нейтронов и электронов за вычетом дефекта массы. В атоме изотопа ¹⁰⁴Pd 46 протонов, 58 нейтронов и 46 электронов.

$$A_r(^{104}Pd) = 46 \cdot 1.00728 + 58 \cdot 1.00866 + 46 \cdot 0.000549 - \Delta m;$$

Рассчитаем дефект массы. По уравнению Эйнштейна

$$E = m \cdot c^2$$

где c – скорость света, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, E – энергия образования одного ядра палладия.

$$E = 8.625415 \cdot 10^{13} / 6.022 \cdot 10^{23} = 1.4323174 \cdot 10^{-10}$$
 Дж;

$$\Delta m = E / c^2 = 1.5914638 \cdot 10^{-27} \text{ (KG)} = 0.958384 \text{ a.e.m.}$$

$$A_r(^{104}Pd) = 103.9041$$
 a.e.m.

Ответ: 103.9041 а.е.м.

5.4. Вычислите относительную атомную массу изотопа ¹¹²Sn. При расчете используйте следующие данные: массы нейтрона, протона и электрона равны 1.00866 и 1.00728 и 0.0005486 а.е.м. соответственно; 1 а.е.м. = $1.66057 \cdot 10^{-24}$ г; энергия образования ядер ¹¹²Sn из нуклонов составляет $9.21237 \cdot 10^{13}$ Дж/моль. (8 баллов)

Решение. Масса изотопа равняется сумме масс всех протонов, нейтронов и электронов за вычетом дефекта массы. В атоме изотопа ¹¹²Sn 50 протонов, 62 нейтрона и 50 электронов.

$$A_r(^{112}Sn) = 50 \cdot 1.00728 + 62 \cdot 1.00866 + 50 \cdot 0.000549 - \Delta m;$$

Рассчитаем дефект массы. По уравнению Эйнштейна

$$E = m \cdot c^2$$

где c – скорость света, $c=3\cdot10^8$ м/с, E – энергия образования одного ядра олова. $E=9.21237\cdot10^{13} / 6.022\cdot10^{23}=1.529786\cdot10^{-10}$ Дж;

$$E = 9.21237 \cdot 10^{13} / 6.022 \cdot 10^{23} = 1.529786 \cdot 10^{-10}$$
Дж

$$\Delta m = E/c^2 = 1.699762 \cdot 10^{-27} \text{ (kr)} = 1.0236015 \text{ a.e.m.}$$

$$A_r(^{112}Sn) = 111.9048 \text{ a.e.m.}$$

Ответ: 111.9048 а.е.м.

ЗАДАНИЕ 6

6.1. При н.у. шарик радиусом 15 см, наполненный смесью двух газов, завис в воздухе на некоторой высоте. Оболочка шарика выполнена из нерастяжимого материала, 1 м² которого весит $1.65 \cdot 10^{-2}$ кг. Парциальное давление одного из газов в смеси составляет 20265 Па, этот газ в 6.5 раз легче второго. Плотность воздуха на высоте зависания шарика равна 1.2946 кг/м³. Определите неизвестные газы. (12 баллов)

Решение. Поскольку шарик завис в воздухе, сила Архимеда и сила тяжести, действующие на него, стали равны друг другу. То есть

$$m(\text{воздуха})\cdot g = (m(\text{смеси}) + m(\text{оболочки}))\cdot g.$$

Для расчета масс газов требуется объем шара, а для расчета массы оболочки шарика необходима площадь поверхности шара:

$$V(\text{mapa}) = \frac{4\pi r^3}{3}$$
; $S(\text{mapa}) = 4\pi r^2$.

$$m$$
(оболочки) = $m \cdot 4\pi r^2$,

где m – масса 1 м^2 оболочки. Подставим в основную формулу:

$$\rho$$
(воздуха)· $\frac{4\pi r^3}{3} \cdot g = (\rho(\text{смеси}) \cdot \frac{4\pi r^3}{3} + m \cdot 4\pi r^2) \cdot g$.

После упрощения получаем:

$$\rho$$
(воздуха)· $\frac{r}{3} = \rho$ (смеси)· $\frac{r}{3} + m$.

Можно выразить и рассчитать плотность газовой смеси:

$$\rho$$
(смеси) = ρ (воздуха) $-\frac{3m}{r}$ = 1.2946 $-3\cdot1.65\cdot10^{-2}$ / 0.15 = 0.9646 кг/м³.

Из уравнения Менделеева-Клапейрона выразим и рассчитаем среднюю молярную массу газовой смеси:

$$M$$
(смеси) = $\frac{\rho RT}{p} = \frac{0.9646 \cdot 8.314 \cdot 273}{101325} = 0.0216$ кг/моль = 21.6 г/моль.

Мольная доля первого газа в соответствии с законом Дальтона равна

$$x_1 = p_1 / p(\text{смеси}) = 20265 / 101325 = 0.2,$$

тогда мольная доля второго — $x_2 = 0.8$.

Средняя молярная масса газовой смеси равна

$$M(\text{смеси}) = M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2 = M_1 \cdot x_1 + 6.5M_1 \cdot x_2 = M_1 \cdot 0.2 + 6.5M_1 \cdot 0.8 = 5.4 \cdot M_1,$$

$$5.4 \cdot M_1 = 21.6$$
.

Отсюда $M_1 = 4$ г/моль, значит, этот газ – гелий.

$$M_2 = 4 \cdot 6.5 = 26$$
 г/моль,

что отвечает ацетилену.

Ответ: Не и С₂Н₂.

6.2. При н.у. шарик радиусом 15 см, наполненный смесью двух газов, завис в воздухе на некоторой высоте. Оболочка шарика выполнена из нерастяжимого материала, 1 м^2 которого весит $8.49 \cdot 10^{-3}$ кг. Один из газов в полтора раза легче другого, является простым веществом и содержится в газовой смеси в количестве 0.303 моль. Плотность воздуха на высоте зависания шарика равна 1.2946 кг/м^3 . Определите неизвестные газы. (12 баллов)

Решение. Поскольку шарик завис в воздухе, сила Архимеда и сила тяжести, действующие на него, стали равны друг другу. То есть

$$m$$
(воздуха) $\cdot g = (m(\text{смеси}) + m(\text{оболочки}))\cdot g$.

