

**ЗАДАНИЯ И РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ  
ОЛИМПИАДЫ «ЛОМОНОСОВ» ПО ХИМИИ  
2018/2019 учебный год**

**Отборочный этап НОЯБРЬ 10-11 классы**

**Задание 1**

**1.1.** Приведите электронную конфигурацию иона  $X^-$ , в котором общее число протонов, нейтронов и электронов равно 55, при этом число нейтронов на 2 больше числа электронов. (4 балла)

*Решение.* Составим уравнения:

$$\begin{aligned} N_p + N_n + N_e &= 55, \\ N_n &= N_e + 2. \end{aligned}$$

Кроме того, для иона  $N_e = N_p + 1$ . Выразим  $N_n$  и  $N_p$  через число электронов и подставим в первое уравнение. Получим  $N_e = 18$ , тогда  $N_p = 17$ , значит, элемент  $X$  – это хлор (изотоп  $^{37}\text{Cl}$ ). Электронная конфигурация иона  $\text{Cl}^-$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

*Ответ:*  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

**1.2.** Приведите электронную конфигурацию иона  $X^{2-}$ , в котором общее число протонов, нейтронов и электронов равно 50, при этом число нейтронов на 2 меньше числа электронов. (4 балла)

*Решение.* Составим уравнения:

$$\begin{aligned} N_p + N_n + N_e &= 50, \\ N_n &= N_e - 2. \end{aligned}$$

Кроме того, для иона  $N_e = N_p + 2$ . Выразим  $N_n$  и  $N_p$  через число электронов и подставим в первое уравнение. Получим  $N_e = 18$ , тогда  $N_p = 16$ , значит, элемент  $X$  – это сера (изотоп  $^{32}\text{S}$ ). Электронная конфигурация иона  $\text{S}^{2-}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

*Ответ:*  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

**1.3.** Приведите электронную конфигурацию иона  $X^+$ , в котором общее число протонов, нейтронов и электронов равно 59, при этом число нейтронов на 4 больше числа электронов. (4 балла)

*Решение.* Составим уравнения:

$$\begin{aligned} N_p + N_n + N_e &= 59, \\ N_n &= N_e + 4. \end{aligned}$$

Кроме того, для иона  $N_e = N_p - 1$ . Выразим  $N_n$  и  $N_p$  через число электронов и подставим в первое уравнение. Получим  $N_e = 18$ , тогда  $N_p = 19$ , значит, элемент  $X$  – это калий (изотоп  $^{41}\text{K}$ ). Электронная конфигурация иона  $\text{K}^+$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

*Ответ:*  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

**1.4.** Приведите электронную конфигурацию иона  $X^{2+}$ , в котором общее число протонов, нейтронов и электронов равно 62, при этом число нейтронов на 6 больше числа электронов. (4 балла)

*Решение.* Составим уравнения:

$$\begin{aligned} N_p + N_n + N_e &= 62, \\ N_n &= N_e + 6. \end{aligned}$$

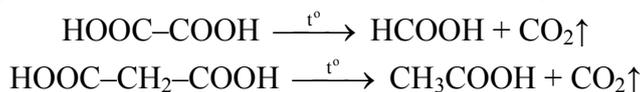
Кроме того, для иона  $N_e = N_p - 2$ . Выразим  $N_n$  и  $N_p$  через число электронов и подставим в первое уравнение. Получим  $N_e = 18$ , тогда  $N_p = 20$ , значит, элемент  $X$  – это кальций (изотоп  $^{44}\text{Ca}$ ). Электронная конфигурация иона  $\text{Ca}^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

*Ответ:*  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

## Задание 2

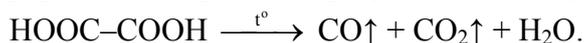
**2.1.** Нагревание смеси двух карбоновых кислот, являющихся ближайшими гомологами, привело к выделению углекислого газа и образованию смеси двух новых карбоновых кислот, также являющихся ближайшими гомологами. Установите формулы исходных кислот и напишите уравнения протекающих реакций. (6 баллов)

*Решение.* Первые члены ряда дикарбоновых кислот – щавелевая и малоновая – легко подвергаются декарбонизации при нагревании до 130-150°C, при этом из щавелевой кислоты образуется муравьиная кислота, а из малоновой – уксусная:

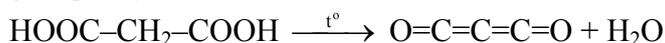


**2.2.** При нагревании с фосфорным ангидридом смеси двух карбоновых кислот, являющихся ближайшими гомологами, в результате дегидратации образовалась смесь трех соединений углерода с кислородом. Установите формулы исходных кислот и напишите уравнения протекающих реакций. (6 баллов)

*Решение.* Фосфорный ангидрид является дегидратирующим агентом. При нагревании щавелевой кислоты с фосфорным ангидридом образуется смесь двух оксидов углерода:

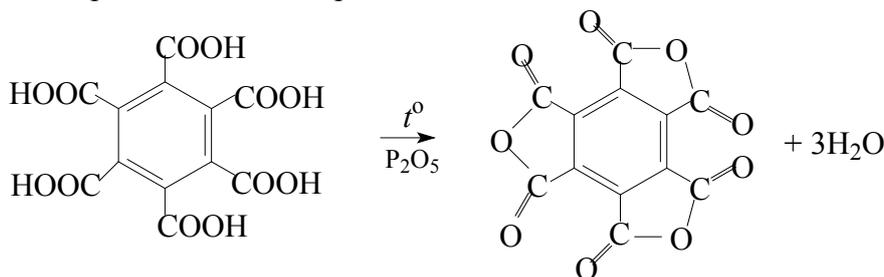


Ближайший гомолог щавелевой кислоты – малоновая кислота. При нагревании этой кислоты с  $\text{P}_2\text{O}_5$  происходит дегидратация и образуется соединение  $\text{C}_3\text{O}_2$  – диоксид триуглерода (недокись углерода):



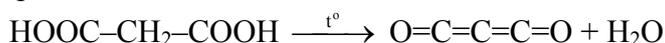
**2.3.** При нагревании с фосфорным ангидридом смеси двух карбоновых кислот в результате дегидратации образовалась смесь двух соединений углерода с кислородом, в которых соотношение атомов элементов равно 4:3 и 3:2. Установите формулы исходных кислот и напишите уравнения протекающих реакций. (6 баллов)

*Решение.* Меллитовая кислота  $\text{C}_6(\text{COOH})_6$  при нагревании с фосфорным ангидридом дегидратируется с образованием ангидрида меллитовой кислоты  $\text{C}_{12}\text{O}_9$ :



Соотношение атомов С и О в ангидриде – 4:3.

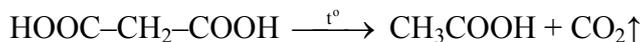
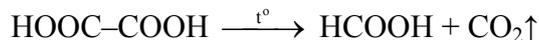
Малоновая кислота при нагревании с  $\text{P}_2\text{O}_5$  отщепляет воду и образуется соединение  $\text{C}_3\text{O}_2$  – диоксид триуглерода:



Соотношение атомов С и О соответствует условию (3:2).

