

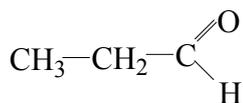
Олимпиада «Ломоносов» по химии 2019/2020 учебный год

Решение заданий для 10-11 классов

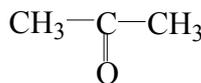
Задание 1 (4 балла)

1. Приведите структурные формулы двух изомеров состава C_3H_6O , относящихся к разным классам органических соединений.

Решение. Брутто-формуле C_3H_6O отвечают представители разных классов – пропаналь (альдегид) и пропанон (кетон):



пропаналь



пропанон

Ответ: пропаналь и пропанон.

2. Приведите структурные формулы двух изомеров состава C_4H_6 , относящихся к разным классам органических соединений.

Решение. Брутто-формуле C_4H_6 отвечают представители разных классов – бутин (алкин) и бутадиен (алкадиен):



бутин-1

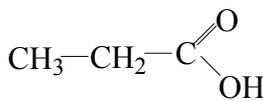


бутадиен-1,3

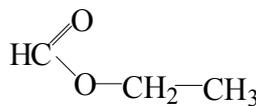
Ответ: бутин и бутадиен.

3. Приведите структурные формулы двух изомеров состава $C_3H_6O_2$, относящихся к разным классам органических соединений.

Решение. Брутто-формуле $C_3H_6O_2$ отвечают представители разных классов – пропановая кислота (карбоновая кислота) и этилформиат (сложный эфир):



пропановая кислота



этилформиат

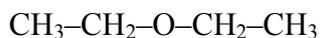
Ответ: пропановая кислота и этилформиат.

4. Приведите структурные формулы двух изомеров состава $C_4H_{10}O$, относящихся к разным классам органических соединений.

Решение. Брутто-формуле $C_4H_{10}O$ отвечают представители разных классов – бутанол (спирт) и диэтиловый эфир (простой эфир):



бутанол-1



диэтиловый эфир

Ответ: бутанол и диэтиловый эфир.

5. Приведите структурные формулы двух изомеров состава C_3H_8O , относящихся к разным классам органических соединений.

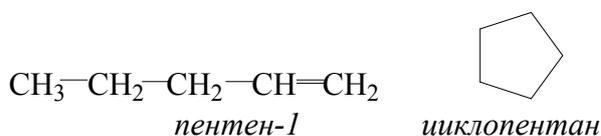
Решение. Брутто-формуле C_3H_8O отвечают представители разных классов – пропанол (спирт) и метилэтиловый эфир (простой эфир):



Ответ: пропанол и метилэтиловый эфир.

6. Приведите структурные формулы двух изомеров состава C_5H_{10} , относящихся к разным классам органических соединений.

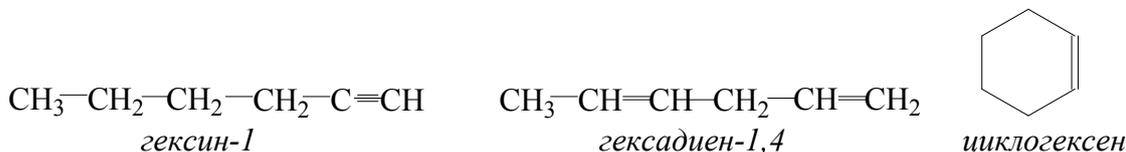
Решение. Брутто-формуле C_5H_{10} отвечают представители разных классов – пентен (алкен) и циклопентан (циклоалкан):



Ответ: пентен и циклопентан.

7. Приведите структурные формулы двух изомеров состава C_6H_{10} , относящихся к разным классам органических соединений.

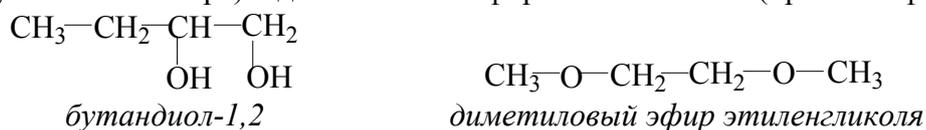
Решение. Брутто-формуле C_6H_{10} отвечают представители разных классов – гексин (алкин), гексадиен (алкадиен) или циклогексен (циклоалкен):



Ответ: гексин, гексадиен, циклогексен.

8. Приведите структурные формулы двух изомеров состава $C_4H_{10}O_2$, относящихся к разным классам органических соединений.

Решение. Брутто-формуле $C_4H_{10}O_2$ отвечают представители разных классов – бутандиол (двухатомный спирт) и диметиловый эфир этиленгликоля (простой эфир):

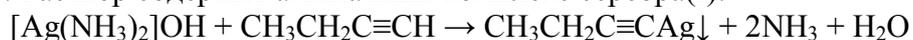


Ответ: бутандиол и диметиловый эфир этиленгликоля.

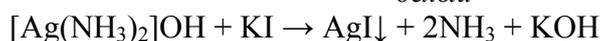
Задание 2 (6 баллов)

1. Пропускание бутина-1 в водный раствор неизвестного вещества привело к выпадению белого осадка, а добавление иодида калия к такому же раствору – к выпадению желтого осадка. Определите неизвестное вещество, запишите уравнения реакций.

Решение. Раствор содержит аммиачный комплекс серебра(I):



белый

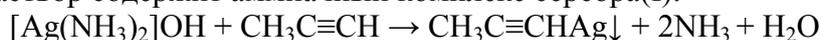


желтый

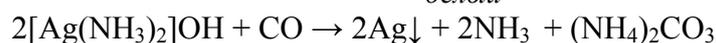
Ответ: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

2. Пропускание пропина в раствор неизвестного вещества привело к выпадению белого осадка, а пропускание оксида углерода(II) в такой же раствор – к выпадению черного осадка. Определите неизвестное вещество, запишите уравнения реакций.

Решение. Раствор содержит аммиачный комплекс серебра(I):



белый

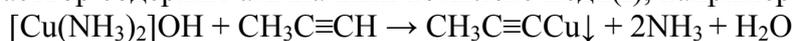


черный

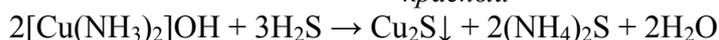
Ответ: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

3. Пропускание бутина-1 в раствор неизвестного вещества привело к выпадению красного осадка, а пропускание сероводорода в такой же раствор – к выпадению черного осадка. Определите неизвестное вещество, запишите уравнения реакций.

Решение. Раствор содержит аммиачный комплекс меди(I), например:



красный

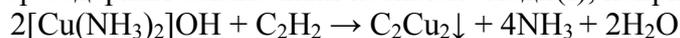


черный

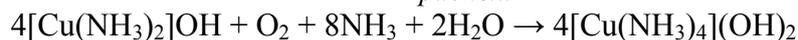
Ответ: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

4. Пропускание ацетилен в раствор неизвестного вещества привело к выпадению красного осадка, а пропускание кислорода в такой же раствор – к изменению окраски этого раствора на синюю. Определите неизвестное вещество, запишите уравнения реакций.

Решение. Раствор содержит аммиачный комплекс меди(I), например:



красный

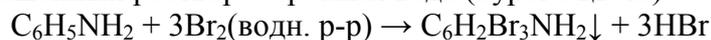


синий раствор

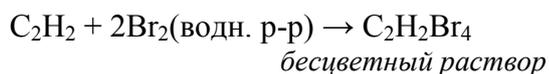
Ответ: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

5. Добавление анилина к окрашенному раствору неизвестного вещества привело к выпадению белого осадка, а пропускание избытка ацетилен в такой же раствор – к полному его обесцвечиванию. Определите неизвестное вещество, запишите уравнения реакций.

Решение. Окрашенный раствор – бромная вода (бурого цвета):



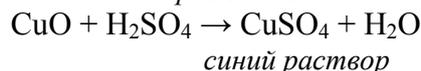
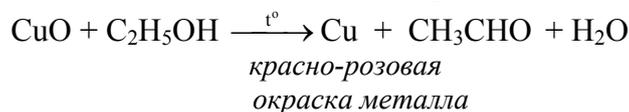
белый



Ответ: Br₂.

6. Нагревание неизвестного окрашенного твердого вещества с этиловым спиртом привело к изменению окраски вещества на красно-розовую, а растворение его в серной кислоте – к образованию синего раствора. Определите неизвестное вещество.

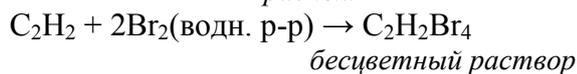
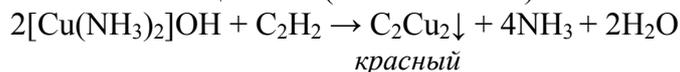
Решение. Твердое вещество – оксид меди(II) (черный):



Ответ: CuO.

7. Неизвестный газ легче азота при пропускании в раствор, содержащий аммиачный комплекс меди(I), вызывает выпадение красного осадка, а пропускание избытка этого газа в бромную воду полностью ее обесцвечивает. Определите неизвестный газ.

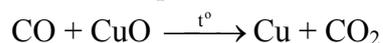
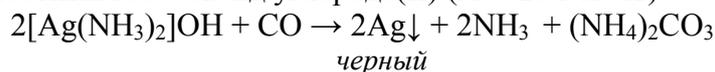
Решение. Неизвестный газ – ацетилен ($M = 26$ г/моль):



Ответ: C₂H₂.

8. Пропускание неизвестного газа тяжелее ацетилена в аммиачный раствор оксида серебра привело к выпадению черного осадка, а пропускание этого газа над нагретым оксидом меди(II) – к образованию металлической меди. Определите неизвестный газ, запишите уравнения реакций.

Решение. Неизвестный газ – оксид углерода(II) ($M = 28$ г/моль):



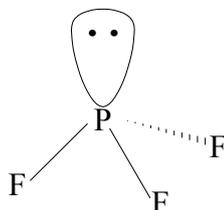
Ответ: CO.

Задание 3 (8 баллов)

1. Используя представления о гибридизации орбиталей, предскажите пространственное строение молекулы PF_3 .

Решение. Пространственное строение PF_3 можно предсказать, зная электронную конфигурацию атома фосфора P и предположив тип гибридизации атомных орбиталей фосфора, участвующих в образовании связей.

Электронная конфигурация атома фосфора $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Пять валентных электронов занимают одну $3s$ -орбиталь (два спаренных электрона) и три $3p$ -орбитали (три неспаренных электрона). При образовании молекулы PF_3 эти орбитали гибридизуются, т.е. становятся одинаковыми. Тип гибридизации sp^3 , гибридные орбитали образуют тетраэдр. Одна из гибридных орбиталей не участвует в образовании связи с атомом фтора, на этой орбитали находится неподеленная пара электронов. Молекула PF_3 представляет собой тригональную пирамиду, угол $\angle \text{F-P-F}$ меньше тетраэдрического угла $109^\circ 28'$ из-за влияния неподеленной пары электронов.

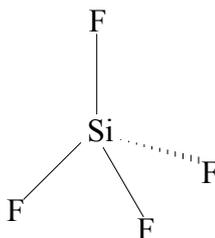


Ответ: Молекула PF_3 имеет пирамидальное строение благодаря sp^3 -гибридизации атомных орбиталей фосфора.

2. Используя представления о гибридизации орбиталей, предскажите пространственное строение молекулы SiF_4 .