Для расчета масс газов требуется объем шара, а для расчета массы оболочки шарика необходима площадь поверхности шара:

$$V(\text{mapa}) = \frac{4\pi r^3}{3}$$
; $S(\text{mapa}) = 4\pi r^2$.

$$m$$
(оболочки) = $m \cdot 4\pi r^2$,

где m — масса 1 м^2 оболочки. Подставим в основную формулу:

$$\rho$$
(воздуха)· $\frac{4\pi r^3}{3}$ · $g = (\rho(\text{смеси}) \cdot \frac{4\pi r^3}{3} + m \cdot 4\pi r^2)$ · g .

После упрощения получаем:

$$\rho$$
(воздуха) $\cdot \frac{r}{3} = \rho$ (смеси) $\cdot \frac{r}{3} + m$.

Можно выразить и рассчитать плотность газовой смеси:

$$\rho$$
(смеси) = ρ (воздуха) - $\frac{3m}{r}$ = 1.2946 - 3·8.49·10⁻³ / 0.15 = 1.1248 кг/м³.

Из уравнения Менделеева-Клапейрона выразим и рассчитаем среднюю молярную массу газовой смеси:

$$M$$
(смеси) = $\frac{\rho RT}{\rho} = \frac{1.1248 \cdot 8.314 \cdot 273}{101325} = 0.0252$ кг/моль = 25.2 г/моль.

Найдем количество вещества смеси:

$$V(\text{шара}) = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{4 \cdot 3.14 \cdot 0.15^3}{3} = 0.01413 \text{ м}^3 = 14.13 \text{ л},$$

$$v$$
(смеси) = $V / V_m = 14.13 / 22.4 = 0.6308$ моль.

Мольная доля первого газа равна

$$x_1 = 0.303 / 0.6308 = 0.48,$$

тогда мольная доля второго — $x_2 = 0.52$.

Средняя молярная масса газовой смеси равна

$$M$$
(смеси) = $M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2 = M_1 \cdot x_1 + 6.5M_1 \cdot x_2 = M_1 \cdot 0.48 + 1.5M_1 \cdot 0.52 = 1.26 \cdot M_1$, $1.26 \cdot M_1 = 25.2$.

Отсюда $M_1 = 20$ г/моль, значит, этот газ — неон (простое вещество; HF не подходит, тем более, что при н.у. фтороводород — жидкость).

$$M_2 = 20 \cdot 1.5 = 30$$
 г/моль,

что отвечает этану.

Ответ: Ne и C_2H_6 .

6.3. При н.у. шарик радиусом 12 см, наполненный смесью двух газов, завис в воздухе на некоторой высоте. Оболочка шарика выполнена из нерастяжимого материала, 1 м^2 которого весит $1.25 \cdot 10^{-2}$ кг. Парциальное давление одного из газов составляет 25331 Па, этот газ в 1.4 раза тяжелее другого. Оба газа – простые вещества. Плотность воздуха на высоте зависания шарика равна 1.2946 кг/м³. Определите неизвестные газы. (12 баллов)

Решение. Поскольку шарик завис в воздухе, сила Архимеда и сила тяжести, действующие на него, стали равны друг другу. То есть

$$m$$
(воздуха) $\cdot g = (m(\text{смеси}) + m(\text{оболочки}))\cdot g$.

Для расчета масс газов требуется объем шара, а для расчета массы оболочки шарика необходима площадь поверхности шара:

$$V(\text{mapa}) = \frac{4\pi r^3}{3}$$
; $S(\text{mapa}) = 4\pi r^2$.

$$m$$
(оболочки) = $m \cdot 4\pi r^2$,

где m — масса 1 м^2 оболочки. Подставим в основную формулу:

$$\rho(\text{воздуха}) \cdot \frac{4\pi r^3}{3} \cdot g = (\rho(\text{смеси}) \cdot \frac{4\pi r^3}{3} + m \cdot 4\pi r^2) \cdot g.$$

После упрощения получаем:

$$\rho$$
(воздуха)· $\frac{r}{3} = \rho$ (смеси)· $\frac{r}{3} + m$.

Можно выразить и рассчитать плотность газовой смеси:

$$\rho$$
(смеси) = ρ (воздуха) - $\frac{3m}{r}$ = 1.2946 - 3 · 1.25·10⁻² / 0.12 = 0.9821 кг/м³.

Из уравнения Менделеева-Клапейрона выразим и рассчитаем среднюю молярную массу газовой смеси:

$$M$$
(смеси) = $\frac{\rho RT}{p} = \frac{0.9821 \cdot 8.314 \cdot 273}{101325} = 0.0220$ кг/моль = 22.0 г/моль.

Мольная доля первого газа в соответствии с законом Дальтона равна

$$x_1 = p_1 / p(\text{смеси}) = 25331 / 101325 = 0.25,$$

тогда мольная доля второго — $x_2 = 0.75$.

Средняя молярная масса газовой смеси равна

$$M$$
(смеси) = $M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2 = 1.4M_2 \cdot 0.25 + M_2 \cdot 0.75 = 1.10 \cdot M_2$, $1.1 \cdot M_2 = 22.0$.

Отсюда $M_2 = 20$ г/моль, значит, этот газ — неон (простое вещество; HF не подходит, тем более, что при н.у. фтороводород — жидкость).

$$M_1 = 20 \cdot 1.4 = 28$$
 г/моль,

что отвечает азоту (простое вещество, С₂Н₄ не подходит).

Ответ: Не и №.

6.4. При н.у. шарик радиусом 18 см, наполненный смесью двух газов, завис в воздухе на некоторой высоте. Оболочка шарика выполнена из нерастяжимого материала, 1 м^2 которого весит $9.1 \cdot 10^{-3}$ кг. Один из газов в 7 раза тяжелее другого и содержится в газовой смеси в количестве 0.981 моль. Только один из газов является простым веществом. Плотность воздуха на высоте зависания шарика равна 1.2946 кг/м^3 . Определите неизвестные газы.