**2.4.** Нагревание двухосновной карбоновой кислоты привело к выделению газа, при пропускании которого в воду образуется двухосновная кислота. Установите строение исходной кислоты и напишите уравнение протекающей реакции. Предложите два варианта решения. (6 баллов)

*Решение.* Первые члены гомологического ряда дикарбоновых кислот – щавелевая и малоновая – при нагревании до 130-150°C легко подвергаются декарбонизации, при этом выделяется углекислый газ:



При растворении углекислого газа в воде образуется двухосновная угольная кислота:



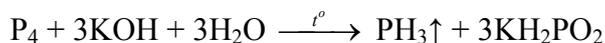
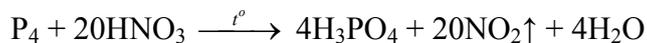
### Задание 3

**3.1.** Нерастворимое в воде вещество **X** белого цвета вступает в реакцию с горячей концентрированной азотной кислотой, при этом наблюдается выделение газа **A**. При взаимодействии вещества **X** с горячей концентрированной щелочью выделяется газ **B**. Относительная плотность газа **A** по газу **B** составляет 1.353. Предложите формулу вещества **X**. Напишите уравнения реакций. (10 баллов)

*Решение.* Горячая концентрированная азотная кислота – сильный окислитель. Окисляя вещество **X**, она восстанавливается до оксида азота(IV). Газ **A** – NO<sub>2</sub>, его плотность

$$D_{\text{B}}(\text{NO}_2) = 46 / M(\text{B}) = 1.353,$$

отсюда  $M(\text{B}) = 46 / 1.353 = 34$  г/моль. Можно предположить, что газ **B** – фосфин (другой газ с такой же массой – сероводород – не подходит, т.к. никак не может образоваться при действии концентрированной HNO<sub>3</sub>). Фосфин выделяется при нагревании фосфора с концентрированными щелочами. Тогда вещество **X** – белый фосфор P<sub>4</sub>.



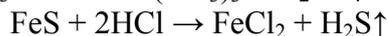
*Ответ:* **X** – P<sub>4</sub>, **A** – NO<sub>2</sub>, **B** – PH<sub>3</sub>.

**3.2.** Малорастворимое в воде вещество **X**, в составе которого есть железо, вступает в реакцию с горячей концентрированной азотной кислотой, при этом наблюдается выделение газа **A**. При взаимодействии вещества **X** с соляной кислотой выделяется газ **B**. Относительная плотность газа **A** по газу **B** составляет 1.353. Предложите формулу вещества **X**. Напишите уравнения реакций. (10 баллов)

*Решение.* Горячая концентрированная азотная кислота – сильный окислитель. Окисляя вещество **X**, она восстанавливается до оксида азота(IV). Газ **A** – NO<sub>2</sub>, его плотность

$$D_{\text{B}}(\text{NO}_2) = 46 / M(\text{B}) = 1.353,$$

отсюда  $M(\text{B}) = 46 / 1.353 = 34$  г/моль. Можно предположить, что газ **B** – сероводород, который образуется при взаимодействии некоторых малорастворимых в воде сульфидов с соляной кислотой. Вещество **X** – FeS.

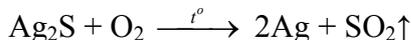


*Ответ:* **X** – FeS, **A** – NO<sub>2</sub>, **B** – H<sub>2</sub>S.

**3.3.** Малорастворимое в воде вещество **X**, в составе которого есть серебро, вступает в реакцию с горячей концентрированной азотной кислотой, при этом наблюдается выделение газа **A**. При сжигании вещества **X** в токе кислорода выделяется газ **B**. Относительная плотность газа **A** по газу **B** составляет 0.719. Предложите формулу вещества **X**. Напишите уравнения реакций. (10 баллов)

*Решение.* Горячая концентрированная азотная кислота – сильный окислитель. Окисляя вещество **X**, она восстанавливается до оксида азота(IV). Газ **A** – NO<sub>2</sub>, его плотность  $D_B(\text{NO}_2) = 46 / M(\text{B}) = 0.719$ ,

отсюда  $M(\text{B}) = 46 / 0.719 = 64$  г/моль. Можно предположить, что газ **B** – оксид серы(IV). Он образуется при обжиге сульфидов в токе кислорода. Вещество **X** – Ag<sub>2</sub>S.



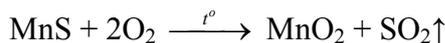
*Ответ:* **X** – Ag<sub>2</sub>S, **A** – NO<sub>2</sub>, **B** – SO<sub>2</sub>.

**3.4.** Малорастворимое в воде вещество **X**, в составе которого есть марганец, вступает в реакцию с горячей концентрированной азотной кислотой, при этом наблюдается выделение газа **A**. При сжигании вещества **X** в токе кислорода выделяется газ **B**. Относительная плотность газа **A** по газу **B** составляет 0.719. Предложите формулу вещества **X**. Напишите уравнения реакций. (10 баллов)

*Решение.* Горячая концентрированная азотная кислота – сильный окислитель. Окисляя вещество **X**, она восстанавливается до оксида азота(IV). Газ **A** – NO<sub>2</sub>, его плотность

$$D_B(\text{NO}_2) = 46 / M(\text{B}) = 0.719,$$

отсюда  $M(\text{B}) = 46 / 0.719 = 64$  г/моль. Можно предположить, что газ **B** – оксид серы(IV). Он образуется при обжиге сульфидов в токе кислорода. Вещество **X** – MnS.



*Ответ:* **X** – MnS, **A** – NO<sub>2</sub>, **B** – SO<sub>2</sub>.

#### Задание 4

**4.1.** Смесь трех газов, взятых в объемном соотношении 1:2:2, при 32°C и давлении 1.2 атм имеет плотность 2.110 г/л. После увеличения мольной доли первого газа в два раза и уменьшения мольной доли второго газа в полтора раза плотность смеси не изменилась. Предложите возможные формулы газов. (10 баллов)

*Решение.* Из уравнения Менделеева-Клапейрона следует, что  $M_{\text{см}} = \frac{\rho RT}{P}$ , следовательно,

$$M_{\text{см}} = \frac{2.110 \cdot 0.082 \cdot 305}{1.2} = 44.01 \approx 44 \text{ г/моль}$$

Простейшим является решение, основанное на предположении, что три газа имеют одинаковую молярную массу, равную 44 г/моль. Тогда никакое изменение мольных долей газов не приведет к изменению молярной массы смеси, а значит, и ее плотности. Такими газами могут быть CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Однако не исключено, что методом подбора могут быть найдены и другие решения.

*Ответ:* например, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

**4.2.** Смесь трех газов, взятых в объемном соотношении 2:1:2, при 28°C и давлении 0.98 атм имеет плотность 1.111 г/л. После увеличения мольной доли первого газа в полтора раза и уменьшения мольной доли второго газа в два раза плотность смеси не изменилась. Предложите возможные формулы газов. (10 баллов)

*Решение.* Из уравнения Менделеева-Клапейрона следует, что  $M_{\text{см}} = \frac{\rho RT}{P}$ , следовательно,

$$M_{\text{см}} = \frac{1.111 \cdot 0.082 \cdot 301}{0.98} = 28.00 \text{ г/моль}$$

Простейшим является решение, основанное на предположении, что три газа имеют одинаковую молярную массу, равную 28 г/моль. Тогда никакое изменение мольных долей газов не приведет к изменению молярной массы смеси, а значит, и ее плотности. Такими газами могут быть CO, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Однако не исключено, что методом подбора могут быть найдены и другие решения.