Решение. Пространственное строение SiF_4 можно предсказать, зная электронную конфигурацию атома кремния Si и предположив тип гибридизации атомных орбиталей кремния, участвующих в образовании связей.

Электронная конфигурация атома кремния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Четыре валентных неспаренных электрона атома кремния в возбужденном состоянии занимают одну s -орбиталь и три p -орбитали. При образовании молекулы SiF_4 эти орбитали гибридизуются, т.е. становятся одинаковыми. Тип гибридизации sp^3 , четыре гибридные орбитали образуют тетраэдр (полная аналогия с метаном CH_4). Молекула SiF_4 представляет собой тетраэдр, угол $\angle \text{F-Si-F}$ – тетраэдрический угол $109^\circ 28'$.

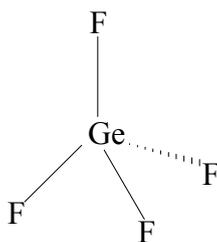


Ответ: Молекула SiF_4 имеет тетраэдрическое строение благодаря sp^3 -гибридизации атомных орбиталей кремния.

3. Используя представления о гибридизации орбиталей, предскажите пространственное строение молекулы GeF_4 .

Решение. Пространственное строение GeF_4 можно предсказать, зная электронную конфигурацию атома германия Ge и предположив тип гибридизации атомных орбиталей германия, участвующих в образовании связей.

Электронная конфигурация атома Ge: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$. Четыре валентных неспаренных электрона атома германия в возбужденном состоянии занимают одну s -орбиталь и три p -орбитали. При образовании молекулы GeF_4 эти орбитали гибридизуются, т.е. становятся одинаковыми. Тип гибридизации sp^3 , четыре гибридные орбитали образуют тетраэдр (полная аналогия с метаном CH_4). Молекула GeF_4 представляет собой тетраэдр, угол $\angle \text{F-Ge-F}$ – тетраэдрический угол $109^\circ 28'$.

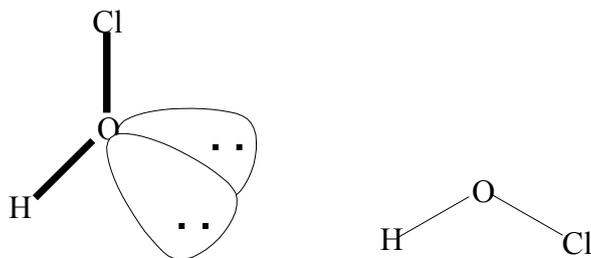


Ответ: Молекула GeF_4 имеет тетраэдрическое строение благодаря sp^3 -гибридизации атомных орбиталей германия.

4. Используя представления о гибридизации орбиталей, предскажите пространственное строение молекулы HOCl .

Решение. Пространственное строение молекулы HOCl можно предсказать, зная электронную конфигурацию атома кислорода и предположив тип гибридизации атомных орбиталей атома кислорода, участвующих в образовании связей.

Электронная конфигурация атома O: $1s^2 2s^2 2p^4$. Шесть валентных электронов атома кислорода занимают одну $2s$ -орбиталь (два спаренных электрона) и три $2p$ -орбитали (два спаренных электрона и два неспаренных электрона). При образовании молекулы эти орбитали гибридизуются, т.е. становятся одинаковыми. Тип гибридизации sp^3 , гибридные орбитали образуют тетраэдр. Две гибридные орбитали не участвуют в связи с атомами водорода и хлора, на этих орбиталях находятся неподеленные пары электронов. Молекула HOCl имеет угловую структуру, угол $\angle \text{H-O-Cl}$ меньше тетраэдрического угла $109^\circ 28'$ из-за отталкивания неподеленных пар электронов.

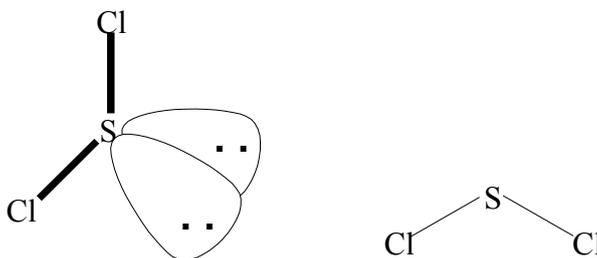


Ответ: Молекула HOCl имеет угловое строение благодаря sp^3 -гибридизации атомных орбиталей кислорода.

5. Используя представления о гибридизации орбиталей, предскажите пространственное строение молекулы SCl_2 .

Решение. Пространственное строение SCl_2 можно предсказать, зная электронную конфигурацию атома серы и предположив тип гибридизации атомных орбиталей серы, участвующих в образовании связей.

Электронная конфигурация серы S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Шесть валентных электронов атома серы занимают одну s -орбиталь (два спаренных электрона) и три p -орбитали (два спаренных электрона и два неспаренных электрона). При образовании молекулы эти орбитали гибридизуются, т.е. становятся одинаковыми. Тип гибридизации sp^3 , гибридные орбитали образуют тетраэдр. Две гибридные орбитали не участвуют в образовании связей с атомами хлора, на них находятся неподеленные пары электронов. Молекула SCl_2 имеет угловую структуру, угол $\angle \text{Cl-S-Cl}$ меньше тетраэдрического угла $109^\circ 28'$ из-за отталкивания неподеленных пар электронов.

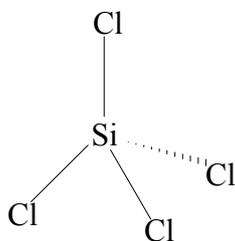


Ответ: Молекула SCl_2 имеет угловое строение благодаря sp^3 -гибридизации атома серы.

6. Используя представления о гибридизации орбиталей, предскажите пространственное строение молекулы SiCl_4 .

Решение. Пространственное строение SiCl_4 можно предсказать, зная электронную конфигурацию атома кремния и предположив тип гибридизации атомных орбиталей кремния, участвующих в образовании связей.

Электронная конфигурация атома Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Четыре валентных неспаренных электрона атома кремния в возбужденном состоянии занимают одну s -орбиталь и три p -орбитали. При образовании молекулы эти орбитали гибридизуются, т.е. становятся одинаковыми. Тип гибридизации sp^3 , четыре гибридные орбитали образуют тетраэдр (полная аналогия с метаном CH_4). Молекула SiCl_4 представляет собой тетраэдр, угол $\angle \text{Cl-Si-Cl}$ – тетраэдрический угол $109^\circ 28'$.

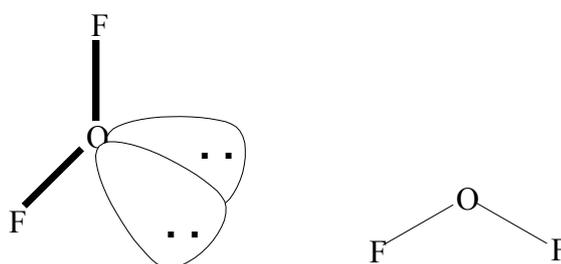


Ответ: Молекула SiCl_4 имеет тетраэдрическое строение благодаря sp^3 -гибридизации атомных орбиталей атома кремния.

7. Используя представления о гибридизации орбиталей, предскажите пространственное строение молекулы F_2O .

Решение. Пространственное строение F_2O можно предсказать, зная электронную конфигурацию атома кислорода и предположив тип гибридизации атомных орбиталей атома кислорода, участвующих в образовании связей.

Электронная конфигурация атома O: $1s^2 2s^2 2p^4$. Шесть валентных электронов атома кислорода занимают одну $2s$ -орбиталь (два спаренных электрона) и три $2p$ -орбитали (два спаренных электрона и два неспаренных электрона). При образовании молекулы эти орбитали гибридизуются, т.е. становятся одинаковыми. Тип гибридизации sp^3 , гибридные орбитали образуют тетраэдр. Две гибридные орбитали не участвуют в связи с атомами фтора, на этих орбиталях находятся неподеленные пары электронов. Молекула F_2O имеет угловую структуру, угол $\angle F-O-F$ меньше тетраэдрического угла $109^\circ 28'$ из-за отталкивания неподеленных пар электронов.

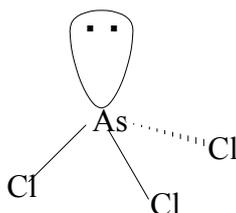


Ответ: Молекула F_2O имеет угловое строение благодаря sp^3 -гибридизации атомных орбиталей кислорода.

8. Используя представления о гибридизации орбиталей, предскажите пространственное строение молекулы $AsCl_3$.

Решение. Пространственное строение $AsCl_3$ можно предсказать, зная электронную конфигурацию атома мышьяка и предположив тип гибридизации атомных орбиталей атома мышьяка, участвующих в образовании связей.

Электронная конфигурация As: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$. Пять валентных электронов атома мышьяка занимают одну $4s$ -орбиталь (два спаренных электрона) и три $4p$ -орбитали (три неспаренных электрона). При образовании молекулы $AsCl_3$ эти орбитали гибридизуются, т.е. становятся одинаковыми. Тип гибридизации sp^3 , гибридные орбитали образуют тетраэдр. Одна из гибридных орбиталей не участвует в связи с атомом хлора, на этой орбитали находится неподеленная пара электронов. Молекула $AsCl_3$ представляет собой тригональную пирамиду, угол $\angle Cl-As-Cl$ меньше тетраэдрического угла $109^\circ 28'$ из-за влияния неподеленной пары электронов.

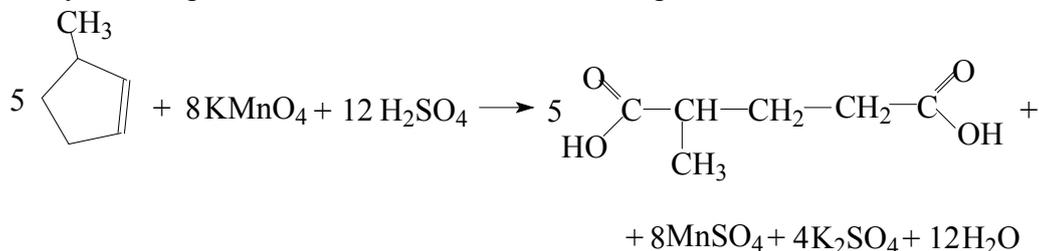


Ответ: Молекула $AsCl_3$ имеет пирамидальное строение благодаря sp^3 -гибридизации атомных орбиталей мышьяка.

Задание 4 (8 баллов)

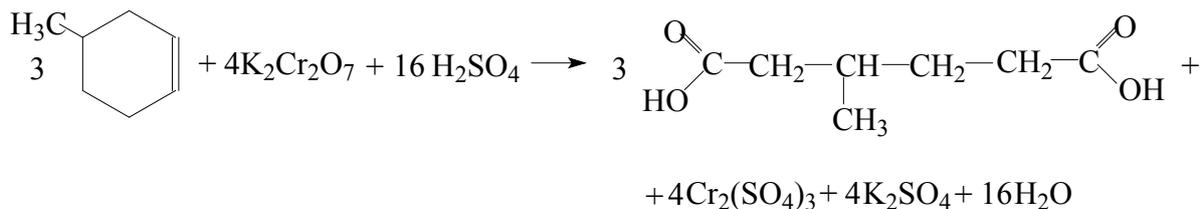
1. На углеводород C_6H_{10} действовали подкисленным раствором перманганата калия и получили 2-метилпентандиовую кислоту. Запишите уравнение реакции, используя структурные формулы органических веществ.