(12 баллов)

Решение. Поскольку шарик завис в воздухе, сила Архимеда и сила тяжести, действующие на него, стали равны друг другу. То есть

$$m(\text{воздуха})\cdot g = (m(\text{смеси}) + m(\text{оболочки}))\cdot g.$$

Для расчета масс газов требуется объем шара, а для расчета массы оболочки шарика необходима площадь поверхности шара:

$$V(\text{mapa}) = \frac{4\pi r^3}{3}$$
; $S(\text{mapa}) = 4\pi r^2$.

$$m$$
(оболочки) = $m \cdot 4\pi r^2$,

где m — масса 1 м^2 оболочки. Подставим в основную формулу:

$$\rho$$
(воздуха)· $\frac{4\pi r^3}{3}$ · $g = (\rho(\text{смеси}) \cdot \frac{4\pi r^3}{3} + m \cdot 4\pi r^2)$ · g .

После упрощения получаем:

$$\rho$$
(воздуха)· $\frac{r}{3} = \rho$ (смеси)· $\frac{r}{3} + m$.

Можно выразить и рассчитать плотность газовой смеси:

$$\rho$$
(смеси) = ρ (воздуха) - $\frac{3m}{r}$ = 1.2946 - 3·9.1·10⁻³ / 0.18 = 1.1429 кг/м³.

Из уравнения Менделеева-Клапейрона выразим и рассчитаем среднюю молярную массу газовой смеси:

$$M$$
(смеси) = $\frac{\rho RT}{p} = \frac{1.1428 \cdot 8.314 \cdot 273}{101325} = 0.0256$ кг/моль = 25.6 г/моль.

Найдем количество вещества смеси:

$$V$$
(шара) = $\frac{4\pi r^3}{3}$ = $\frac{4 \cdot 3.14 \cdot 0.18^3}{3}$ = 0.02442 м³ = 24.42 л, v (смеси) = V / V_m = 24.42 / 22.4 = 1.090 моль.

Мольная доля первого газа равна

$$x_1 = 0.981 / 1.09 = 0.9$$
,

тогда мольная доля второго — $x_2 = 0.1$.

Средняя молярная масса газовой смеси равна

$$M$$
(смеси) = $M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2 = 7M_2 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2 = 7M_2 \cdot 0.9 + M_2 \cdot 0.1 = 6.4 \cdot M_2$, 5.2· M_2 = 25.6.

Отсюда $M_2 = 4$ г/моль, значит, этот газ – гелий.

$$M_1 = 4 \cdot 7 = 28$$
 г/моль,

что отвечает азоту или этилену. Но, по условию, только один газ – простое вещество, поэтому второй газ – этилен.

Ответ: Не и С₂Н₄.

ЗАДАНИЕ 7

7.1. Простое вещество A подвергли высокотемпературному хлорированию, масса образовавшегося желтого вещества B оказалась больше массы исходного вещества A в 2.203 раза. При обработке водного раствора вещества B, имеющего зеленый цвет, раствором аммиака образовалось вещество C, придавшее раствору сине-фиолетовую окраску. Пропускание в раствор вещества C сероводорода привело к образованию черного осадка D. При добавлении к раствору вещества C иодида калия выпал светло-фиолетовый осадок E. Какое вещество образуется, если нагреть раствор вещества C с гипофосфитом натрия? Установите состав зашифрованных веществ, напишите уравнения всех упомянутых реакций.

(12 баллов)

Peшение. Можно предположить, что простое вещество A — переходный металл (его соединения имеют разнообразную окраску, он образует комплексное соединение с аммиаком). Цвета безводного хлорида, водного раствора хлорида, а также аммиачного комплекса этого металла указывают на никель (простое вещество A).

$$Ni + Cl_2 \xrightarrow{t^{\circ}} NiCl_2.$$

Проверим отношение масс:

$$M(NiCl_2) / M(Ni) = 130 / 59 = 2.203,$$

что соответствует условию задачи.

Цвет безводного хлорида никеля (вещества \mathbf{B}) — желтый, а водный раствор хлорида никеля имеет зеленую окраску. При добавлении к этому раствору аммиака образуется синефиолетовый аммиачный комплекс никеля(II) (вещество \mathbf{C}):

$$NiCl_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$$
.

При пропускании в раствор хлорида гексамминникеля(II) сероводорода выпадает черный осадок сульфида никеля(II) (вещество \mathbf{D}):

$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 3H_2S \rightarrow NiS \downarrow + 2NH_4Cl + 2(NH_4)_2S.$$

При добавлении к раствору хлорида гексамминникеля(II) иодида калия выпадает светло-фиолетовый осадок малорастворимого иодида, образованного этим комплексным катионом (вещество \mathbf{E}):

$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 2KI \rightarrow [Ni(NH_3)_6]I_2\downarrow + 2KCl.$$

При нагревании раствора хлорида никеля с гипофосфитом натрия происходит восстановление никеля(Π) до металлического никеля (вещества \mathbf{A}):

$$NiCl_2 + NaH_2PO_2 + H_2O \xrightarrow{t^o} Ni \downarrow + H_3PO_3 + NaCl + HCl$$

или

$$2NiCl_2 + NaH_2PO_2 + 2H_2O \xrightarrow{t^o} 2Ni\downarrow + H_3PO_4 + NaCl + 3HCl.$$

Ответ: A - Ni, $B - NiCl_2$, $C - [Ni(NH_3)_6]Cl_2$, D - NiS, $E - [Ni(NH_3)_6]I_2$, образуется металлический никель.

7.2. Простое вещество **A** подвергли высокотемпературному хлорированию, масса образовавшегося голубого вещества **B** оказалась больше массы исходного вещества **A** в 2.203 раза. Пропускание газообразного аммиака над полученным веществом **B** при нагревании привело к образованию светло-красного вещества **C**. При обработке водного раствора вещества **B**, имеющего светло-розовый цвет, разбавленным раствором гидроксида калия выпал розовый осадок **D**, растворяющийся в избытке концентрированной соляной кислоты с образованием синего раствора вещества **E**. Какое вещество образуется, если обработать полученный осадок **D** концентрированным раствором гидроксида калия, и какова его окраска? Установите состав зашифрованных веществ и напишите уравнения всех упомянутых реакций. (12 баллов)

Pешение. Можно предположить, что простое вещество A — переходный металл (его соединения имеют разнообразную окраску, он образует комплексное соединение с аммиаком). Цвета безводного хлорида, водного раствора хлорида, а также аммиачного комплекса этого металла указывают на кобальт (простое вещество A).