*Ответ:* например, CO, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

**4.3.** Смесь трех газов, взятых в объемном соотношении 2:2:1, при 25°C и давлении 836 мм рт. ст. имеет плотность 1.350 г/л. После увеличения мольной доли первого газа в два раза и уменьшения мольной доли второго газа в 2.3 раза плотность смеси не изменилась. Предложите возможные формулы газов. (10 баллов)

*Решение.* Из уравнения Менделеева-Клапейрона следует, что  $M_{\text{см}} = \frac{\rho RT}{P}$ , следовательно,

$$M_{\text{см}} = \frac{1.349 \cdot 0.082 \cdot 298}{\frac{835}{760}} = 30.02 \approx 30 \text{ г/моль}$$

Простейшим является решение, основанное на предположении, что три газа имеют одинаковую молярную массу, равную 30 г/моль. Тогда никакое изменение мольных долей газов не приведет к изменению молярной массы смеси, а значит, и ее плотности. Такими газами могут быть NO, CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Однако не исключено, что методом подбора могут быть найдены и другие решения.

*Ответ:* например, NO, CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

**4.4.** Смесь трех газов, взятых в объемном соотношении 2:1:2, при 27°C и давлении 684 мм рт. ст. имеет плотность 1.243 г/л. После уменьшения мольной доли первого газа в два раза и увеличения мольной доли второго газа в три раза плотность смеси не изменилась. Предложите возможные формулы газов. (10 баллов)

*Решение.* Из уравнения Менделеева-Клапейрона следует, что  $M_{\text{см}} = \frac{\rho RT}{P}$ , следовательно,

$$M_{\text{см}} = \frac{1.243 \cdot 0.082 \cdot 300}{\frac{684}{760}} = 34.00 \text{ г/моль}$$

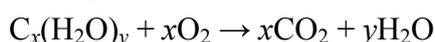
Простейшим является решение, основанное на предположении, что три газа имеют одинаковую молярную массу, равную 30 г/моль. Тогда никакое изменение мольных долей газов не приведет к изменению молярной массы смеси, а значит, и ее плотности. Такими газами могут быть PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>F. Однако не исключено, что методом подбора могут быть найдены и другие решения.

*Ответ:* например, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>F.

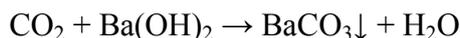
## Задание 5

**5.1.** Углекислый газ, выделившийся при полном сжигании в токе кислорода образца некоторого моносахарида Y массой 1.8 г, был поглощен избытком баритовой воды с образованием 11.82 г белого осадка. При взаимодействии такого же образца Y со свежесажженным гидроксидом меди(II) при нагревании образуется 2.88 г красного осадка. Определите брутто-формулу Y. Приведите пример D- и L-изомеров Y в проекции Фишера. Сколько всего стереоизомеров имеет данный моносахарид? (10 баллов)

*Решение.* Запишем реакцию сгорания углеводов в общем виде:

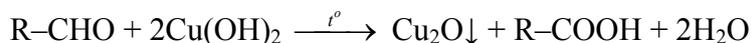


Углекислый газ поглощается избытком баритовой воды:



$$v(\text{CO}_2) = v(\text{BaCO}_3) = 11.87 / 197 = 0.06 \text{ моль.}$$

Поскольку **Y** вступает в реакцию с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , значит, он относится к альдозам:



$$v(\text{Cu}_2\text{O}) = 2.88 / 144 = 0.02 \text{ моль}$$

$$v(\text{Y}) = v(\text{Cu}_2\text{O}) = 0.02 \text{ моль.}$$

Значит,

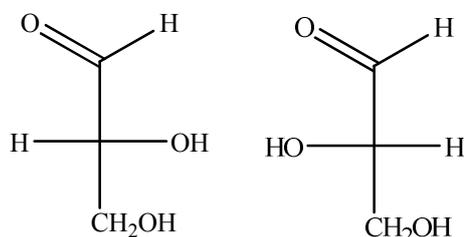
$$x = 0.06 / 0.02 = 3,$$

следовательно, моносахарид **Y** относится к трезозам. Определим значение  $y$ :

$$M(\text{Y}) = 1.8 / 0.02 = 90 \text{ г/моль,}$$

$$y = (90 - 3 \cdot 12) / 18 = 3,$$

**Y** – это глицериновый альдегид  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . Проекция Фишера:



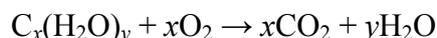
*D*-глицеральдегид      *L*-глицеральдегид

Общее количество стереоизомеров соединения  $N = 2^n$ , где  $n$  – число асимметрических атомов углерода. Следовательно, для глицеринового альдегида  $N = 2^1 = 2$ .

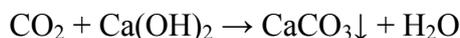
*Ответ:* глицеральдегид, 2.

**5.2.** Углекислый газ, выделившийся при полном сжигании в токе кислорода образца некоторого моносахарида **Y** массой 6 г, был поглощен избытком известковой воды с образованием 20 г белого осадка. При взаимодействии такого же образца **Y** с аммиачным раствором оксида серебра образуется 10.8 г серебра. Определите брутто-формулу **Y**. Приведите пример *D*- и *L*-изомеров любого представителя из класса **Y** в проекции Фишера. Сколько всего стереоизомеров имеет данный моносахарид? (**10 баллов**)

*Решение.* Запишем реакцию сгорания углеводов в общем виде:

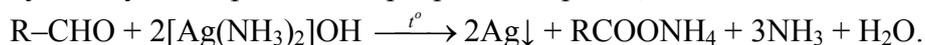


Углекислый газ поглощается раствором известковой воды:



$$v(\text{CO}_2) = v(\text{CaCO}_3) = 20 / 100 = 0.2 \text{ моль.}$$

Поскольку **Y** вступает в реакцию серебряного зеркала, он относится к альдозам:



$$v(\text{Ag}) = 10.8 / 108 = 0.1 \text{ моль.}$$

$$v(\text{Y}) = v(\text{Ag}) / 2 = 0.05 \text{ моль.}$$

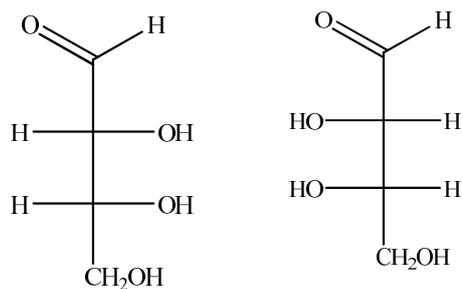
Значит,  $M(\text{Y}) = 6 / 0.05 = 120 \text{ г/моль}$ . Определим значение  $x$ :

$$x = 0.02 / 0.05 = 4.$$

Моносахарид **Y** относится к тетрозам. Для проверки определим значение  $y$ :

$$y = (120 - 4 \cdot 12) / 18 = 4,$$

Y – это  $C_4H_8O_4$ . Изобразим в качестве примера эритрозу:



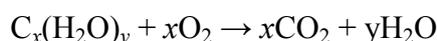
*D* – эритроза      *L* – эритроза

Общее количество стереоизомеров  $N = 2^n$ , где  $n$  – число асимметрических атомов углерода в молекуле. Следовательно, для альдотетроз в открытой форме  $N = 2^2 = 4$ , в циклической –  $N = 2^3 = 8$ .

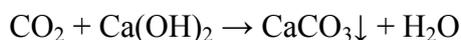
Ответ: альдотетроза, 4 или 8.