Ответ: углеводород C_6H_{10} – 3-метилциклопентен, реакция его окисления:



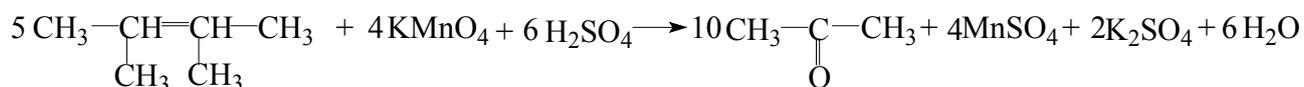
2. На углеводород C_7H_{12} действовали подкисленным раствором дихромата калия и получили 3-метилгександиовую кислоту. Запишите уравнение реакции, используя структурные формулы органических веществ.

Ответ: углеводород C_7H_{12} – 4-метилциклогексен, реакция его окисления:



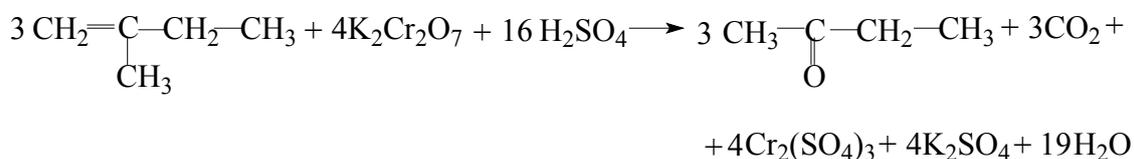
3. На углеводород C_6H_{12} действовали подкисленным раствором перманганата калия и получили ацетон. Запишите уравнение реакции, используя структурные формулы органических веществ.

Ответ: углеводород C_6H_{12} – 2,3-диметилбутен-2, реакция его окисления:



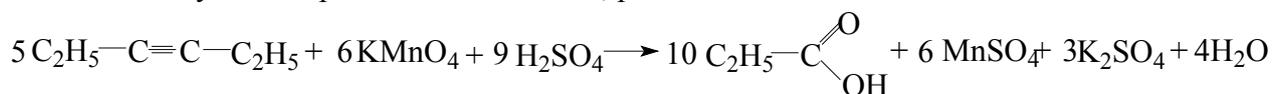
4. На углеводород C_5H_{10} действовали подкисленным раствором дихромата калия и получили бутанон. Запишите уравнение реакции, используя структурные формулы органических веществ.

Ответ: углеводород C_5H_{10} – 2-метилбутен-1, реакция его окисления:



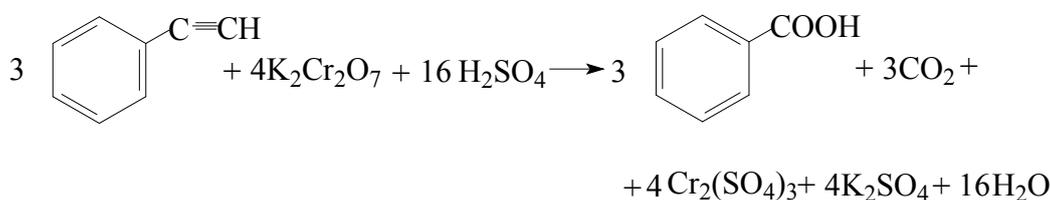
5. На углеводород C_6H_{10} действовали подкисленным раствором перманганата калия и получили пропионовую кислоту. Запишите уравнение реакции, используя структурные формулы органических веществ.

Ответ: углеводород C_6H_{10} – гексин-3, реакция его окисления:



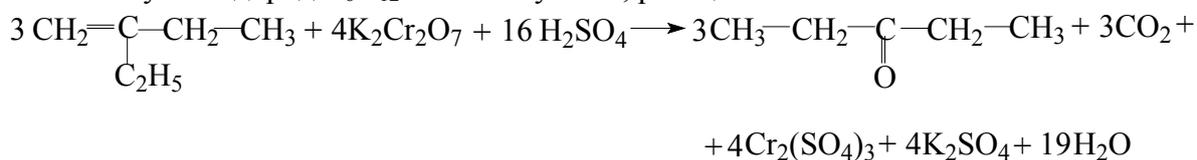
6. На углеводород C_8H_6 действовали подкисленным раствором дихромата калия и получили бензойную кислоту. Запишите уравнение реакции, используя структурные формулы органических веществ.

Ответ: углеводород C_8H_6 – этинилбензол, реакция его окисления:



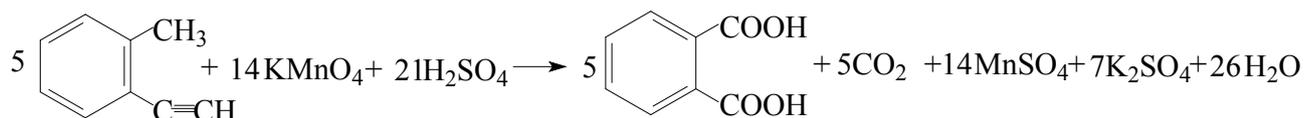
7. На углеводород C_6H_{12} действовали подкисленным раствором дихромата калия и получили пентанон-3. Запишите уравнение реакции, используя структурные формулы органических веществ.

Ответ: углеводород C_6H_{12} – 2-этилбутен-1, реакция его окисления:



8. На углеводород C_9H_8 действовали подкисленным раствором перманганата калия и получили бензол-1,2-дикарбоновую кислоту. Запишите уравнение реакции, используя структурные формулы органических веществ.

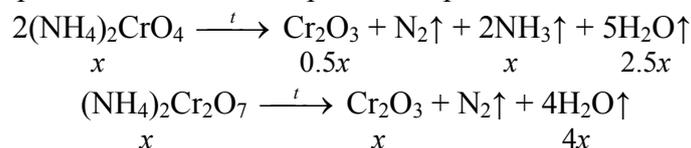
Ответ: углеводород C_9H_8 – 2-метилэтинилбензол, реакция его окисления:



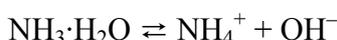
Задание 5 (14 баллов)

1. Эквимолярную смесь хромата и дихромата аммония прокаливали до полного разложения. Газообразные продукты, образующиеся в процессе прокаливания, пропускали через 250 мл дистиллированной воды и получили раствор плотностью 0.995 г/мл с рН 11.415. Определите массу твердого остатка после прокаливания. $K_{\text{дисс}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. При прокаливании смеси протекают реакции:



Выделившийся аммиак в количестве x моль поглощается водой, давая щелочную реакцию раствора:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]} = 1.8 \cdot 10^{-5}.$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11.415} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2.585} \text{ моль/л.}$$

тогда

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (10^{-2.585})^2 / 1.8 \cdot 10^{-5} + 10^{-2.585} = 0.378 \text{ (моль/л).}$$

Количество вещества аммиака равно

$$v(\text{NH}_3) = x = 0.378 \cdot V(\text{р-ра}).$$

Определим объем раствора. При пропускании газообразных продуктов разложения солей через воду поглощается аммиак и пары воды, а азот не поглощается. Образуется раствор массой

$$m(\text{р-ра}) = 250 + 17x + 18 \cdot 6.5x = 250 + 134x \text{ (г).}$$

Объем раствора:

$$V(\text{р-ра}) = m / \rho = \frac{250 + 134x}{0.995 \cdot 10^3} \text{ (л).}$$

$$v(\text{NH}_3) = x = 0.378 \cdot \frac{250 + 134x}{0.995 \cdot 10^3},$$

отсюда $x = 0.10$ моль.

Твердый остаток после прокаливания – оксид хрома(III), его масса составляет

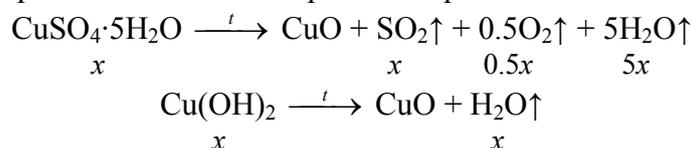
$$v(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1.5x = 0.15 \text{ моль,}$$

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152 \cdot 0.150 = 22.8 \text{ г.}$$

Ответ: 22.8 г Cr_2O_3 .

2. Эквимолярную смесь пентагидрата сульфата меди(II) и гидроксида меди(II) прокаливали до полного разложения. Газообразные продукты, образующиеся в процессе прокаливания, пропускали через 400 мл дистиллированной воды и получили раствор плотностью 1.017 г/мл с рН 1.129. Определите объем не поглощенного водой газа (20°C, 1 атм). Константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени равна $1.4 \cdot 10^{-2}$.

Решение. При прокаливании смеси протекают реакции:



Образовавшийся сернистый газ в количестве x моль поглощается водой, давая кислую реакцию раствора:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = 1.4 \cdot 10^{-2}.$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1.129} \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_3) = (10^{-1.129})^2 / 1.4 \cdot 10^{-2} + 10^{-1.129} = 0.468 \text{ (моль/л).}$$

Количество вещества сернистой кислоты

$$v(\text{H}_2\text{SO}_3) = x = 0.468 \cdot V(\text{p-ра})$$

Определим объем раствора. При пропускании продуктов разложения через воду поглощается сернистый газ и пары воды, а кислород не поглощается. Образуется раствор массой

$$m(\text{p-ра}) = 400 + 64x + 18 \cdot 6x = 400 + 172x \text{ (г).}$$

Объем раствора:

$$V(\text{p-ра}) = m / \rho = \frac{400 + 172x}{1.017 \cdot 10^3} \text{ (л).}$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_3) = x = 0.468 \cdot \frac{400 + 172x}{1.017 \cdot 10^3},$$

отсюда $x = 0.20$ моль.

Кислород, выделившийся при разложении исходной смеси, водой не поглощается. Найдем его объем.

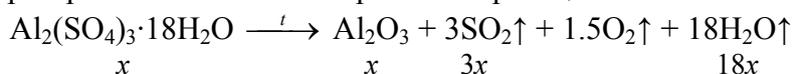
$$v(\text{O}_2) = 0.5x = 0.10 \text{ моль,}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{vRT}{p} = 0.10 \cdot 8.314 \cdot 293 / 101.325 = 2.404 \text{ л.}$$

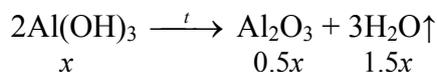
Ответ: 2.404 л O_2 .

3. Эквимольную смесь $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и гидроксида алюминия прокаливали до полного разложения. Газообразные продукты, образующиеся в процессе прокаливания, пропускали через 350 мл дистиллированной воды и получили раствор плотностью 1.036 г/мл с pH 0.935. Определите массу твердого остатка после прокаливания. Константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени равна $1.4 \cdot 10^{-2}$.