Co + Cl₂
$$\xrightarrow{t^{o}}$$
 CoCl₂.
 $M_{CoCl2}/M_{Co} = 130 / 59 = 2.203$.

Это соответствует условию задачи.

Цвет безводного хлорида кобальта (вещества ${\bf B}$) — голубой. При пропускании над этим веществом газообразного аммиака образуется светло-красный аммиачный комплекс кобальта(II) (соединение ${\bf C}$):

$$CoCl_2 + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_2$$
.

Водный раствор хлорида кобальта имеет светло-розовую окраску. При добавлении к нему раствора гидроксида калия выпадает розовый гидроксид кобальта(Π) (вещество \mathbf{D}):

$$CoCl_2 + 2KOH \rightarrow Co(OH)_2 \downarrow + 2KCl.$$

Растворение гидроксида кобальта(II) в концентрированной соляной кислоте приводит к образованию комплексного аниона синего цвета — тетрахлорокобальтата(II) ($H_2[CoCl_4]$ — вещество E):

$$Co(OH)_2 + 2HCl \rightarrow H_2[CoCl_4].$$

Растворение гидроксида кобальта(II) в концентрированном растворе гидроксида калия приводит к образованию тетрагидроксокобальтата(II) калия, раствор которого также имеет синий цвет:

$$Co(OH)_2 + 2KOH \rightarrow K_2[Co(OH)_4].$$

Ответ: **A** – Co, **B** – CoCl₂, **C** – [Co(NH₃)₆]Cl₂, **D** – Co(OH)₂, **E** – H₂[CoCl₄], образуется K_2 [Co(OH)₄] синего цвета.

7.3. Простое вещество **A** подвергли высокотемпературному хлорированию, масса образовавшегося темно-коричневого вещества **B** оказалась больше массы исходного вещества **A** в 2.11 раза. Водный раствор вещества **B**, имеющий зеленовато-синий цвет, обработали раствором аммиака. При этом образовалось вещество **C**, придавшее раствору ярко-синюю окраску. При пропускании в раствор вещества **C** сероводорода выпал черный осадок **D**, растворимый в горячей концентрированной азотной кислоте с образованием голубого раствора соединения **E**. Кристаллы какого вещества образуются, если в раствор вещества **B** добавить сульфат аммония, а затем охладить смесь? Какого они цвета? Установите состав зашифрованных веществ и напишите уравнения всех упомянутых реакций. (12 баллов)

Peшение. Можно предположить, что простое вещество A — переходный металл (его соединения имеют разнообразную окраску, он образует комплексное соединение с аммиаком). Цвета безводного хлорида, водного раствора хлорида, а также аммиачного комплекса этого металла указывают на медь (простое вещество A).

$$Cu + Cl_2 \xrightarrow{t^{\circ}} CuCl_2.$$

 $M(CuCl_2) / M(Cu) = 135 / 64 = 2.11,$

что соответствует условию задачи. Цвет безводного хлорида меди (вещества ${\bf B}$) — темнокоричневый, а водный раствор хлорида меди имеет зеленовато-синюю окраску. При добавлении к этому раствору аммиака образуется ярко-синий аммиачный комплекс меди(II) (соединение ${\bf C}$):

$$CuCl_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]Cl_2$$
.

При пропускании в раствор хлорида тетрамминмеди(II) сероводорода выпадает черный осадок сульфида меди(II) (вещество \mathbf{D}):

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2S \rightarrow CuS \downarrow + 2NH_4Cl + (NH_4)_2S.$$

Сульфид меди(II) растворяется в горячей концентрированной азотной кислоте ($Cu(NO_3)_2$ – вещество **E**):

$$CuS + 10HNO_3 \xrightarrow{t^{\circ}} Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 8NO_2 \uparrow + 4H_2O,$$

или можно записать $CuS + 8HNO_3 \xrightarrow{t^{\circ}} CuSO_4 + 8NO_2 \uparrow + 4H_2O$, тогда вещество **E** – сульфат меди $CuSO_4$.

При охлаждении раствора хлорида меди(II), содержащего сульфат аммония, происходит образование голубых кристаллов двойной соли меди и аммония (аналога соли Мора):

$$CuCl_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow (NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \downarrow + 2NH_4Cl.$$

Ответ: **A** − Cu, **B** − CuCl₂, **C** − [Cu(NH₃)₄]Cl₂, **D** − CuS, **E** − Cu(NO₃)₂, образуются кристаллы $(NH_4)_2$ Cu(SO₄)₂· $6H_2$ O голубого цвета.

7.4. Простое вещество **A** подвергли высокотемпературному хлорированию, масса образовавшегося бесцветного вещества **B** оказалась больше массы исходного вещества **A** в 1.63 раза. Бесцветный водный раствор вещества **B** обработали раствором щелочи. При этом образовался белый осадок **C**, хорошо растворимый в аммиаке с образованием вещества **D**. При пропускании в полученный аммиачный раствор сероводорода выпал желтый осадок **E**.

Какое вещество образуется при прокаливании белого осадка **С**? Какого оно цвета? Установите состав зашифрованных веществ и напишите уравнения всех упомянутых реакций. (12 баллов)

Решение. Можно предположить, что простое вещество \mathbf{A} – переходный металл кадмий. На это указывает характерный цвет сульфида, а также то, что его гидроксид легко растворяется в аммиаке с образованием аммиачного комплекса. Большая часть соединений кадмия не окрашена, он проявляет только одну устойчивую степень окисления +2, что связано с особенностями его электронного строения $(3d^{10})$.

$$Cd + Cl_2 \xrightarrow{t^{\circ}} CdCl_2$$
.
 $M_{CdCl2}/M_{Cd} = 183/112 \approx 1,63$.

Это соответствует условию задачи.

Безводный хлорид кадмия (вещество \mathbf{B}) бесцветен, водный раствор хлорида кадмия также не имеет окраски. При добавлении к раствору хлорида кадмия щелочи образуется белый осадок гидроксида кадмия (вещество \mathbf{C}):

$$CdCl_2 + 2KOH \rightarrow Cd(OH)_2 \downarrow + 2KCl.$$

Гидроксид кадмия легко растворяется в аммиаке, образуя бесцветный аммиачный комплекс $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$ (вещество **D**):

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4](OH)_2$$
.