**5.3.** Углекислый газ, выделившийся при полном сжигании в токе кислорода образца некоторого моносахарида Y массой 3.75 г, был поглощен избытком известковой воды с образованием 12.5 г белого осадка. При взаимодействии такого же образца Y со свежеосажденным гидроксидом меди(II) образуется 3.6 г красного осадка. Определите брутто-формулу Y. Приведите пример D- и L-изомеров любого представителя из класса Y в проекции Фишера. Сколько всего стереоизомеров имеет данный моносахарид? (10 баллов)

*Решение.* Запишем реакцию сгорания углеводов в общем виде:

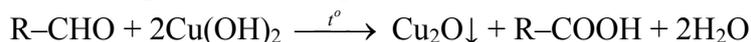


Углекислый газ поглощается раствором известковой воды:



$$v(CO_2) = v(CaCO_3) = 12.5 / 100 = 0.125 \text{ моль.}$$

Поскольку Y вступает в реакцию с гидроксидом меди, значит, он относится к альдозам.



$$v(Cu_2O) = 3.6 / 144 = 0.025 \text{ моль}$$

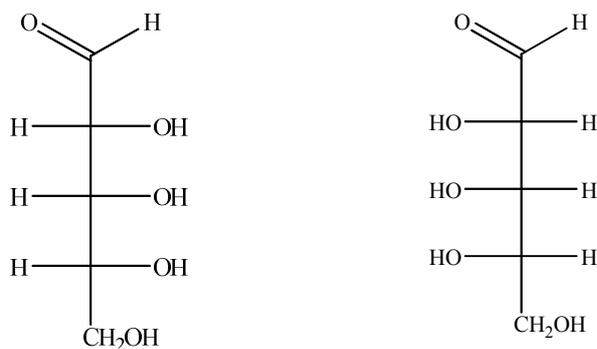
$$v(Y) = v(Cu_2O) = 0.025 \text{ моль}$$

$$x = 0.125 / 0.025 = 5,$$

следовательно, моносахарид Y относится к пентозам,  $M(Y) = 3.75 / 0.025 = 150 \text{ г/моль}$ . Для проверки определим  $y$ :

$$y = (150 - 5 \cdot 12) / 18 = 5.$$

Y – это  $C_5H_{10}O_5$ . Изобразим в качестве примера рибозу:

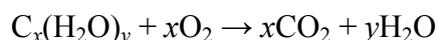
*D – рибоза**L – рибоза*

Общее количество стереоизомеров  $N = 2^n$ , где  $n$  – число асимметрических атомов углерода. Следовательно, для альдопентоз в открытой форме  $N = 2^3 = 8$ , в циклической –  $N = 2^4 = 16$ .

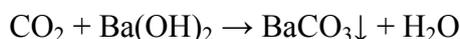
*Ответ:* альдопентоза, 8 или 16.

**5.4.** Углекислый газ, выделившийся при полном сжигании в токе кислорода образца некоторого моносахарида **Y** массой 2.7 г, был поглощен избытком баритовой воды с образованием 17.73 г белого осадка. При взаимодействии такого же образца **Y** с аммиачным раствором оксида серебра образуется 3.24 г серебра. Определите брутто-формулу моносахарида **Y**. Приведите пример D- и L-изомеров любого представителя из класса **Y** в проекции Фишера. Сколько всего стереоизомеров имеет данный моносахарид? (10 баллов)

*Решение.* Запишем реакцию сгорания углеводов в общем виде:

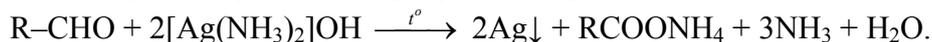


Углекислый газ поглощается раствором баритовой воды:



$$v(CO_2) = v(BaCO_3) = 17.73 / 197 = 0.09 \text{ моль}$$

Поскольку **Y** вступает в реакцию серебряного зеркала, он относится к альдозам:



$$v(Ag) = 3.24 / 108 = 0.03 \text{ моль}$$

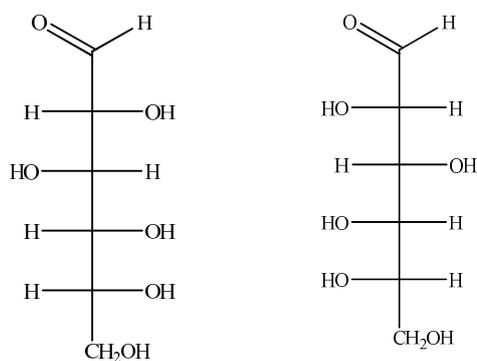
$$v(Y) = v(Ag) / 2 = 0.015 \text{ моль}$$

$$x = 0.09 / 0.015 = 6,$$

следовательно, моносахарид **Y** относится к гексозам,  $M(Y) = 2.7 / 0.015 = 180$  г/моль. Для проверки определим  $y$ :

$$y = (180 - 6 \cdot 12) / 18 = 6,$$

значит **Y** – это  $C_6H_{12}O_6$ . Изобразим в качестве примера глюкозу:

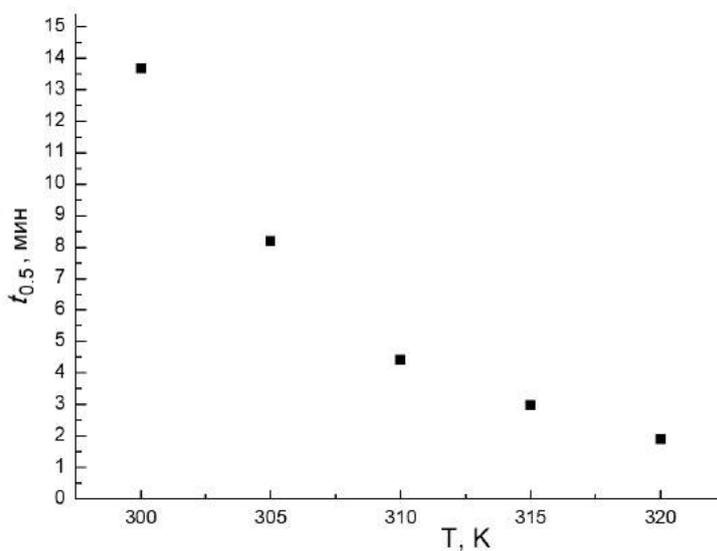
*D – глюкоза**L – глюкоза*

Общее количество стереоизомеров  $N = 2^n$ , где  $n$  – число асимметрических атомов углерода в молекуле. Следовательно, для альдогексоз в открытой форме  $N = 2^4 = 16$ , в циклической –  $N = 2^5 = 32$ .

Ответ: альдогексоза, 16 или 32.

### Задание 6

6.1. Реакция  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$  является реакцией первого порядка. Температурная зависимость периода полупревращения  $t_{0.5}$  пероксида водорода представлена на графике. Определите энергию активации этой реакции и константу скорости при  $30^\circ\text{C}$ . Ответы подтвердите расчетами.



(20 баллов)

*Решение.* Определить энергию активации реакции можно из температурной зависимости константы скорости. Уравнение Аррениуса и его логарифмическая форма:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}.$$

Для реакции первого порядка константа скорости связана с временем полупревращения следующим соотношением:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{0.5}}$$

По возможности точно определим координаты точек на графике и составим таблицу.