Решение. При прокаливании смеси протекают реакции:



$$x \qquad \qquad \qquad x \qquad 3x \qquad \qquad \qquad 18x$$



$$x \qquad \qquad \qquad 0.5x \qquad 1.5x$$

Образовавшийся сернистый газ в количестве $3x$ моль поглощается водой, давая кислую реакцию раствора:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = 1.4 \cdot 10^{-2}.$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-0.935} \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_3) = (10^{-0.935})^2 / 1.4 \cdot 10^{-2} + 10^{-0.935} = 1.080 \text{ (моль/л).}$$

Количество вещества сернистой кислоты

$$v(\text{H}_2\text{SO}_3) = 3x = 1.080 \cdot V(\text{p-ра})$$

Определим объем раствора. При пропускании газообразных продуктов разложения соли и гидроксида через воду поглощается сернистый газ и пары воды, а кислород не поглощается. Образуется раствор массой

$$m(\text{p-ра}) = 350 + 64 \cdot 3x + 18 \cdot 19.5x = 350 + 543x \text{ (г)}.$$

Объем раствора:

$$V(\text{p-ра}) = m / \rho = \frac{350 + 543x}{1.036 \cdot 10^3} \text{ (л)}.$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_3) = 3x = 1.080 \cdot V(\text{p-ра}) = 1.080 \cdot \frac{350 + 543x}{1.036 \cdot 10^3},$$

отсюда $x = 0.150$ моль. Твердый остаток после прокаливании – оксид алюминия, его масса

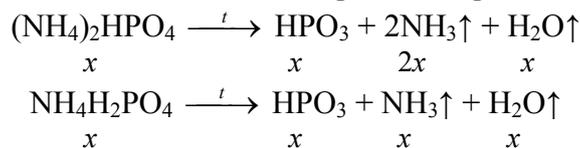
$$v(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5x = 0.225 \text{ моль,}$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102 \cdot 0.225 = 22.95 \text{ г}.$$

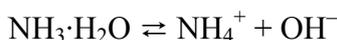
Ответ: 22.95 г Al_2O_3 .

4. Газообразные продукты, образующиеся при сильном нагревании эквимольной смеси гидрофосфата и дигидрофосфата аммония, пропускали через 300 мл дистиллированной воды. Значение pH раствора плотностью 0.985 г/мл, полученного после полного разложения смеси, составило 11.749. Определите массу метафосфорной кислоты, оставшейся после разложения. $K_{\text{дисс}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. При прокаливании смеси солей протекают реакции:



Выделившийся аммиак в количестве $3x$ моль поглощается водой, давая щелочную реакцию раствора:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]} = 1.8 \cdot 10^{-5}.$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11.749} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2.251} \text{ моль/л.}$$

тогда

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (10^{-2.251})^2 / 1.8 \cdot 10^{-5} + 10^{-2.251} = 1.754 \text{ (моль/л)}.$$

Количество вещества аммиака равно

$$v(\text{NH}_3) = 3x = 1.754 \cdot V(\text{p-ра}).$$

Определим объем раствора. При пропускании газообразных продуктов разложения солей через воду поглощается аммиак и пары воды, а азот не поглощается. Образуется раствор массой

$$m(\text{p-ра}) = 300 + 17 \cdot 3x + 18 \cdot 2x = 300 + 87x \text{ (г)}.$$

Объем раствора:

$$V(\text{p-ра}) = m / \rho = \frac{300 + 87x}{0.985 \cdot 10^3} \text{ (л)}.$$

$$v(\text{NH}_3) = 3x = 1.754 \cdot \frac{300 + 87x}{0.985 \cdot 10^3},$$

отсюда $x = 0.188$ моль.

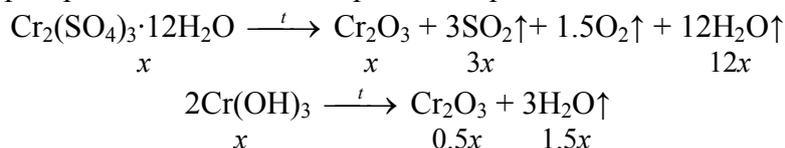
$$v(\text{HPO}_3) = 2x = 0.376 \text{ моль,}$$

$$m(\text{HPO}_3) = 80 \cdot 0.376 = 30 \text{ г}.$$

Ответ: 30 г HPO_3 .

5. Газообразные продукты, образующиеся в процессе прокаливании эквимольной смеси $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и гидроксида хрома(III), пропускали через 550 мл дистиллированной воды. Значение pH раствора, полученного после полного разложения смеси, составило 0.914, а плотность его – 1.039 г/мл. Определите массу твердого остатка после прокаливании. Константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени равна $1.4 \cdot 10^{-2}$.

Решение. При прокаливании смеси протекают реакции:



Образовавшийся сернистый газ в количестве $3x$ моль поглощается водой, давая кислую реакцию раствора:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = 1.4 \cdot 10^{-2}.$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-0.914} \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_3) = (10^{-0.914})^2 / 1.4 \cdot 10^{-2} + 10^{-0.914} = 1.183 \text{ (моль/л).}$$

Количество вещества сернистой кислоты

$$v(\text{H}_2\text{SO}_3) = 3x = 1.183 \cdot V(\text{p-ра}).$$

Определим объем раствора. При пропускании газообразных продуктов разложения соли и гидроксида через воду поглощается сернистый газ и пары воды, а кислород не поглощается. Образуется раствор массой

$$m(\text{p-ра}) = 550 + 64 \cdot 3x + 18 \cdot 13.5x = 550 + 435x \text{ (г).}$$

Объем раствора составляет

$$V(\text{p-ра}) = m / \rho = \frac{550 + 435x}{1.039 \cdot 10^3}.$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_3) = 3x = 1.183 \cdot \frac{550 + 435x}{1.039 \cdot 10^3},$$

отсюда $x = 0.250$ моль.

Твердый остаток после прокаливания – оксид хрома(III), его масса

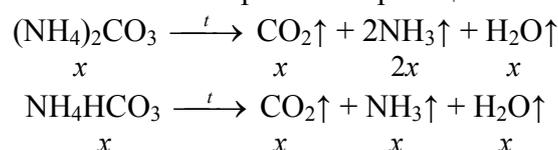
$$v(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1.5x = 0.375 \text{ моль,}$$

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152 \cdot 0.375 = 57 \text{ г.}$$

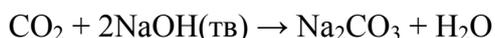
Ответ: 57 г Cr_2O_3 .

6. Газообразные продукты полного термического разложения эквимольной смеси карбоната и гидрокарбоната аммония пропускали через твердый гидроксид натрия. Прошедший через щелочь газ затем полностью поглотили 320 мл дистиллированной воды. Значение pH полученного раствора плотностью 0.988 г/мл составило 11.693. Определите массу исходной смеси солей. $K_{\text{дисс}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

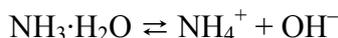
Решение. При прокаливании смеси протекают реакции:



Твердая щелочь осушает газовую смесь от паров воды, углекислый газ также вступает в реакцию:



Оставшийся после пропускания через щелочь аммиак в количестве $3x$ моль был полностью поглощен водой. Образовался раствор, имеющий щелочную реакцию:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]} = 1.8 \cdot 10^{-5}.$$

тогда

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11.693} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2.307} \text{ моль/л.}$$

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (10^{-2.307})^2 / 1.8 \cdot 10^{-5} + 10^{-2.307} = 1.356 \text{ (моль/л).}$$

Количество вещества аммиака равно

$$v(\text{NH}_3) = 3x = 1.356 \cdot V(\text{р-ра}).$$

Определим массу и объем раствора:

$$m(\text{р-ра}) = 320 + 17 \cdot 3x = 320 + 51x \text{ (г).}$$

Объем раствора составляет

$$V(\text{р-ра}) = m / \rho = \frac{320 + 51x}{0.988 \cdot 10^3} \text{ (л).}$$

$$v(\text{NH}_3) = 3x = 1.356 \cdot \frac{320 + 51x}{0.988 \cdot 10^3},$$

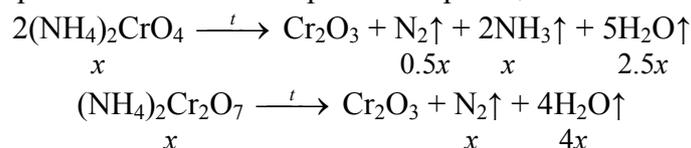
отсюда $x = 0.150$ моль. Масса исходной смеси солей составляет

$$m(\text{смеси}) = 96 \cdot 0.150 + 79 \cdot 0.150 = 26.25 \text{ г.}$$

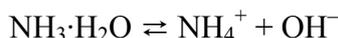
Ответ: 26.25 г.

7. Газообразные продукты, образующиеся в процессе прокаливания эквимольной смеси хромата и дихромата аммония, пропускали через 350 мл дистиллированной воды. После полного разложения смеси солей был получен раствор плотностью 0.991 г/мл, значение pH которого составило 11.598. Определите массу магния, который сможет при нагревании прореагировать с не поглощенной водой газом. $K_{\text{дисс}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. При прокаливании смеси протекают реакции:



Выделившийся аммиак в количестве x моль поглощается водой, давая щелочную реакцию раствора:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]} = 1.8 \cdot 10^{-5}.$$

тогда

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11.598} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2.402} \text{ моль/л.}$$

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (10^{-2.402})^2 / 1.8 \cdot 10^{-5} + 10^{-2.402} = 0.876 \text{ (моль/л).}$$

Количество вещества аммиака равно

$$v(\text{NH}_3) = x = 0.876 \cdot V(\text{р-ра}).$$

Определим объем раствора. При пропускании газообразных продуктов разложения солей через воду поглощается аммиак и пары воды, а азот не поглощается. Образуется раствор массой

$$m(\text{р-ра}) = 350 + 17x + 18 \cdot 6.5x = 350 + 134x \text{ (г).}$$

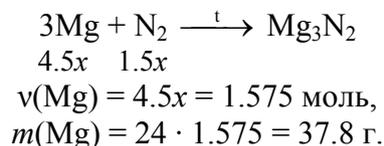
Объем раствора:

$$V(\text{р-ра}) = m / \rho = \frac{350 + 134x}{0.991 \cdot 10^3} \text{ (л)}.$$

$$v(\text{NH}_3) = x = 0.876 \cdot \frac{400 + 87x}{0.985 \cdot 10^3},$$

отсюда $x = 0.350$ моль.

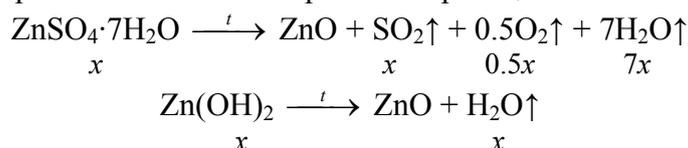
Азот в количестве $1.5x$ моль не поглощается водой и может при нагревании прореагировать с магнием:



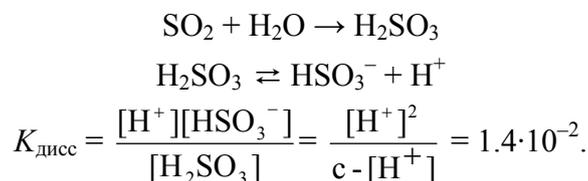
Ответ: 37.8 г Mg.

8. Газообразные продукты, образующиеся в процессе прокаливания эквимольной смеси гептагидрата сульфата цинка и гидроксида цинка, пропускали через 450 мл дистиллированной воды. После полного разложения смеси был получен раствор плотностью 1.018 г/мл, значение pH которого составило 1.110. Определите массу исходной смеси. Константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени равна $1.4 \cdot 10^{-2}$.