При пропускании в полученный аммиачный раствор сероводорода выпадает яркожелтый осадок сульфида кадмия (вещество ${\bf E}$):

$$[Cd(NH_3)_4](OH)_2 + 2H_2S \rightarrow CdS \downarrow + 2NH_3 + (NH_4)_2S + 2H_2O.$$

При прокаливании гидроксида кадмия образуется оксид, имеющий коричневый цвет:

$$Cd(OH)_2 \xrightarrow{t^o} CdO + H_2O.$$

Omsem: $\mathbf{A}-\mathrm{Cd}$, $\mathbf{B}-\mathrm{CdCl}_2$, $\mathbf{C}-\mathrm{Cd}(\mathrm{OH})_2$, $\mathbf{D}-[\mathrm{Cd}(\mathrm{NH}_3)_4](\mathrm{OH})_2$, $\mathbf{E}-\mathrm{CdS}$; образуется CdO коричневого цвета.

ЗАДАНИЕ 8

8.1. Запишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений, укажите условия их протекания. Расшифруйте неизвестные вещества.

$$C_2H_2 \xrightarrow{\bullet} A \xrightarrow{\bullet} C_7H_8 \xrightarrow{\bullet} B \xrightarrow{KOH(BOJH, pa36)} C_7H_6O \xrightarrow{KOH(BOJH, KOHII)} C + D$$

После обработки C_7H_6O избытком концентрированного раствора щёлочи (реакция 5) была выделена эквимолярная смесь соединений C и D; водный раствор одного из них подвергли электролизу. Напишите уравнение электролиза, укажите процессы, протекающие на катоде и аноде. (12 баллов)

Решение.

1.
$$3C_2H_2$$

Cart

 $600 \, ^{\circ}C$

2. CH₃
 $+ \text{ CH}_3\text{Cl}$

CH₃
 $+ \text{ HCl}$

CHBr₂
 $+ \text{ 2HBr}$

4. CHBr₂

$$+ 2KOH$$

$$+ 2KBr + H2O$$

$$+ CHO$$

$$+ COOK$$

$$+ KOH$$

$$+ COOK$$

$$+ CH2OH$$

(реакция Канниццаро),

$$6.2$$
 + $2H_2O$ электролиз + $2KOH + 2CO_2 + H_2$

Процессы на электродах:

Ha катоде: $2H^+ + 2e$ → H_2

На аноде: $2C_6H_5$ –COO⁻ – 2e → C_6H_5 – C_6H_5 + $2CO_2$ ↑.

8.2. Запишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений, укажите условия их протекания. Расшифруйте неизвестные вещества.

$$Al_4C_3 \xrightarrow{1} A \xrightarrow{2} C_2H_2 \xrightarrow{3} B \xrightarrow{CH_3COCl} C_8H_8O \xrightarrow{Br_2, KOH} C + D$$

После обработки C_8H_8O избытком брома в присутствии щёлочи (реакция 5) была выделена эквимолярная смесь соединений C и D; водный раствор одного из них подвергли электролизу. Напишите уравнение электролиза, укажите процессы, протекающие на катоде и аноде. (12 баллов)

Решение. 1) $Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4↑ + 4Al(OH)_3↓$

2)
$$2CH_4 \xrightarrow{1500^{\circ}C} C_2H_2 + 3H_2$$

3.
$$3C_2H_2 \xrightarrow{C_{akT}}$$

4.
$$\bigcirc$$
 + CH₃COCl $\stackrel{\mathbf{AlCl_3}}{\longrightarrow}$ + HCl

5.
$$O$$
 CCH_3
 CCH_3
 COK
 COK

(галоформная реакция),

6.2 СООК +
$$2H_2O$$
 электролиз + $2KOH + 2CO_2 + H_2$

Процессы на электродах:

На катоде: $2H^{+} + 2e$ → H_{2}

Ha аноде: $2C_6H_5$ –COO⁻ – 2e → C_6H_5 – C_6H_5 + $2CO_2$ ↑.

8.3. Запишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений, укажите условия их протекания. Расшифруйте неизвестные вещества.

$$C_7H_8 \xrightarrow{1} A \xrightarrow{2} C_7H_8O \xrightarrow{3} B \xrightarrow{Br_2} C_7H_5BrO \xrightarrow{KOH(BOZH, KOHII)} C + D$$

После обработки C_7H_5 ВгО избытком концентрированного раствора щёлочи (реакция 5) была выделена эквимолярная смесь соединений C и D; водный раствор одного из них подвергли электролизу. Напишите уравнение электролиза, укажите процессы, протекающие на катоде и аноде. (12 баллов)

Решение.

1.
$$CH_3$$
 hv CH_2Br $+ Br_2$ CH_2Br $+ CH_2OH$

2.
$$CH_2Br$$
 $+ KOH$ H_2O $+ KBr$

3.
$$CH_2OH$$
 + CuO + Cu + H₂O

4.
$$\begin{array}{c|c} \text{CHO} & & \text{CHO} \\ + & \text{Br}_2 & & \\ \hline & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\$$

(реакция Канниццаро),

$$6.2$$
 СООК + $2H_2O$ Электролиз + $2KOH + 2CO_2 + H_2$ Вг

Процессы на электродах:

Ha катоде: $2H^+ + 2e$ → H_2

Ha аноде: $2Br-C_6H_4-COO^--2e \rightarrow Br-C_6H_4-C_6H_4-Br+2CO_2↑$.

8.4. Запишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений, укажите условия их протекания. Расшифруйте неизвестные вещества.

$$C_6H_6 \xrightarrow{1} A \xrightarrow{2} C_8H_8Br_2 \xrightarrow{3} B \xrightarrow{Br_2} C_8H_7OBr \xrightarrow{Br_2, KOH} C + D$$

После обработки С₈Н₈О избытком брома в присутствии щёлочи (реакция 5) была выделена эквимолярная смесь соединений С и D; водный раствор одного из них подвергли электролизу. Напишите уравнение электролиза, укажите процессы, протекающие на катоде и аноде. (12 баллов)

Решение.

Pewenue.