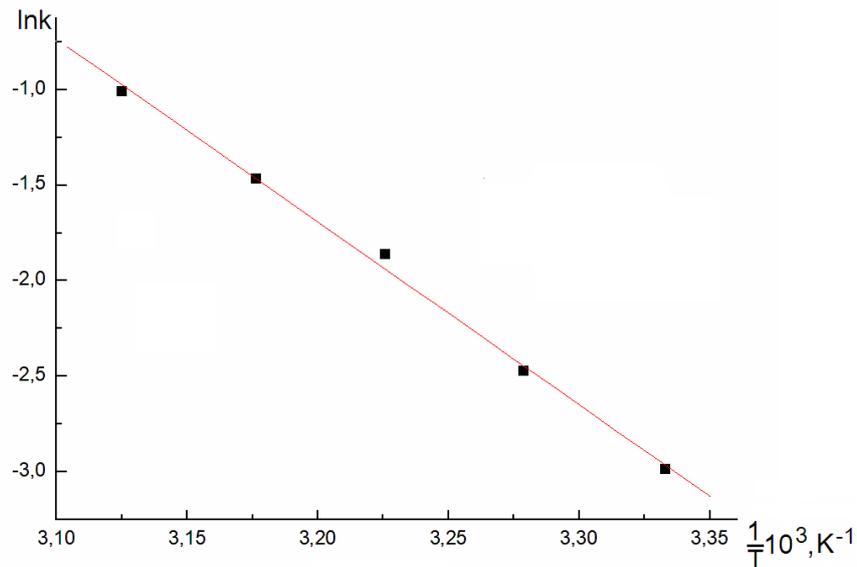
T, К	300	305	310	315	320
$t_{0.5}$ , мин	13.7	8.2	4.45	3.0	1.9
$k \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	5.0595	8.4530	15.5763	23.105	36.4814
$\ln k$	-2.9839	-2.4706	-1.8594	-1.4651	-1.0084
$(1/T) \cdot 10^3$ , К <sup>-1</sup>	3.333	3.2787	3.2258	3.1763	3.1250

Далее строим график и аппроксимируем линейной зависимостью  $\ln k$  от  $(1/T) \cdot 10^3$  (рисунок ниже). Результат аппроксимации – прямая  $\ln k = 28.92693 - 9.56837(1/T) \cdot 10^3$ .

Получаем

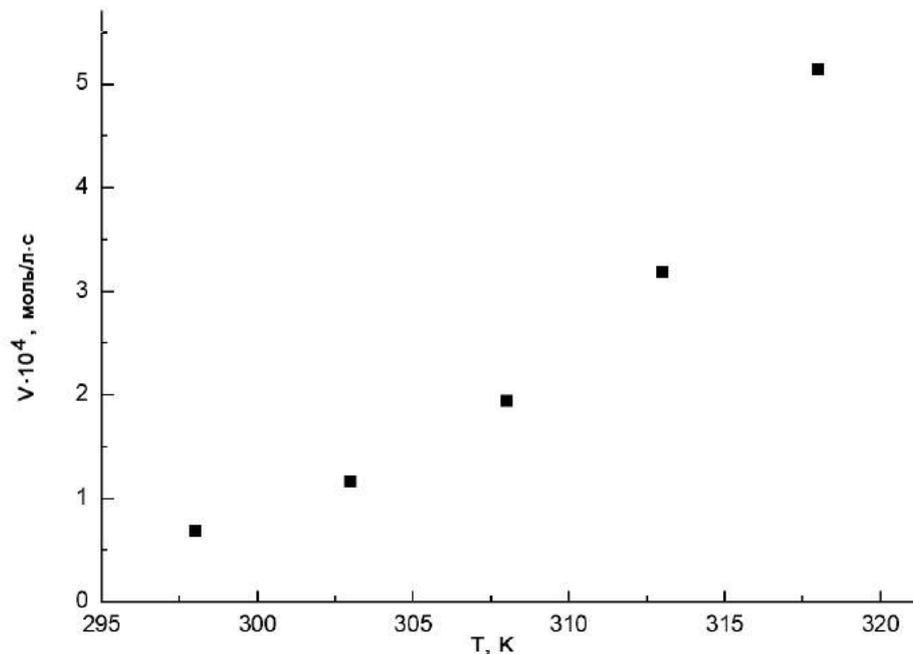
$$E_a = 956837 \cdot 8.314 = 79551 \text{ Дж/моль} = 79.55 \text{ кДж/моль};$$

$$k(303) = 0.07052 \text{ мин}^{-1} = 0.0011753 \text{ с}^{-1}.$$



Ответ: 79.55 кДж/моль; 0.07052 мин<sup>-1</sup>.

**6.2.** Реакция  $X \rightarrow G + J$  является реакцией первого порядка. Температурная зависимость начальной скорости данной реакции (концентрация  $X$  во всех случаях составляла 0.1 моль/л) представлена на графике.



На основе температурной зависимости константы скорости реакции определите энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для рассматриваемого температурного интервала. Ответы подтвердите расчетами. **(20 баллов)**

*Решение.* Определить энергию активации реакции можно из температурной зависимости константы скорости. Уравнение Аррениуса и его логарифмическая форма:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

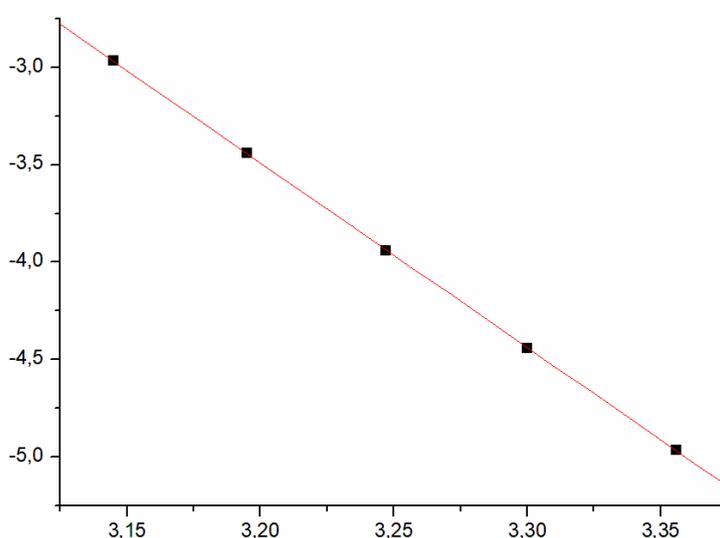
По возможности точно определим координаты точек на графике и составим таблицу.  
По условию,  $v = k \cdot 0.1$ , следовательно,  $k = v / 0.1$ :

$T, \text{K}$	298	303	308	313	318
$v \cdot 10^4, \text{моль/л} \cdot \text{с}$	0.70	1.18	1.95	3.20	5.15
$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	7.0	11.8	19.4	32.0	51.5
$\ln k$	-4.962	-4.440	-3.942	-3.442	-2.966
$(1/T) \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	3.356	3.300	3.247	3.195	3.145

Далее строим график и аппроксимируем линейной зависимостью  $\ln k$  от  $(1/T) \cdot 10^3$  (рисунок ниже). Результат аппроксимации – прямая  $\ln k = 26.806 - 9.46759(1/T) \cdot 10^3$ .

$$E_a = 9467.59 \cdot 8.314 = 78714 \text{ Дж/моль} = 78.71 \text{ кДж/моль};$$

$$A = e^{26.806} = 4.38 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$$



Ответ: 78.71 кДж/моль,  $4.38 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ .

**6.3.** Реакции разложения некоторого органического пероксида является реакцией первого порядка. Для нее при разных температурах были получены следующие значения константы скорости реакции.