Решение. При прокаливании смеси протекают реакции:



Образовавшийся сернистый газ в количестве x моль поглощается водой, давая кислую реакцию раствора:



$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1.110} \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_3) = (10^{-1.110})^2 / 1.4 \cdot 10^{-2} + 10^{-1.110} = 0.508 \text{ (моль/л)}.$$

Количество вещества сернистой кислоты

$$v(\text{H}_2\text{SO}_3) = x = 0.508 \cdot V(\text{р-ра}).$$

Определим объем раствора. При пропускании газообразных продуктов разложения соли и гидроксида через воду поглощается сернистый газ и пары воды, а кислород не поглощается. Образуется раствор массой

$$m(\text{р-ра}) = 450 + 64x + 18 \cdot 8x = 450 + 208x \text{ (г)}.$$

Объем раствора составляет

$$V(\text{р-ра}) = m / \rho = \frac{450 + 208x}{1.018 \cdot 10^3}.$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_3) = x = 0.508 \cdot \frac{450 + 208x}{1.018 \cdot 10^3},$$

отсюда $x = 0.250$ моль. Масса исходной смеси составляет

$$m(\text{смеси}) = 287 \cdot 0.250 + 99 \cdot 0.250 = 96.5 \text{ г.}$$

Ответ: 96.5 г.

Задание 6 (14 баллов)

1. Вещества **A** и **B** распадаются согласно кинетике первого порядка. Период полураспада вещества **A** равен 55 мин, а вещества **B** – 11 мин. Начальные концентрации веществ **A** и **B** равны. Рассчитайте, через какое время концентрация вещества **A** окажется в 5 раз больше, чем вещества **B**.

Решение. Обозначим начальные концентрации веществ $[A]_0$ и $[B]_0$. Реакции первого порядка описываются следующими уравнениями:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_A t \quad \text{и} \quad \ln \frac{[B]_0}{[B]} = k_B t.$$

Вычитаем одно уравнение из другого:

$$\ln \frac{[B]_0}{[B]} - \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_B t - k_A t, \quad \text{или}$$

$$\ln \frac{[B]_0 \cdot [A]}{[A]_0 \cdot [B]} = t(k_B - k_A).$$

Поскольку по условию $[A]_0 = [B]_0$, получаем

$$\ln \frac{[A]}{[B]} = t(k_B - k_A).$$

Константы скорости для реакций первого порядка связаны с периодами полураспада:

$$k_A = \frac{\ln 2}{\tau_A} \quad \text{и} \quad k_B = \frac{\ln 2}{\tau_B}.$$

Отсюда

$$\ln \frac{[A]}{[B]} = t \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_B} - \frac{1}{\tau_A} \right).$$

Окончательно получаем:

$$t = \frac{\ln \frac{[A]}{[B]}}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_B} - \frac{1}{\tau_A} \right)}.$$

Подставляем исходные данные и получаем:

$$t = \frac{\ln 5}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{11} - \frac{1}{55} \right)} \approx 31.9 \text{ мин.}$$

Ответ: 31.9 мин.

2. Вещества **C** и **D** распадаются согласно кинетике первого порядка. Период полураспада вещества **C** равен 66 мин, а вещества **D** – 22 мин. Начальные концентрации веществ **C** и **D** равны. Рассчитайте, через какое время концентрация вещества **C** окажется в 3 раза больше, чем вещества **D**.

Решение. Обозначим начальные концентрации веществ $[C]_0$ и $[D]_0$. Реакции первого порядка описываются следующими уравнениями:

$$\ln \frac{[C]_0}{[C]} = k_C t \quad \text{и} \quad \ln \frac{[D]_0}{[D]} = k_D t.$$

Вычитаем одно уравнение из другого:

$$\ln \frac{[D]_0}{[D]} - \ln \frac{[C]_0}{[C]} = k_D t - k_C t, \text{ или}$$

$$\ln \frac{[D]_0 \cdot [C]}{[C]_0 \cdot [D]} = t(k_D - k_C).$$

Поскольку по условию $[D]_0 = [C]_0$, получаем

$$\ln \frac{[C]}{[D]} = t(k_D - k_C).$$

Константы скорости для реакций первого порядка связаны с периодами полураспада:

$$k_C = \frac{\ln 2}{\tau_C} \quad \text{и} \quad k_D = \frac{\ln 2}{\tau_D}.$$

Отсюда

$$\ln \frac{[C]}{[D]} = t \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_D} - \frac{1}{\tau_C} \right).$$

Окончательно получаем:

$$t = \frac{\ln \frac{[C]}{[D]}}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_D} - \frac{1}{\tau_C} \right)}.$$

Подставляем исходные данные и получаем:

$$t = \frac{\ln 3}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{22} - \frac{1}{66} \right)} \approx 52.3 \text{ мин.}$$

Ответ: 52.3 мин.

3. Вещества **E** и **F** распадаются согласно кинетике первого порядка. Период полураспада вещества **E** равен 77 мин, а вещества **F** – 11 мин. Начальные концентрации веществ **E** и **F** равны. Рассчитайте, через какое время концентрация вещества **E** окажется в 7 раз больше, чем вещества **F**.

Решение. Обозначим начальные концентрации веществ $[E]_0$ и $[F]_0$. Реакции первого порядка описываются следующими уравнениями:

$$\ln \frac{[E]_0}{[E]} = k_E t \quad \text{и} \quad \ln \frac{[F]_0}{[F]} = k_F t.$$

Вычитаем одно уравнение из другого:

$$\ln \frac{[F]_0}{[F]} - \ln \frac{[E]_0}{[E]} = k_F t - k_E t, \text{ или}$$

$$\ln \frac{[F]_0 \cdot [E]}{[E]_0 \cdot [F]} = t(k_F - k_E).$$

Поскольку по условию $[E]_0 = [F]_0$, получаем

$$\ln \frac{[E]}{[F]} = t(k_F - k_E).$$

Константы скорости для реакций первого порядка связаны с периодами полураспада:

$$k_E = \frac{\ln 2}{\tau_E} \quad \text{и} \quad k_F = \frac{\ln 2}{\tau_F}.$$

Отсюда

$$\ln \frac{[E]}{[F]} = t \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_E} \right).$$

Окончательно получаем:

$$t = \frac{\ln \frac{[E]}{[F]}}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_E} \right)}.$$

Подставляем исходные данные и получаем:

$$t = \frac{\ln 7}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{11} - \frac{1}{77} \right)} \approx 36.0 \text{ мин.}$$

Ответ: 36.0 мин.

4. Вещества **G** и **H** распадаются согласно кинетике первого порядка. Период полураспада вещества **G** равен 99 мин, а вещества **H** – 33 мин. Начальные концентрации веществ **G** и **H** равны. Рассчитайте, через какое время концентрация вещества **G** окажется в 3 раза больше, чем вещества **H**.

Решение. Обозначим начальные концентрации веществ $[G]_0$ и $[H]_0$. Реакции первого порядка описываются следующими уравнениями:

$$\ln \frac{[G]_0}{[G]} = k_G t \quad \text{и} \quad \ln \frac{[H]_0}{[H]} = k_H t.$$

Вычитаем одно уравнение из другого:

$$\begin{aligned} \ln \frac{[H]_0}{[H]} - \ln \frac{[G]_0}{[G]} &= k_H t - k_G t, \text{ или} \\ \ln \frac{[H]_0 \cdot [G]}{[G]_0 \cdot [H]} &= t(k_H - k_G). \end{aligned}$$

Поскольку по условию $[G]_0 = [H]_0$, получаем

$$\ln \frac{[G]}{[H]} = t(k_H - k_G).$$

Константы скорости для реакций первого порядка связаны с периодами полураспада:

$$k_G = \frac{\ln 2}{\tau_G} \quad \text{и} \quad k_H = \frac{\ln 2}{\tau_H}.$$

Отсюда

$$\ln \frac{[G]}{[H]} = t \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_H} - \frac{1}{\tau_G} \right).$$

Окончательно получаем:

$$t = \frac{\ln \frac{[G]}{[H]}}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_H} - \frac{1}{\tau_G} \right)}.$$

Подставляем исходные данные и получаем:

$$t = \frac{\ln 3}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{33} - \frac{1}{99} \right)} \approx 78.5 \text{ мин.}$$

Ответ: 78.5 мин.

5. Вещества **M** и **N** распадаются согласно кинетике первого порядка. Период полураспада вещества **M** равен 111 мин, а вещества **N** – 33 мин. Начальные концентрации веществ **M** и **N** равны. Рассчитайте, через какое время концентрация вещества **M** окажется в 5 раз больше, чем вещества **N**.

Решение. Обозначим начальные концентрации веществ $[M]_0$ и $[N]_0$. Реакции первого порядка описываются следующими уравнениями:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_M t \quad \text{и} \quad \ln \frac{[N]_0}{[N]} = k_N t.$$

Вычитаем одно уравнение из другого:

$$\ln \frac{[N]_0}{[N]} - \ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_N t - k_M t, \quad \text{или}$$

$$\ln \frac{[N]_0 \cdot [M]}{[M]_0 \cdot [N]} = t(k_N - k_M).$$

Поскольку по условию $[M]_0 = [N]_0$, получаем

$$\ln \frac{[M]}{[N]} = t(k_N - k_M).$$

Константы скорости для реакций первого порядка связаны с периодами полураспада:

$$k_M = \frac{\ln 2}{\tau_M} \quad \text{и} \quad k_N = \frac{\ln 2}{\tau_N}.$$

Отсюда

$$\ln \frac{[M]}{[N]} = t \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_N} - \frac{1}{\tau_M} \right).$$

Окончательно получаем:

$$t = \frac{\ln \frac{[M]}{[N]}}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_N} - \frac{1}{\tau_M} \right)}.$$

Подставляем исходные данные и получаем:

$$t = \frac{\ln 5}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{33} - \frac{1}{111} \right)} \approx 109.0 \text{ мин.}$$

Ответ: 109.0 мин.

6. Вещества **Q** и **R** распадаются согласно кинетике первого порядка. Период полураспада вещества **Q** равен 220 мин, а вещества **R** – 22 мин. Начальные концентрации веществ **Q** и **R** равны. Рассчитайте, через какое время концентрация вещества **Q** окажется в 10 раз больше, чем вещества **R**.

Решение. Обозначим начальные концентрации веществ $[Q]_0$ и $[R]_0$. Реакции первого порядка описываются следующими уравнениями:

$$\ln \frac{[Q]_0}{[Q]} = k_Q t \quad \text{и} \quad \ln \frac{[R]_0}{[R]} = k_R t.$$

Вычитаем одно уравнение из другого:

$$\ln \frac{[R]_0}{[R]} - \ln \frac{[Q]_0}{[Q]} = k_R t - k_Q t, \quad \text{или}$$

$$\ln \frac{[R]_0 \cdot [Q]}{[Q]_0 \cdot [R]} = t(k_R - k_Q).$$

Поскольку по условию $[Q]_0 = [R]_0$, получаем

$$\ln \frac{[Q]}{[R]} = t(k_R - k_Q).$$

Константы скорости для реакций первого порядка связаны с периодами полураспада:

$$k_Q = \frac{\ln 2}{\tau_Q} \quad \text{и} \quad k_R = \frac{\ln 2}{\tau_R}.$$

Отсюда

$$\ln \frac{[Q]}{[R]} = t \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_R} - \frac{1}{\tau_Q} \right).$$

Окончательно получаем:

$$t = \frac{\ln \frac{[Q]}{[R]}}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_R} - \frac{1}{\tau_Q} \right)}.$$

Подставляем исходные данные и получаем:

$$t = \frac{\ln 10}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{22} - \frac{1}{220} \right)} \approx 81.2 \text{ мин.}$$

Ответ: 81.2 мин.