1.
$$H + C_2H_4 \longrightarrow H^+ \longrightarrow CH_2CH_3$$

2. $CH_2CH_3 \longrightarrow H_2O \longrightarrow H_2O$

(галоформная реакция).

Процессы на электродах:

Ha катоде: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

На аноде: $2Br-C_6H_4-COO^--2e \rightarrow Br-C_6H_4-C_6H_4-Br+2CO_2↑$.

Уважаемые участники олимпиады! Нам известно, что в тексте четвертого варианта задачи 8, который был размещен на сайте для решения, имелась опечатка: условия реакции 4 и ее продукт были указаны неверно. Мы приводим решение правильной цепочки. Пожалуйста, не волнуйтесь — эту задачу мы проверим с особым вниманием и постараемся сделать так, чтобы потери участников из-за нее были минимальны. Приносим вам свои извинения!

ЗАДАНИЕ 9

9.1. Образец массой 136 г, содержащий черный сульфидный минерал MeCuS с примесью кварцевого песка, обработали горячей концентрированной азотной кислотой. К раствору, образовавшемуся после обработки кислотой, добавили избыток раствора хлорида натрия. При этом образовалось 71.75 г белого осадка, содержащего 75.26% металла Ме по массе. Белый осадок прокалили с карбонатом натрия при 900°С, образовавшийся твердый остаток промыли водой. Определите состав и массу вещества, оставшегося после промывания твердого остатка водой. Установите состав минерала и его содержание во взятом образце (в масс %). Напишите уравнения всех реакций. (16 баллов)

Решение. Кварцевый песок не реагирует с азотной кислотой. Взаимодействие минерала с кислотой можно представить следующим образом (предположим, что степень окисления металла **Me** не меняется, количество вещества минерала составляет х моль):

$$\mathbf{MeCuS} + 12HNO_3 \rightarrow \mathbf{MeNO}_3 + Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 9NO_2 \uparrow + 5H_2O.$$

Выпадение осадка после обработки раствором хлорида натрия возможно только в случае, если образуется нерастворимый в кислоте хлорид металла **Me**:

$$MeNO_3 + NaCl \rightarrow MeCl \downarrow + NaNO_3.$$

По условию, в хлориде

$$\omega(\mathbf{Me}) = M / (M + 35.5) = 0.7526.$$

Значит, молярная масса металла $M=108\ {\rm г/моль},$ искомый металл — серебро, белый осадок — хлорид серебра, его количество составляет

$$x = v(AgCl) = 71.75 / 143.5 = 0.5$$
 моль.

Прокаливание хлорида серебра с карбонатом натрия:

$$4AgCl + 2Na2CO3 \xrightarrow{t^{\circ}} 4NaCl + 4Ag + 2CO2 \uparrow + O2 \uparrow.$$

При промывании водой твердого остатка после прокаливания хлорид натрия растворяется, остается только серебро. Масса серебра

$$m(Ag) = 0.5 \cdot 108 = 54 \text{ }\Gamma.$$

Минерал AgCuS – шромейерит, v(AgCuS) = x = 0.5 моль. Масса минерала

$$m = 0.5 \cdot 204 = 102 \text{ }\Gamma.$$

Содержание минерала в исходном образце

$$\omega = 102 / 136 = 0.75$$
 (или 75% по массе).

Ответ: Ag, 54 г, AgCuS, 75%.

9.2. Образец массой 159.5 г, содержащий черный сульфидный минерал Me_3CuS_2 с примесью кварцевого песка, обработали горячей концентрированной азотной кислотой. К раствору, образовавшемуся после обработки кислотой, добавили избыток раствора хлорида натрия. При этом образовалось 129.15 г белого осадка, содержащего 75.26% металла Me по массе. Белый осадок прокалили с оксидом бария при $400^{\circ}C$, образовавшийся твердый остаток промыли водой. Определите состав и массу вещества, оставшегося после промывания

твердого остатка водой. Установите состав минерала и его содержание во взятом образце (в масс %). Напишите уравнения всех реакций. (16 баллов)

Решение. Кварцевый песок не реагирует с азотной кислотой. Взаимодействие минерала с кислотой можно представить следующим образом (предположим, что степень окисления металла Me не меняется, количество вещества минерала составляет x моль):

$$Me_3CuS_2 + 22HNO_3 \rightarrow 3MeNO_3 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2SO_4 + 17NO_2\uparrow + 9H_2O.$$

Выпадение осадка после обработки раствором хлорида натрия возможно только в случае, если образуется нерастворимый в кислоте хлорид металла Ме:

$$MeNO_3 + NaCl \rightarrow MeCl \downarrow + NaNO_3.$$

По условию, массовая доля металла в хлориде равна

$$\omega(\mathbf{Me}) = M / (M + 35.5) = 0.7526.$$

Значит, молярная масса металла M = 108 г/моль, металл – серебро, белый осадок – хлорид серебра, его количество

$$v(AgCl) = 129.15 / 143.5 = 3x = 0.9 моль.$$

Прокаливание хлорида серебра с оксидом бария:

$$4AgCl + 2BaO \xrightarrow{t^{\circ}} 2BaCl_2 + 4Ag + O_2 \uparrow.$$

При промывании водой твердого остатка после прокаливания хлорид бария растворяется, остается только серебро. Масса серебра составляет

$$m(Ag) = 0.9 \cdot 108 = 97.2 \text{ }\Gamma.$$

Минерал Ag_3CuS_2 – ялпаит, $v(Ag_3CuS_2) = x = 0.3$ моль. Масса минерала равна

$$m = 0.3 \cdot 452 = 135.6 \text{ }\Gamma.$$

Содержание минерала в исходном образце

$$\omega = 135.6 / 159.5 = 0.85$$
 (или 85% по массе).

Ответ: Ag, 97.2 г, Ag₃CuS₂, 85%.

9.3. Образец массой 99.5 г, содержащий черный сульфидный минерал MeCuS с примесью кварцевого песка, обработали горячей концентрированной азотной кислотой. К раствору, образовавшемуся после обработки кислотой, добавили избыток раствора хлорида натрия. При этом образовался белый осадок, содержащий 75.26% металла Ме по массе. Для полного растворения осадка потребовалось 400 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 2 моль/л. Определите состав и массу белого осадка. Установите состав минерала и его содержание во взятом образце (в масс %). Напишите уравнения всех реакций.