$T, \text{°C}$	127	143	161	171	181
$k, \text{с}^{-1}$	0.00746	0.02969	0.22485	0.35021	1.00218

Используя температурную зависимость константы скорости реакции, определите энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для указанного температурного интервала. Ответы подтвердите расчетами. **(20 баллов)**

*Решение.* Определить энергию активации реакции можно из температурной зависимости константы скорости. Уравнение Аррениуса и его логарифмическая форма:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

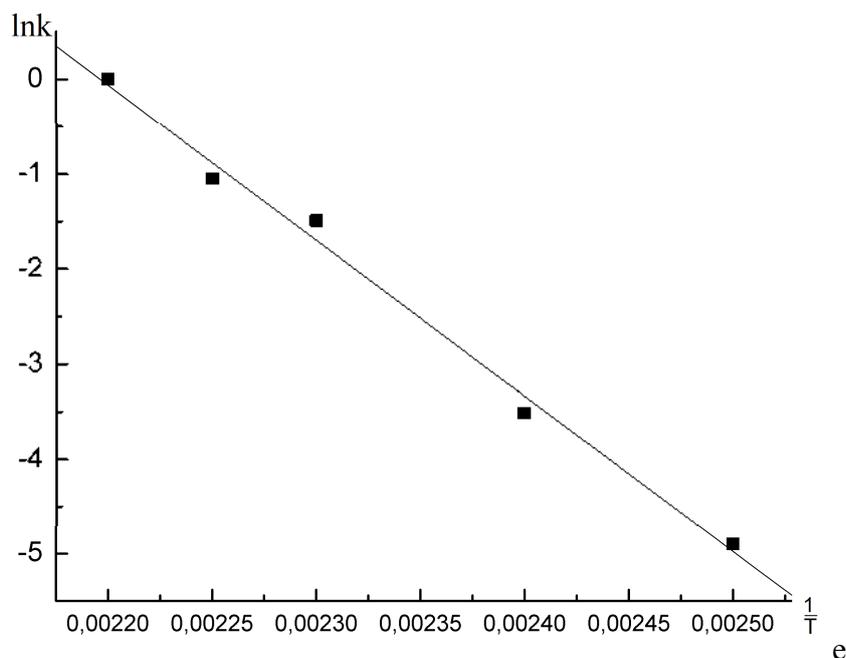
Необходимо построить (лучше на компьютере!) и обработать зависимость  $\ln k$  от обратной температуры (график приведен ниже). Затем вычислить  $E_a$  и  $A$  из уравнения прямой, аппроксимирующей зависимость:

$$\ln k = 35.99119 - 16387.1567 \cdot (1/T)$$

$$E_a = 16387.1567 \cdot 8.314 = 136243 \text{ Дж/моль}$$

Предэкспоненциальный множитель  $A$ :

$$A = \exp(35.99119) = 4.2734 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$$



Ответ: 136.243 кДж/моль,  $4.2734 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ .

**6.4.** Реакции разложения некоторого органического пероксида является реакцией первого порядка. При изучении температурной зависимости скорости данной реакции были получены следующие значения периодов полупревращения ( $t_{0.5}$ ) пероксида.

$T, \text{ К}$	400	416	434	444	454
$t_{0.5}, \text{ с}$	92.9152	23.3462	3.0827	1.9792	0.69164

Используя температурную зависимость константы скорости реакции, определите энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для указанного температурного интервала. Ответы подтвердите расчетами. (20 баллов)

*Решение.* Определить энергию активации реакции можно из температурной зависимости константы скорости. Уравнение Аррениуса и его логарифмическая форма:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Для реакции первого порядка константа скорости связана с временем полупревращения следующим соотношением:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{0.5}}$$

Необходимо построить (лучше на компьютере!) и обработать зависимость  $\ln k$  от обратной температуры. Затем вычислить  $E_a$  и  $A$  из уравнения прямой, аппроксимирующей зависимость (см. решение задачи 6.1).

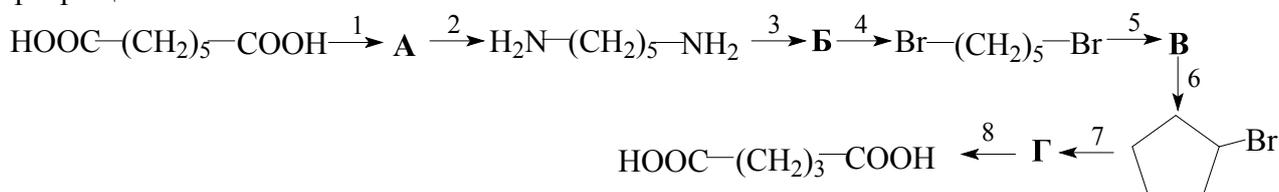
$$E_a = 137124 \text{ Дж/моль}$$

$$A = 5.70807 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$$

Ответ: 137.124 кДж/моль,  $5.70807 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ .

## Задание 7

7.1. Приведите уравнения восьми реакций, соответствующих следующей схеме превращений:

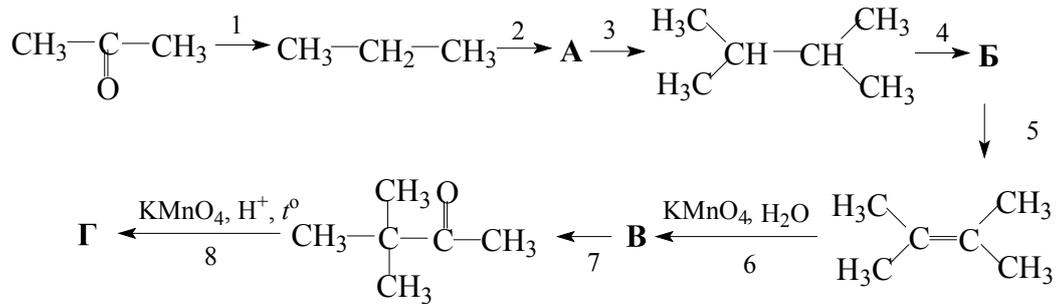


При записи уравнений используйте структурные формулы веществ, указывайте условия протекания реакций. (20 баллов)

Решение.

- 1)  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{t^0} \text{H}_2\text{NOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{CONH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{H}_2\text{NOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{CONH}_2 + 2\text{Br}_2 + 8\text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2 + 4\text{NaBr} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$   
(реакция Гофмана)
- 3)  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2 + 2\text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{OH} + 2\text{N}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{OH} + 2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}-(\text{CH}_2)_5-\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{Br}-(\text{CH}_2)_5-\text{Br} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cyclopentane} + \text{ZnBr}_2$
- 6)  $\text{Cyclopentane} + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cyclopentane-1-yl bromide} + \text{HBr}$
- 7)  $\text{Cyclopentane-1-yl bromide} + \text{KOH} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{Cyclopentene} + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- 8)  $5 \text{ Cyclopentene} + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH} + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$

7.2. Приведите уравнения восьми реакций, соответствующих следующей схеме превращений:

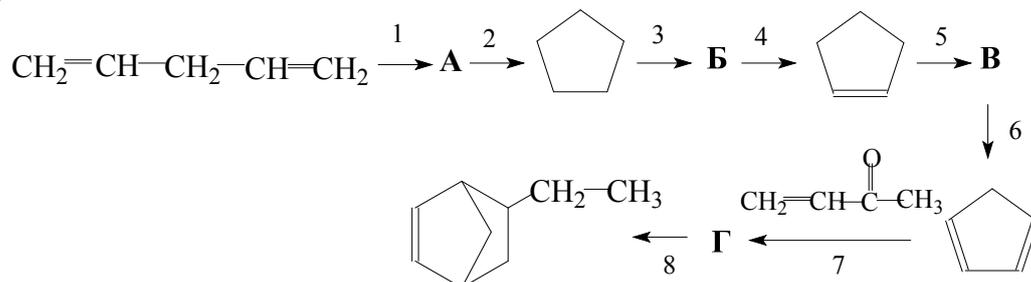


При записи уравнений используйте структурные формулы веществ, указывайте условия протекания реакций. (20 баллов)