7. Вещества **S** и **W** распадаются согласно кинетике первого порядка. Период полураспада вещества **S** равен 330 мин, а вещества **W** – 33 мин. Начальные концентрации веществ **S** и **W** равны. Рассчитайте, через какое время концентрация вещества **S** окажется в 9 раз больше, чем вещества **W**.

Решение. Обозначим начальные концентрации веществ $[S]_0$ и $[W]_0$. Реакции первого порядка описываются следующими уравнениями:

$$\ln \frac{[S]_0}{[S]} = k_S t \quad \text{и} \quad \ln \frac{[W]_0}{[W]} = k_W t.$$

Вычитаем одно уравнение из другого:

$$\begin{aligned} \ln \frac{[W]_0}{[W]} - \ln \frac{[S]_0}{[S]} &= k_W t - k_S t, \text{ или} \\ \ln \frac{[W]_0 \cdot [S]}{[S]_0 \cdot [W]} &= t(k_W - k_S). \end{aligned}$$

Поскольку по условию $[S]_0 = [W]_0$, получаем

$$\ln \frac{[S]}{[W]} = t(k_W - k_S).$$

Константы скорости для реакций первого порядка связаны с периодами полураспада:

$$k_S = \frac{\ln 2}{\tau_S} \quad \text{и} \quad k_W = \frac{\ln 2}{\tau_W}.$$

Отсюда

$$\ln \frac{[S]}{[W]} = t \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_W} - \frac{1}{\tau_S} \right).$$

Окончательно получаем:

$$t = \frac{\ln \frac{[A]}{[B]}}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_B} - \frac{1}{\tau_A} \right)}.$$

Подставляем исходные данные и получаем:

$$t = \frac{\ln 9}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{33} - \frac{1}{330} \right)} \approx 116.3 \text{ мин.}$$

Ответ: 116.3 мин.

8. Вещества X и Y распадаются согласно кинетике первого порядка. Период полураспада вещества X равен 440 мин, а вещества Y – 44 мин. Начальные концентрации веществ X и Y равны. Рассчитайте, через какое время концентрация вещества X окажется в 5 раз больше, чем вещества Y.

Решение. Обозначим начальные концентрации веществ $[X]_0$ и $[Y]_0$. Реакции первого порядка описываются следующими уравнениями:

$$\ln \frac{[X]_0}{[X]} = k_X t \quad \text{и} \quad \ln \frac{[Y]_0}{[Y]} = k_Y t.$$

Вычитаем одно уравнение из другого:

$$\ln \frac{[Y]_0}{[Y]} - \ln \frac{[X]_0}{[X]} = k_Y t - k_X t, \text{ или}$$

$$\ln \frac{[Y]_0 \cdot [X]}{[X]_0 \cdot [Y]} = t(k_Y - k_X).$$

Поскольку по условию $[X]_0 = [Y]_0$, получаем

$$\ln \frac{[X]}{[Y]} = t(k_Y - k_X).$$

Константы скорости для реакций первого порядка связаны с периодами полураспада:

$$k_X = \frac{\ln 2}{\tau_X} \quad \text{и} \quad k_Y = \frac{\ln 2}{\tau_Y}.$$

Отсюда

$$\ln \frac{[X]}{[Y]} = t \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_Y} - \frac{1}{\tau_X} \right).$$

Окончательно получаем:

$$t = \frac{\ln \frac{[X]}{[Y]}}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_Y} - \frac{1}{\tau_X} \right)}.$$

Подставляем исходные данные и получаем:

$$t = \frac{\ln 5}{\ln 2 \cdot \left(\frac{1}{44} - \frac{1}{440} \right)} \approx 113.5 \text{ мин.}$$

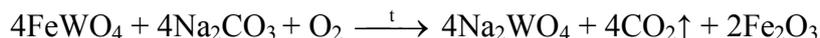
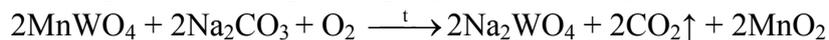
Ответ: 113.5 мин.

Задание 7 (20 баллов)

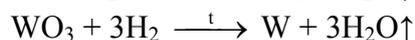
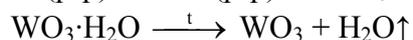
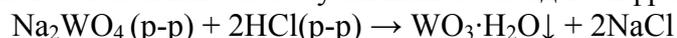
1. Минерал гюбнерит $MnWO_4$ с примесью ферберита $FeWO_4$ подвергли сплавлению с карбонатом натрия в присутствии кислорода. Предложите путь разделения образовавшейся после сплавления смеси и получения из нее индивидуальных соединений железа, марганца и вольфрама. Предложите способы получения указанных металлов из этих индивидуальных соединений. Напишите уравнения всех предложенных Вами реакций.

Решение. Ниже представлен один из возможных вариантов решения.

1) Сплавление с карбонатом натрия в присутствии кислорода:

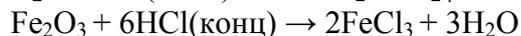
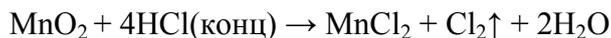


При добавлении к твердому остатку избытка воды вольфрамат натрия переходит в раствор, оксиды железа(III) и марганца(IV) остаются в осадке. Отделяем осадок. Добавляем к раствору соляную кислоту для выделения из него осадка вольфрамовой кислоты, прокаливаем этот осадок и восстанавливаем получившийся оксид вольфрама(VI) водородом:

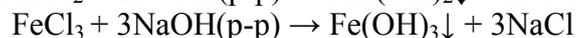
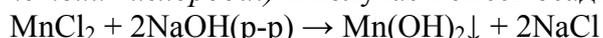


Вольфрам выделен.

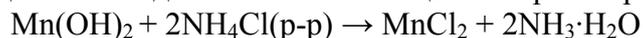
2) Смесь оксидов железа(III) и марганца(IV) обрабатываем горячей концентрированной соляной кислотой:



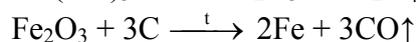
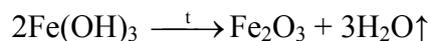
К получившемуся раствору хлоридов железа(III) и марганца(II) добавляем избыток раствора щелочи (*в отсутствие кислорода!*) и получаем смесь осадков:



Разделить эти осадки можно добавлением насыщенного раствора хлорида аммония:

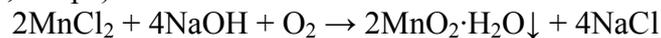


Гидроксид марганца реагирует и растворяется, гидроксид железа – нет. Отделяем фильтрованием осадок гидроксида железа(III), прокаливаем и восстанавливаем полученный оксид железа(III) углем (можно использовать алюминий или CO):

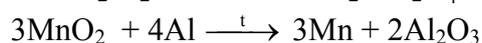
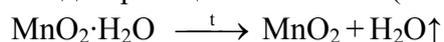


Железо выделено.

3) Раствор хлорида марганца обрабатываем раствором щелочи в присутствии окислителя (кислорода, хлора):



Выпавший осадок гидратированного оксида марганца(IV) прокаливаем и восстанавливаем полученный оксид марганца алюминием (можно углем):

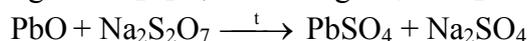
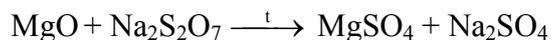
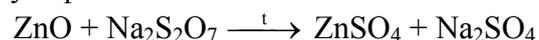


Марганец выделен.

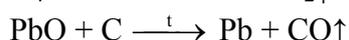
2. Минерал цинкит ZnO с примесями оксида магния MgO и оксида свинца PbO («красную цинковую руду») подвергли сплавлению с пиросульфатом натрия. Предложите путь разделения образовавшейся после сплавления смеси и получения из нее индивидуальных соединений цинка, магния и свинца. Предложите способы получения указанных металлов из этих индивидуальных соединений. Напишите уравнения всех предложенных Вами реакций.

Решение. Ниже представлен один из возможных вариантов решения.

1) Сплавление с пиросульфатом:

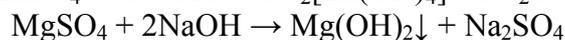


При добавлении к спеку избытка воды сульфаты цинка, магния и натрия переходят в раствор, малорастворимый сульфат свинца остается в осадке. Отделяем и прокаливаем осадок сульфата свинца при высокой температуре, затем восстанавливаем образовавшийся оксид свинца(II) углем:

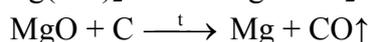
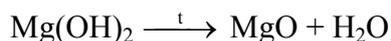


Свинец выделен.

2) Водный раствор сульфатов цинка, магния и натрия обрабатываем избытком раствора щелочи:

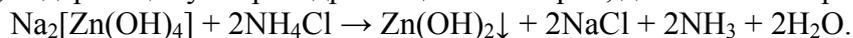


Отделяем выпавший осадок гидроксида магния, прокаливаем и восстанавливаем получившийся оксид магния углем:

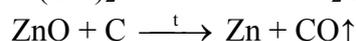
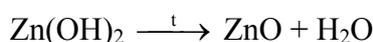


Магний выделен.

3) К раствору, содержащему тетрагидроксоцинкат натрия, добавляем хлорид аммония:



Прокаливаем осадок гидроксида цинка и восстанавливаем получившийся оксид цинка углем:

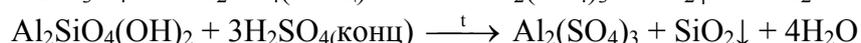
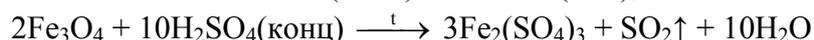
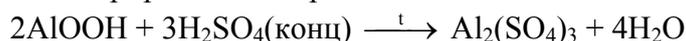


Цинк выделен.

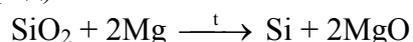
3. Минерал диаспор AlOOH с примесями магнетита Fe_3O_4 и топаза $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ подвергли нагреванию с концентрированной серной кислотой. Предложите путь разделения образовавшейся после нагревания смеси и получения из нее индивидуальных соединений алюминия, железа и кремния. Предложите способы получения указанных металлов и кремния из этих индивидуальных соединений. Напишите уравнения всех предложенных Вами реакций.

Решение. Ниже представлен один из возможных вариантов решения.

1) Нагревание с концентрированной серной кислотой:

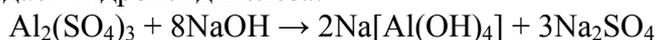


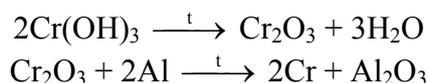
Оксид кремния остается в осадке. Восстанавливаем кремний магнием (можно использовать углерод или водород):



Кремний выделен.

2) Смесь сульфатов алюминия и железа(III) в растворе обрабатываем избытком раствора щелочи, выпадает гидроксид железа:



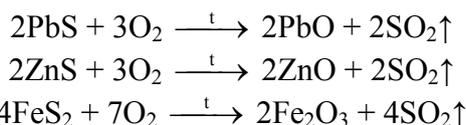


Хром выделен.