Решение. Кварцевый песок не реагирует с азотной кислотой. Взаимодействие минерала с кислотой можно представить следующим образом (предположим, что степень окисления металла Me не меняется, количество вещества минерала составляет x моль):

$$MeCuS + 12HNO_3 \rightarrow MeNO_3 + Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 9NO_2 \uparrow + 5H_2O.$$

Выпадение осадка после обработки раствором хлорида натрия возможно только в случае, если образуется нерастворимый в кислоте хлорид металла Ме:

$$MeNO_3 + NaCl \rightarrow MeCl \downarrow + NaNO_3.$$

$$x$$
 x

По условию, массовая доля металла в хлориде равна

$$\omega(Me) = M/(M+35.5) = 0.7526.$$

Значит, молярная масса металла M = 108 г/моль, металл – серебро, белый осадок – хлорид серебра. Растворение хлорида серебра в растворе тиосульфата натрия:

$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl.$$

$$x \qquad 2x$$

Для растворения осадка потребовалось тиосульфата натрия

$$v = 2 \cdot 0.4 = 2x = 0.8$$
 моль, $v(AgCl) = x = 0.4$ моль.

Масса осадка хлорида серебра равна

$$m(AgCl) = 0.4 \cdot 108 = 43.2 \text{ r.}$$

Минерал AgCuS — шромейерит, v(AgCuS) = x = 0.4 моль. Масса минерала составляет $m = 0.4 \cdot 204 = 81.6 \text{ г.}$

Содержание его в образце

$$\omega = 81.6 / 99.5 = 0.82$$
 (или 82%).

Ответ: AgCl, 43.2 г, AgCuS, 82%.

9.4. Образец массой 50 г, содержащий черный сульфидный минерал Me_3CuS_2 с примесью кварцевого песка, обработали горячей концентрированной азотной кислотой. К раствору, образовавшемуся после обработки кислотой, добавили избыток раствора хлорида натрия. При этом образовался белый осадок, содержащий 75.26% металла Me по массе. Для полного растворения осадка потребовалось 500 мл раствора цианида калия с концентрацией 1.2 моль/л. Определите состав и массу белого осадка. Установите состав минерала и его содержание во взятом образце (в масс %). Напишите уравнения всех реакций. (16 баллов)

Pешение. Кварцевый песок не реагирует с азотной кислотой. Взаимодействие минерала с кислотой можно представить следующим образом (предположим, что степень окисления металла \mathbf{Me} не меняется, количество вещества минерала составляет x моль):

$$Me_3CuS_2 + 22HNO_3 \rightarrow 3MeNO_3 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2SO_4 + 17NO_2 \uparrow + 9H_2O.$$

Выпадение осадка после обработки раствором хлорида натрия возможно только в случае, если образуется нерастворимый в кислоте хлорид металла **Me**:

$$MeNO_3 + NaCl \rightarrow MeCl \downarrow + NaNO_3.$$
 $3x$

По условию задачи, массовая доля металла в осадке

$$\omega(\mathbf{Me}) = M / (M + 35.5) = 0.7526.$$

Значит, молярная масса металла M=108 г/моль, металл — серебро, белый осадок — хлорид серебра. Растворение хлорида серебра в растворе цианида калия:

$$AgCl + 2KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2] + KCl.$$

$$3x \qquad 6x$$

Для растворения осадка потребовалось $1.2 \cdot 0.5 = 6x = 0.6$ моль цианида калия. Значит v(AgCl) = 3x = 0.3 моль.

Масса осадка хлорида серебра

$$m(AgCl) = 0.3 \cdot 143.5 = 43.05 \text{ }\Gamma.$$

Минерал $Ag_3CuS_2 - ялпаит$, $v(Ag_3CuS_2) = x = 0.1$ моль. Масса минерала составляет $m = 0.1 \cdot 452 = 45.2$ г.

Содержание его в образце равно

$$\omega = 45.2 / 50 = 0.904$$
 (или 90.4% по массе).

Ответ: AgCl, 43.05 г, Ag₃CuS₂, 90.4%.

ЗАДАНИЕ 10

10.1. В 1924 г. компания Dow Chemical разработала процесс получения фенола, включающий реакцию хлорирования бензола и последующий гидролиз монохлорбензола, который в отсутствие катализатора протекает при 360-400°С и давлении свыше 300 атм. Рассчитайте выход продуктов монобромирования неизвестного монозамещённого циклического углеводорода в присутствии железа по каждому направлению, если известно, что массовая доля углерода в углеводороде составляет 91.30%, а при моногалогенировании и дальнейшем

нагревании до 380°C с 20%-ным раствором щёлочи при давлении 360 атм было выделено 3 изомера в молярном соотношении 1 : 5 : 4. Напишите уравнения протекающих реакций. (16 баллов)

Решение. Определим простейшую формулу неизвестного углеводорода С_хН_у:

$$x: y = \frac{91.30}{12}: \frac{8.70}{1} = 1: 1.143$$
 или $7: 8.$

Следовательно, неизвестный углеводород — толуол C_7H_8 . При каталитическом бромировании толуола образуется смесь *орто*- и *пара*-замещённых продуктов:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ \hline \\ + Br_2 & \hline \\ \end{array} + HBr \\ \hline \\ + HBr \\ \hline \\ Br \\ \end{array}$$

Обработка полученной смеси гидроксидом натрия приводит к образованию трех изомерных фенолятов:

То, что в каждой реакции образуются два продукта, объясняется протеканием процесса через стадию отщепления бромоводорода (образования дегидробензола) и последующее присоединение нуклеофила, что приводит к получению смеси двух региоизомеров в соотношении 1 : 1.

Очевидно, что при бромировании толуола продукт *орто*-замещения (2-бромтолуол) образуется в меньшем количестве, следовательно, в конечной реакционной смеси соль 2-метилфенола присутствует в наименьшем количестве, а в большем количестве — соль 3-метилфенола. Следовательно, соотношение количеств 2-бромтолуола и 4-бромтолуола составляет 1 : 4, выход реакции *орто*-замещения равен 20%, а реакции *пара*-замещения — 80%.

Ответ: орто-бромирование – 20%, пара-бромирование – 80%.