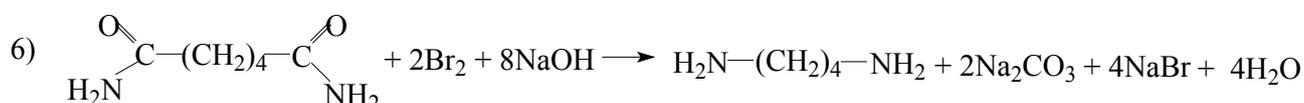
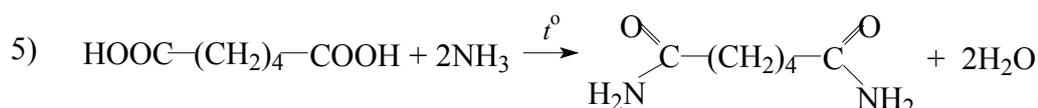
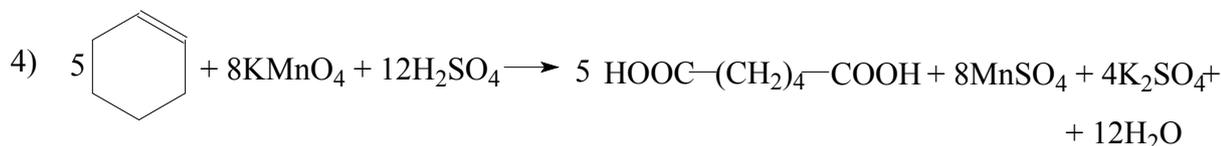
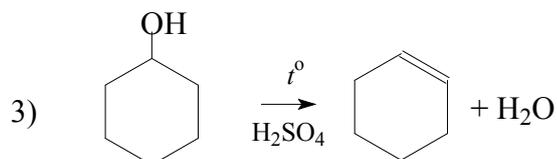
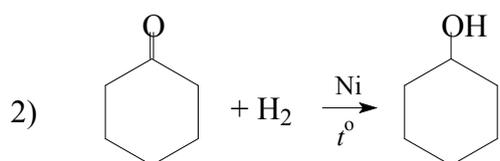
Решение.

- 1)  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 + 2\text{Zn} + 4\text{HCl} \xrightarrow{\text{Hg}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + 2\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{Br} \end{array} + \text{HBr}$
- 3)  $2 \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{Br} \end{array} + 2\text{Na} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} + 2\text{NaBr}$
- 4)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CBr}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{HBr}$
- 5)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CBr}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{KOH} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- 6)  $3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$
- 7)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad || \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$   
(пинаколиновая перегруппировка)
- 8)  $5 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad || \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array} + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t^\circ} 5 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + 5\text{CO}_2 + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 17\text{H}_2\text{O}$

7.3. Приведите уравнения восьми реакций, соответствующих следующей схеме превращений:



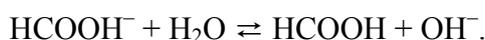




### Задание 8

**8.1.** Раствор формиата натрия с концентрацией 0.5 моль/л имеет pH 8.725. Чем обусловлено отклонение значения pH от нейтрального? Рассчитайте константу диссоциации муравьиной кислоты. Сколько граммов 100%-ой муравьиной кислоты нужно добавить к 10 л этого раствора, чтобы получить раствор с pH 7? (**20 баллов**)

*Решение.* Значение  $\text{pH} > 7$  соответствует щелочной среде раствора, которая обусловлена гидролизом соли  $\text{HCOONa}$  по аниону (анион слабой муравьиной кислоты):



Константа равновесия этой реакции:

$$K_c = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Константа гидролиза в этом случае равна:

$$K_{\text{гидр}} = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]}$$

Умножим числитель и знаменатель этой дроби на число, равное концентрации протонов, от чего дробь не изменится. Тогда:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}$$

В числителе  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$  – ионное произведение воды, а величина  $\frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{\text{дисс}}}$  обратно пропорциональна константе диссоциации муравьиной кислоты. Поэтому

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс}}},$$

откуда, учитывая, что  $[\text{НСООН}] = [\text{ОН}^-]$ ,

$$K_{\text{дисс}} = \frac{K_w}{K_{\text{гидр}}} = \frac{K_w[\text{НСОО}^-]}{[\text{ОН}^-]^2} = \frac{K_w(c_0 - [\text{ОН}^-])}{[\text{ОН}^-]^2},$$

$c_0$  – исходная концентрация соли. Из значения рН в растворе вычислим концентрацию  $[\text{ОН}^-]$ :

$$\text{pOH} = 14 - 8.725 = 5.275,$$

следовательно,

$$[\text{ОН}^-] = 10^{-5.275} = 5.309 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{K_w(c_0 - [\text{ОН}^-])}{[\text{ОН}^-]^2} = \frac{10^{-14}(0.5 - 5.309 \cdot 10^{-6})}{[5.309 \cdot 10^{-6}]^2} = 1.774 \cdot 10^{-4}$$

При добавлении в раствор 100%-ной муравьиной кислоты происходит ее диссоциация:



Пусть для того, чтобы концентрация протонов стала равной  $10^{-7}$  моль/л, нужно к 1 л исходного раствора прибавить  $x$  моль кислоты, тогда ее начальная концентрация будет  $x$  моль/л. Концентрация формиат-ионов, возникшая в растворе при диссоциации кислоты, равна концентрации протонов ( $10^{-7}$  моль/л). Тогда:

$$K_{\text{дисс}} = 1.774 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} = \frac{10^{-7} \cdot (0.5 + 10^{-7})}{x - 10^{-7}}$$

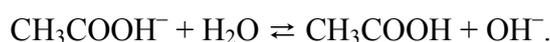
Отсюда  $x = 2.818 \cdot 10^{-4}$  моль. Следовательно, к 10 л раствора нужно добавить  $2.818 \cdot 10^{-3}$  моль муравьиной кислоты или

$$m = 2.818 \cdot 10^{-3} \cdot 46 = 0.1296 \text{ г.}$$

*Ответ:* Константа диссоциации  $1.774 \cdot 10^{-4}$ , 0.1296 г.

**8.2.** Раствор ацетата натрия с концентрацией 0.3 моль/л имеет рН 9.119. Чем обусловлено отклонение значения рН от нейтрального? Рассчитайте константу диссоциации уксусной кислоты. Сколько граммов ледяной уксусной кислоты нужно добавить к 5 л этого раствора, чтобы получить раствор с рН 7? (20 баллов)

*Решение.* Значение рН  $> 7$  соответствует щелочной среде раствора, которая обусловлена гидролизом соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  по аниону (анион слабой уксусной кислоты):



Константа равновесия этой реакции:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{ОН}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Константа гидролиза в этом случае равна:

$$K_{\text{гидр}} = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{ОН}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Умножим числитель и знаменатель этой дроби на число, равное концентрации протонов, от чего дробь не изменится. Тогда:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{ОН}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$$

В числителе  $[\text{H}^+][\text{ОН}^-] = K_w$  – ионное произведение воды, а величина  $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$  =  $\frac{1}{K_{\text{дисс}}}$  обратно пропорциональна константе диссоциации уксусной кислоты. Поэтому

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс}}},$$

откуда, учитывая, что  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ ,

$$K_{\text{дисс}} = \frac{K_w}{K_{\text{гидр}}} = \frac{K_w[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_w(c_0 - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]^2}$$