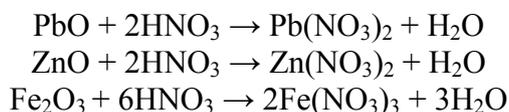
5. Минерал галенит PbS с примесями сфалерита ZnS и пирита FeS_2 подвергли обжигу в токе кислорода. Предложите путь разделения образовавшейся после обжига смеси и получения из нее индивидуальных соединений свинца, цинка и железа. Предложите способы получения указанных металлов из этих индивидуальных соединений. Напишите уравнения всех предложенных Вами реакций.

Решение. Ниже приведен один из возможных вариантов решения.

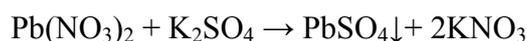
1) Окислительный обжиг:



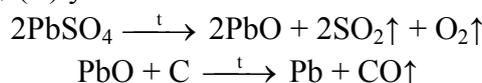
После обработки твердого остатка азотной кислотой получаем в растворе нитраты свинца, цинка и железа(III):



Добавляем к раствору сульфат калия и отделяем осадок малорастворимого сульфата свинца:

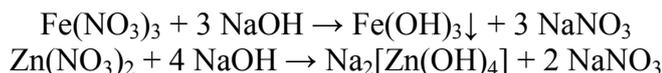


Прокаливаем сульфат свинца при высокой температуре и восстанавливаем образовавшийся оксид свинца(II) углем:

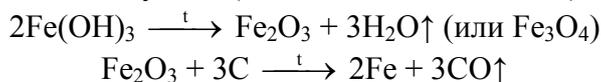


Свинец выделен.

2) К оставшемуся раствору, содержащему соли железа(III) и цинка, добавляем избыток раствора гидроксида натрия:



Образовавшийся осадок гидроксида железа(III) отделяем и прокаливаем. Полученный оксид железа(III) восстанавливаем углем (или Al , смесью CO и H_2):

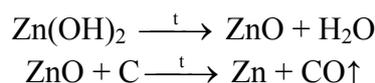


Железо выделено.

3) К раствору, содержащему тетрагидроксоцинкат натрия, добавляем хлорид аммония:



Образовавшийся осадок гидроксида цинка отделяем и прокаливаем. Восстанавливаем получившийся оксид цинка углем:

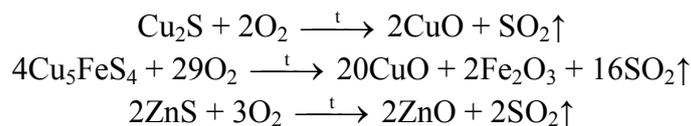


Цинк выделен.

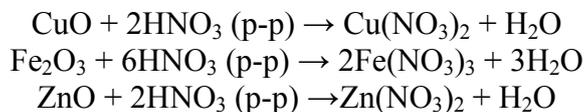
6. Минерал халькозин Cu_2S с примесями борнита Cu_5FeS_4 и сфалерита ZnS подвергли обжигу в токе кислорода. Предложите путь разделения образовавшейся после обжига смеси и получения из нее индивидуальных соединений меди, железа и цинка. Предложите способы получения указанных металлов из этих индивидуальных соединений. Напишите уравнения всех предложенных Вами реакций.

Решение. Ниже приведен один из возможных вариантов решения.

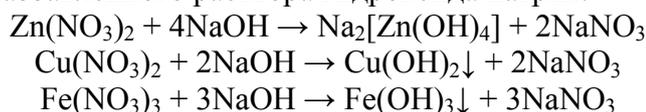
1) Окислительный обжиг:



После обработки твердого остатка азотной кислотой получаем в растворе нитраты меди, железа(III) и цинка:



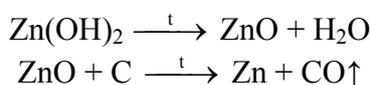
Добавляем избыток разбавленного раствора гидроксида натрия:



Осадок отделяем. К раствору, содержащему тетрагидроксоцинкат натрия, добавляем хлорид аммония:



Отделяем и прокаливаем осадок гидроксида цинка. Восстанавливаем получившийся оксид цинка углем:

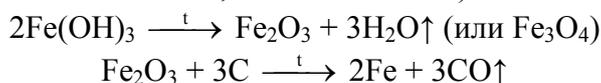


Цинк выделен.

2) Добавляем к осадку, содержащему гидроксиды меди и железа(III), раствор аммиака. При этом медь переходит в раствор в виде аммиачного комплекса:

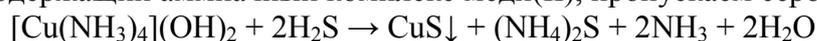


Осадок гидроксида железа(III) отделяем и прокаливаем. Восстанавливаем полученный оксид железа(III) углем (или алюминием, смесью CO и H₂):

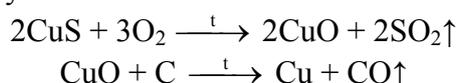


Железо выделено.

3) В раствор, содержащий аммиачный комплекс меди(II), пропускаем сероводород:



Подвергаем осадок сульфида меди(II) обжигу в токе кислорода и восстанавливаем получившийся оксид меди(II) углем:

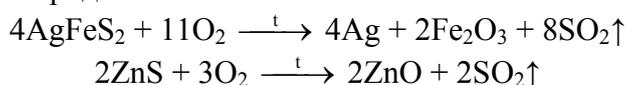


Медь получена.

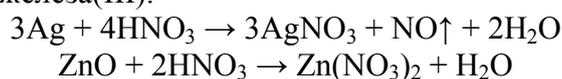
7. Минерал ленаит AgFeS_2 с примесью вюрцита ZnS подвергли обжигу в токе кислорода. Предложите путь разделения образовавшейся после обжига смеси и получения из нее индивидуальных соединений серебра, цинка и железа. Предложите способы получения указанных металлов из этих индивидуальных соединений. Напишите уравнения всех предложенных Вами реакций.

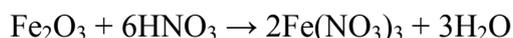
Решение. Ниже приведен один из возможных вариантов решения.

1) Обжиг в токе кислорода:

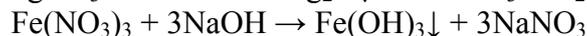


После обработки твердого остатка 30%-ной азотной кислотой получаем в растворе нитраты серебра, цинка и железа(III):

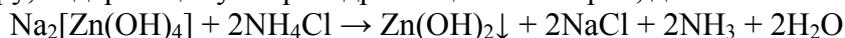




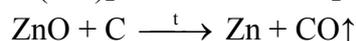
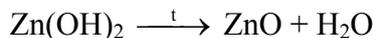
Добавляем избыток раствора гидроксида натрия:



К раствору, содержащему тетрагидроксоцинкат натрия, добавляем хлорид аммония:

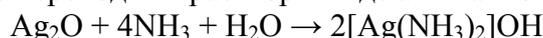


Отделяет и прокаливает осадок гидроксида цинка. Восстанавливаем получившийся оксид цинка углем:

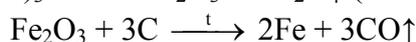
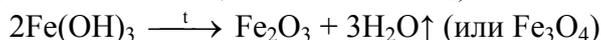


Цинк выделен.

2) Добавляем к осадку, содержащему оксид серебра(I) и гидроксид железа(III), раствор аммиака. При этом серебро переходит в раствор в виде аммиачного комплекса:

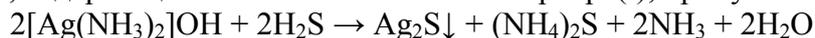


Осадок гидроксида железа(III) отделяем и прокаливает. Восстанавливаем полученный оксид железа(III) углем (или алюминием, смесью CO и H₂):

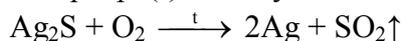


Железо выделено.

3) В раствор, содержащий аммиачный комплекс серебра(I), пропускаем сероводород:



Подвергаем осадок сульфида серебра(I) обжигу в токе кислорода:

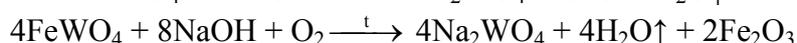
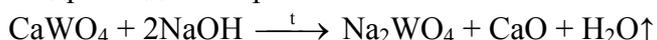


Серебро выделено.

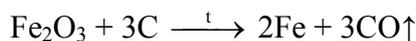
8. Минерал шеелит CaWO₄ с примесью ферберита FeWO₄ подвергли сплавлению с гидроксидом натрия в присутствии кислорода. Предложите путь разделения образовавшейся после сплавления смеси и получения из нее индивидуальных соединений кальция, железа и вольфрама. Предложите способы получения указанных металлов из этих индивидуальных соединений. Напишите уравнения всех предложенных Вами реакций.

Решение. Ниже приведен один из возможных вариантов решения.

1) Прокаливание с гидроксидом натрия:



При последующем добавлении к твердому остатку избытка воды в осадке остается только оксид железа(III). Отделяем его и восстанавливаем углем (или алюминием, смесью CO и H₂):

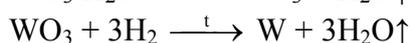
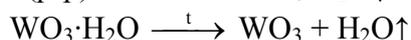
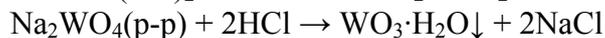
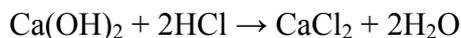


Железо выделено.

2) В растворе находятся вольфрамат натрия и гидроксид кальция, образовавшийся по реакции:

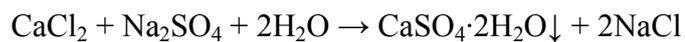


Добавляем к раствору соляную кислоту для выделения из него осадка вольфрамовой кислоты, прокаливает этот осадок и восстанавливаем получившийся оксид вольфрама(VI) водородом:

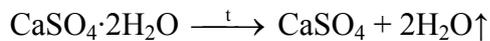


Вольфрам выделен.

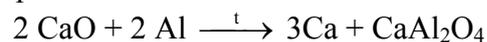
3) Добавляем к солянокислому раствору, содержащему хлорид кальция, сульфат натрия:



Выпавший осадок дигидрата сульфата кальция («гипс») сначала нагреваем до полного обезвоживания и получения CaSO_4 («ангидрит»), а затем подвергаем очень сильному обжигу ($>1200^\circ\text{C}$):



Восстановить кальций из образовавшегося оксида можно алюмотермией:

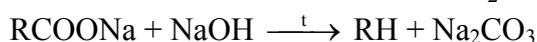
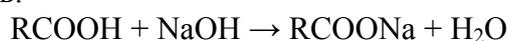


Кальций выделен.