10.2. В 1924 г. компания Dow Chemical разработала процесс получения фенола, включающий реакцию хлорирования бензола и последующий гидролиз монохлорбензола, который в отсутствие катализатора протекает при 360-400°С и давлении свыше 300 атм. Рассчитайте выход продуктов монобромирования неизвестного монозамещённого углеводорода в присутствии железа по каждому направлению, если известно, что массовая доля водорода в углеводороде составляет 9.43%, а при моногалогенировании и дальнейшем нагревании до 380°С с 25%-ным раствором щёлочи при давлении 360 атм было выделено 3 изомера в молярном соотношении 0.15: 1: 0.85. Напишите уравнения протекающих реакций.

(16 баллов)

Решение. Определим простейшую формулу неизвестного углеводорода С_хН_у:

$$x: y = \frac{90.57}{12} : \frac{9.43}{1} = 1 : 1.25$$
 или 8:10.

Следовательно, неизвестный углеводород — этилбензол C_8H_{10} . При каталитическом бромировании этилбензола образуется смесь *орто*- и *пара*-замещённых продуктов:

$$CH_2CH_3$$
 $+ Br_2$
 Fe
 $+ HBr$
 CH_2CH_3
 $+ HBr$
 $+ HBr$
 $+ HBr$
 $+ HBr$
 $+ HBr$

При обработке полученной смеси гидроксидом натрия образуются три изомерных фенолята:

То, что в каждой реакции получаются два продукта, объясняется протеканием процесса через стадию отщепления бромоводорода (образования дегидробензола) и последующее присоединение нуклеофила, что приводит к образованию смеси двух региоизомеров в соотношении 1 : 1.

Очевидно, что при бромировании этилбензола продукт реакции *орто*-замещения образуется в меньшем количестве, следовательно, в конечной реакционной смеси меньше всего соли 2-этилфенола, а больше всего – соли 3-этилфенола. Следовательно, соотношение

2-бромэтилбензола и 4-бромэтилбензола равно 0.15:0.85, и выход реакции *орто*-замещения равен 15%, а реакции *пара*-замещения -85%.

Ответ: орто-бромирование – 15%, пара-бромирование – 85%.

10.3. В 1924 г. компания Dow Chemical разработала процесс получения фенола, включающий реакцию хлорирования бензола и последующий гидролиз монохлорбензола, который в отсутствие катализатора протекает при 360-400°С и давлении свыше 300 атм. Рассчитайте выход продуктов монобромирования неизвестного монозамещённого углеводорода в присутствии железа по каждому направлению, если известно, что массовая доля углерода в углеводороде составляет 90.00%, а при моногалогенировании и дальнейшем нагревании до 380°С с 20%-ным раствором щёлочи при давлении 360 атм было выделено 3 изомера в молярном соотношении 1 : 10 : 9. Напишите уравнения протекающих реакций. (16 баллов)

Решение. Определим простейшую формулу неизвестного углеводорода C_xH_y:

$$x: y = \frac{90.00}{12} : \frac{9.10}{1} = 1 : 1.333$$
 или $9: 12$.

Следовательно, неизвестный углеводород — пропилбензол или изопропилбензол (кумол) C_9H_{12} . Бромирование, например, изопропилбензола дает смесь *орто-* и *пара*-замещённых продуктов:

$$\begin{array}{c|cccc} CH(CH_3)_2 & CH(CH_3)_2 \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

При обработке полученной смеси гидроксидом натрия образуются три изомерных фенолята:

То, что в каждой реакции получаются два продукта, объясняется протеканием процесса через стадию отщепления бромоводорода (образования дегидробензола) и последующее

присоединение нуклеофила, что приводит к образованию смеси двух региоизомеров в соотношении 1:1.

Очевидно, что при бромировании изопропилбензола продукт *орто*-замещения образуется в меньшем количестве, следовательно, в конечной реакционной смеси меньше всего соли 2-изопропилфенола, а больше всего – соли 3-изопропилфенола. Следовательно, соотношение 2-бромкумола и 4-бромкумола равно 1 : 9, и выход реакции *орто*-замещения равен 10%, а реакции *пара*-замещения — 90%.

Ответ: орто-бромирование – 10%, пара-бромирование – 90%.

10.4. В 1924 г. компания Dow Chemical разработала процесс получения фенола, включающий реакцию хлорирования бензола и последующий гидролиз монохлорбензола, который в отсутствие катализатора протекает при 360-400°С и давлении свыше 300 атм. Рассчитайте выход продуктов монохлорирования неизвестного монозамещённого углеводорода в присутствии железа по каждому направлению, если известно, что массовая доля водорода в нём составляет 8.69%, а при моногалогенировании и дальнейшем нагревании до 380°С с 30%-ным раствором щёлочи при давлении 380 атм было выделено 3 изомера в молярном соотношении 3: 10: 7. Напишите уравнения протекающих реакций. (**16 баллов**)

Решение. Определим простейшую формулю неизвестного углеводорода C_xH_v:

$$x: y = \frac{91.31}{12} : \frac{8.69}{1} = 1 : 1.143$$
 или $7: 8$.

Следовательно, неизвестный углеводород — толуол C_7H_8 . Каталитическое хлорирование толуола дает смесь *орто*- и *пара*- замещённых продуктов:

$$\begin{array}{c|cccc} CH_3 & CH_3 \\ & + Cl_2 & & + HCl \\ \hline \\ CH_3 & CH_3 \\ & + Cl_2 & & + HCl \\ \hline \end{array}$$

Обработка полученной смеси гидроксидом натрия приводит к получению трех изомерных фенолятов:

То, что в каждой реакции образуются два продукта, объясняется протеканием процесса через стадию отщепления бромоводорода (образования дегидробензола) и последующее присоединение нуклеофила, что приводит к образованию смеси двух региоизомеров в соотношении 1 : 1.

Очевидно, что при хлорировании толуола продукт реакции *орто*-замещения образуется в меньшем количестве, следовательно, в конечной реакционной смеси меньше всего соли 2-метилфенола, а больше всего – соли 3-метилфенола. Следовательно, соотношение 2-хлортолуола и 4-хлортолуола равно 3 : 7 и выход реакции *орто*-замещения равен 30%, а реакции *пара*-замещения – 70%.

Ответ: орто-хлорирование – 30%, пара-хлорирование – 70%.