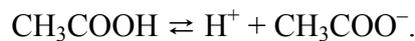
$c_0$  – исходная концентрация соли. Из значения pH в растворе вычислим концентрацию  $[\text{OH}^-]$ :

$$\text{pOH} = 14 - 9.119 = 4.881,$$

следовательно,  $[\text{OH}^-] = 10^{-4.881} = 1.315 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

$$K_{\text{дисс}} = \frac{K_w(c_0 - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-14}(0.3 - 1.315 \cdot 10^{-5})}{[1.315 \cdot 10^{-5}]^2} = 1.735 \cdot 10^{-5}$$

При добавлении в раствор ледяной (100%-ной) уксусной кислоты происходит ее диссоциация:



Пусть для того, чтобы концентрация протонов стала равной  $10^{-7}$  моль/л, нужно к 1 л исходного раствора прибавить  $x$  моль кислоты, тогда ее начальная концентрация будет  $x$  моль/л. Концентрация ацетат-ионов, возникшая в растворе при диссоциации кислоты, равна концентрации протонов ( $10^{-7}$  моль/л). Тогда:

$$K_{\text{дисс}} = 1.735 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{10^{-7} \cdot (0.3 + 10^{-7})}{x - 10^{-7}}$$

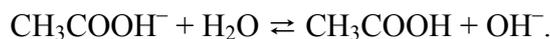
Отсюда  $x = 1.729 \cdot 10^{-3}$  моль. Следовательно, к 5 л раствора нужно добавить  $8.645 \cdot 10^{-3}$  моль уксусной кислоты или

$$m = 8.645 \cdot 10^{-3} \cdot 60 = 0.5187 \text{ г.}$$

*Ответ:* константа диссоциации  $1.735 \cdot 10^{-5}$ , 0.5187 г.

**8.3.** Раствор ацетата калия с концентрацией 0.5 моль/л имеет pH 9.229. Чем обусловлено отклонение значения pH от нейтрального? Рассчитайте константу диссоциации уксусной кислоты. Сколько граммов ледяной уксусной кислоты нужно добавить к 10 л этого раствора, чтобы получить раствор с pH 7? (20 баллов)

*Решение.* Значение  $\text{pH} > 7$  соответствует щелочной среде раствора, которая обусловлена гидролизом соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  по аниону (анион слабой уксусной кислоты):



Константа равновесия этой реакции:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Константа гидролиза в этом случае равна:

$$K_{\text{гидр}} = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Умножим числитель и знаменатель этой дроби на число, равное концентрации протонов, от чего дробь не изменится. Тогда:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$$

В числителе  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$  – ионное произведение воды, а величина  $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{\text{дисс}}}$  обратно пропорциональна константе диссоциации уксусной кислоты. Поэтому

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс}}},$$

откуда, учитывая, что  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ ,

$$K_{\text{дисс}} = \frac{K_w}{K_{\text{гидр}}} = \frac{K_w[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_w(c_0 - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]^2}$$

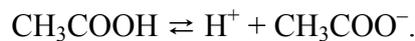
$c_0$  – исходная концентрация соли. Из значения pH в растворе вычислим концентрацию  $[\text{OH}^-]$ :

$$\text{pOH} = 14 - 9.229 = 4.771,$$

следовательно,  $[\text{OH}^-] = 10^{-4.771} = 1.694 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

$$K_{\text{дисс}} = \frac{K_w(c_0 - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-14}(0.5 - 1.694 \cdot 10^{-5})}{[1.694 \cdot 10^{-5}]^2} = 1.742 \cdot 10^{-5}$$

При добавлении в раствор ледяной (100%-ной) уксусной кислоты происходит ее диссоциация:



Пусть для того, чтобы концентрация протонов стала равной  $10^{-7}$  моль/л, нужно к 1 л исходного раствора прибавить  $x$  моль кислоты, тогда ее начальная концентрация будет  $x$  моль/л. Концентрация ацетат-ионов, возникшая в растворе при диссоциации кислоты, равна концентрации протонов ( $10^{-7}$  моль/л). Тогда:

$$K_{\text{дисс}} = 1.742 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{10^{-7} \cdot (0.5 + 10^{-7})}{x - 10^{-7}}$$

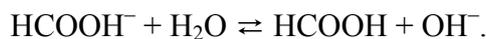
Отсюда  $x = 2.870 \cdot 10^{-3}$  моль. Следовательно, к 10 л раствора нужно добавить  $2.870 \cdot 10^{-2}$  моль уксусной кислоты или

$$m = 2.870 \cdot 10^{-2} \cdot 60 = 1.722 \text{ г.}$$

*Ответ:* константа диссоциации  $1.742 \cdot 10^{-5}$ , 1.722 г.

**8.4.** Раствор формиата калия с концентрацией 0.7 моль/л имеет pH 8.798. Чем обусловлено отклонение значения pH от нейтрального? Рассчитайте константу диссоциации муравьиной кислоты. Сколько граммов 100%-ой муравьиной кислоты нужно добавить к 15 л этого раствора, чтобы получить раствор с pH 7? (**20 баллов**)

*Решение.* Значение  $\text{pH} > 7$  соответствует щелочной среде раствора, которая обусловлена гидролизом соли  $\text{HCOONa}$  по аниону (анион слабой муравьиной кислоты):



Константа равновесия этой реакции:

$$K_c = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Константа гидролиза в этом случае равна:

$$K_{\text{гидр}} = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]}$$

Умножим числитель и знаменатель этой дроби на число, равное концентрации протонов, от чего дробь не изменится. Тогда:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}$$

В числителе  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$  – ионное произведение воды, а величина  $\frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{\text{дисс}}}$

обратно пропорциональна константе диссоциации муравьиной кислоты. Поэтому

$$K_{\text{зидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс}}},$$

откуда, учитывая, что  $[\text{НСООН}] = [\text{ОН}^-]$ ,

$$K_{\text{дисс}} = \frac{K_w}{K_{\text{зидр}}} = \frac{K_w[\text{НСОО}^-]}{[\text{ОН}^-]^2} = \frac{K_w(c_0 - [\text{ОН}^-])}{[\text{ОН}^-]^2},$$

$c_0$  – исходная концентрация соли. Из значения рН в растворе вычислим концентрацию  $[\text{ОН}^-]$ :

$$\text{рОН} = 14 - 8.798 = 5.202,$$

следовательно,  $[\text{ОН}^-] = 10^{-5.202} = 6.281 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

$$K_{\text{дисс}} = \frac{K_w(c_0 - [\text{ОН}^-])}{[\text{ОН}^-]^2} = \frac{10^{-14}(0.7 - 6.281 \cdot 10^{-6})}{[6.281 \cdot 10^{-6}]^2} = 1.774 \cdot 10^{-4}$$

При добавлении в раствор 100%-ной муравьиной кислоты происходит ее диссоциация:



Пусть для того, чтобы концентрация протонов стала равной  $10^{-7}$  моль/л, нужно к 1 л исходного раствора прибавить  $x$  моль кислоты, тогда ее начальная концентрация будет  $x$  моль/л. Концентрация формиат-ионов, возникшая в растворе при диссоциации кислоты, равна концентрации протонов ( $10^{-7}$  моль/л). Тогда:

$$K_{\text{дисс}} = 1.774 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} = \frac{10^{-7} \cdot (0.7 + 10^{-7})}{x - 10^{-7}}$$

Отсюда  $x = 3.946 \cdot 10^{-4}$  моль. Следовательно, к 15 л раствора нужно добавить муравьиной кислоты

$$v = 3.946 \cdot 10^{-4} \cdot 15 = 5.919 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

или

$$m = 5.919 \cdot 10^{-3} \cdot 46 = 0.2722 \text{ г.}$$

*Ответ:* константа диссоциации  $1.774 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 0.2722 г.