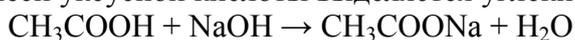
Задание 8 (26 баллов)

1. К смеси двух одноосновных карбоновых кислот, одна из которых не содержит первичных, а вторая не содержит вторичных атомов углерода, добавили избыток концентрированного раствора NaOH. Раствор упарили, осадок прокалили со щелочью и получили 4.89 л газа **A** (25°C, 1 атм), 25.2 г жидкости **B** и твердый остаток, при добавлении к которому избытка уксусной кислоты выделилось 12.23 л газа **C** (25°C, 1 атм). Плотность смеси газов **A** и **C** по метану составила 3.0. Установите строение и массы кислот. Предложите способ получения 1,4-диаминобутана из вещества **B** с использованием только неорганических реагентов. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. При добавлении к смеси одноосновных карбоновых кислот избытка щелочи образуются соли, которые при прокаливании со щелочью декарбоксилируются с образованием углеводородов:



Можно предположить, что вещество **A** – это газообразный углеводород, вещество **B** – это жидкий углеводород, а твердый остаток – это смесь карбоната натрия и избытка щелочи. При добавлении к этой смеси уксусной кислоты выделяется углекислый газ (газ **C**).



Количество газа **C**:

$$\nu(\text{C}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 12.23}{8.314 \cdot 298} = 0.5 \text{ моль.}$$

Рассчитаем количество вещества **A**:

$$\nu(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 4.89}{8.314 \cdot 298} = 0.2 \text{ моль.}$$

Плотность смеси по метану $D_{\text{CH}_4} = 3$. Отсюда $M_{\text{cp}} = 3 \cdot 16 = 48$ г/моль.

$$M_{\text{cp}} = (\nu M_{\text{A}} + \nu M_{\text{C}}) / (\nu_{\text{A}} + \nu_{\text{C}}),$$

$$48 = (0.2 M_{\text{A}} + 0.5 \cdot 44) / 0.7.$$

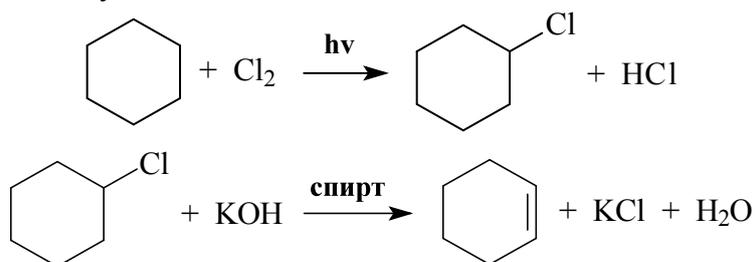
Отсюда $M_{\text{A}} = 58$ г/моль – это C_4H_{10} . Значит, формула соответствующей кислоты $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$. Поскольку общее количество углекислого газа 0.5 моль, а количество C_4H_{10} 0.2 моль, то количество вещества **B** – 0.3 моль. Отсюда $M_{\text{B}} = m / \nu = 25.2 / 0.3 = 84$ г/моль – это C_6H_{12} . Тогда формула кислоты $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$.

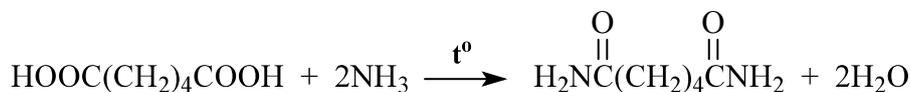
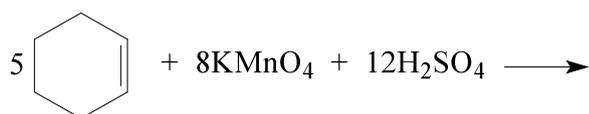
По условию задачи, одна из кислот не содержит первичных, а вторая не содержит вторичных атомов углерода. Тогда $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$ – это циклогексанкарбоновая кислота, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ – это 2,2-диметилпропановая (триметилуксусная) кислота $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$.

$$m(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}) = 0.3 \cdot 128 = 38.4 \text{ г.}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}) = 0.2 \cdot 102 = 20.4 \text{ г.}$$

Синтез 2,4-диаминобутана:

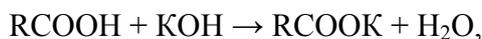




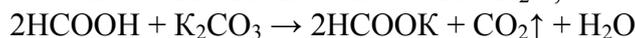
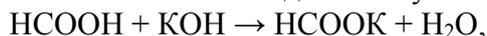
Ответ: 38.4 г циклогексанкарбоновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$ и 20.4 г триметилуксусной $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$.

2. К смеси двух одноосновных карбоновых кислот, одна из которых не содержит первичных, а вторая не содержит третичных атомов углерода, добавили избыток концентрированного раствора KOH . Раствор упарили, осадок прокалили со щелочью и получили 9.79 л газа **A** (25°C , 1 атм), 16.8 г жидкости **B** и твердый остаток, при добавлении к которому избытка муравьиной кислоты выделилось 14.68 л газа **C** (25°C , 1 атм). При смешении газов **A** и **C** образовалась смесь с плотностью, равной плотности **A**. Установите строение и массы кислот. Предложите способ получения циклопентанола из вещества **B** с использованием только неорганических реагентов. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. При добавлении к смеси одноосновных карбоновых кислот избытка щелочи образуются соли, которые при прокаливании со щелочью декарбоксилируются с образованием углеводородов:



Можно предположить, что вещество **A** – это газообразный углеводород, вещество **B** – это жидкий углеводород, а твердый остаток – это смесь карбоната калия и щелочи. При добавлении к этой смеси муравьиной кислоты выделяется углекислый газ (газ **C**).



Количество газа **C**:

$$v(\text{C}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 14.68}{8.314 \cdot 298} = 0.6 \text{ моль.}$$

Рассчитаем количество вещества **A**:

$$v(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 9.79}{8.314 \cdot 298} = 0.4 \text{ моль.}$$

При смешении газов **A** и **C** образовалась смесь с плотностью, равной плотности **A**. Следовательно молярные массы газов **A** и **C** равны. Газ **C** – это CO_2 , тогда газ **A** – это углеводород с молярной массой 44 г/моль, C_3H_8 . Формула соответствующей кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

Поскольку общее количество углекислого газа 0.6 моль, а количество C_3H_8 0.4 моль, то количество вещества **B** составляет $0.6 - 0.4 = 0.2$ моль. Отсюда

$$M_{\text{B}} = m / v = 16.8 / 0.2 = 84 \text{ г/моль.}$$

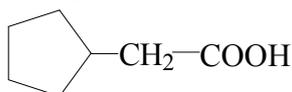
Это C_6H_{12} , тогда формула кислоты $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$.

По условию задачи одна из кислот не содержит первичных, а вторая не содержит третичных атомов углерода. Тогда $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$ – это циклогексанкарбоновая кислота, а $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ – это бутановая (масляная) кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

$$m(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}) = 0.2 \cdot 128 = 25.6 \text{ г,}$$

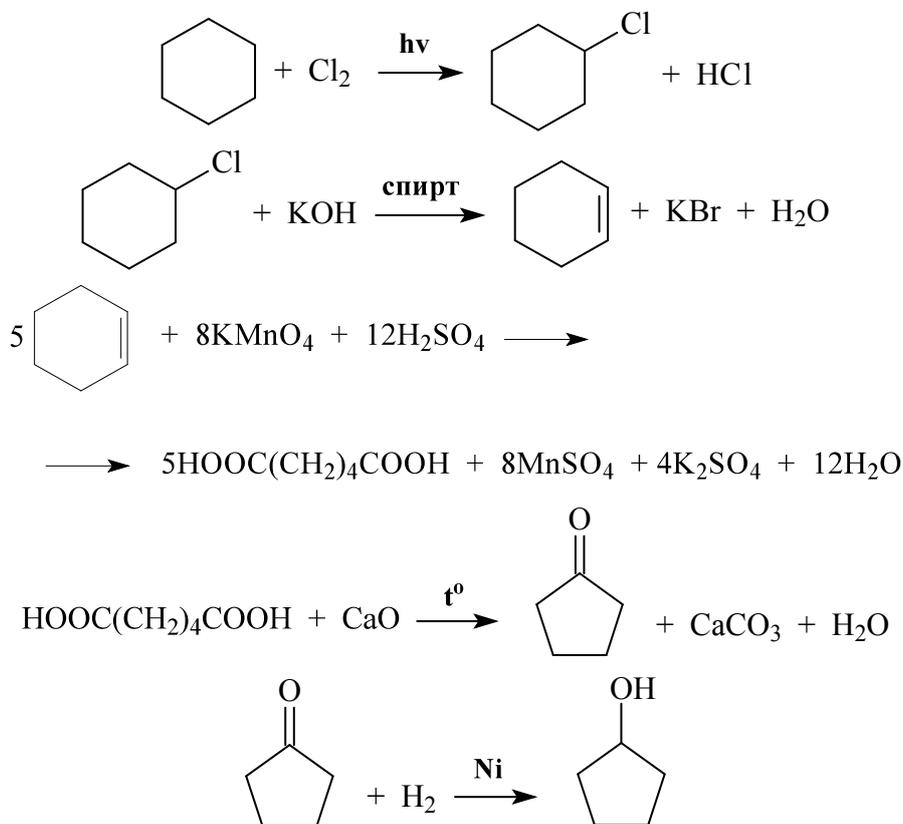
$$m(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 0.4 \cdot 88 = 35.2 \text{ г.}$$

Альтернативный вариант: кислота, не содержащая первичных атомов углерода – циклопентилуксусная кислота $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$:



Это решение принималось как верное.

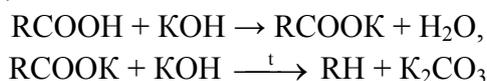
Синтез циклопентанола:



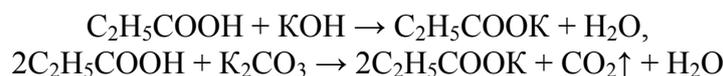
Ответ: 25.6 г циклогексанкарбоновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$ и 35.2 г бутановой $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

3. К смеси двух одноосновных карбоновых кислот, одна из которых не содержит первичных, а вторая не содержит третичных атомов углерода, добавили избыток концентрированного раствора KOH. Раствор упарили, осадок прокалили со щелочью и получили 7.34 л газа **A** (25°C, 1 атм), 18.4 г жидкости **B** и твердый остаток, при добавлении к которому избытка пропионовой кислоты выделилось 12.23 л газа **C** (25°C, 1 атм). При смешении газов **A** и **C** образовалась смесь с плотностью, равной плотности **A**. Установите строение и массы кислот. Предложите способ получения фенилглицина (амино(фенил)уксусной кислоты) из вещества **B** с использованием только неорганических реагентов. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. При добавлении к смеси одноосновных карбоновых кислот избытка щелочи образуются соли, которые при прокаливании со щелочью декарбоксилируются с образованием углеводородов:



Можно предположить, что вещество **A** – это газообразный углеводород, вещество **B** – это жидкий углеводород, а твердый остаток – это смесь карбоната калия и щелочи. При добавлении к этой смеси пропионовой кислоты выделяется углекислый газ (газ **C**).



Количество газа С:

$$v(\text{C}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 12.23}{8.314 \cdot 298} = 0.5 \text{ моль.}$$

Рассчитаем количество вещества А:

$$v(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 7.34}{8.314 \cdot 298} = 0.3 \text{ моль.}$$

При смешении газов А и С образовалась смесь с плотностью, равной плотности А. Следовательно молярные массы газов А и С равны. Газ С – это CO_2 , тогда газ А – это углеводород с молярной массой 44 г/моль, C_3H_8 . Формула соответствующей кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

Поскольку общее количество углекислого газа 0.5 моль, а количество C_3H_8 0.3 моль, то количество вещества В – 0.2 моль. Отсюда

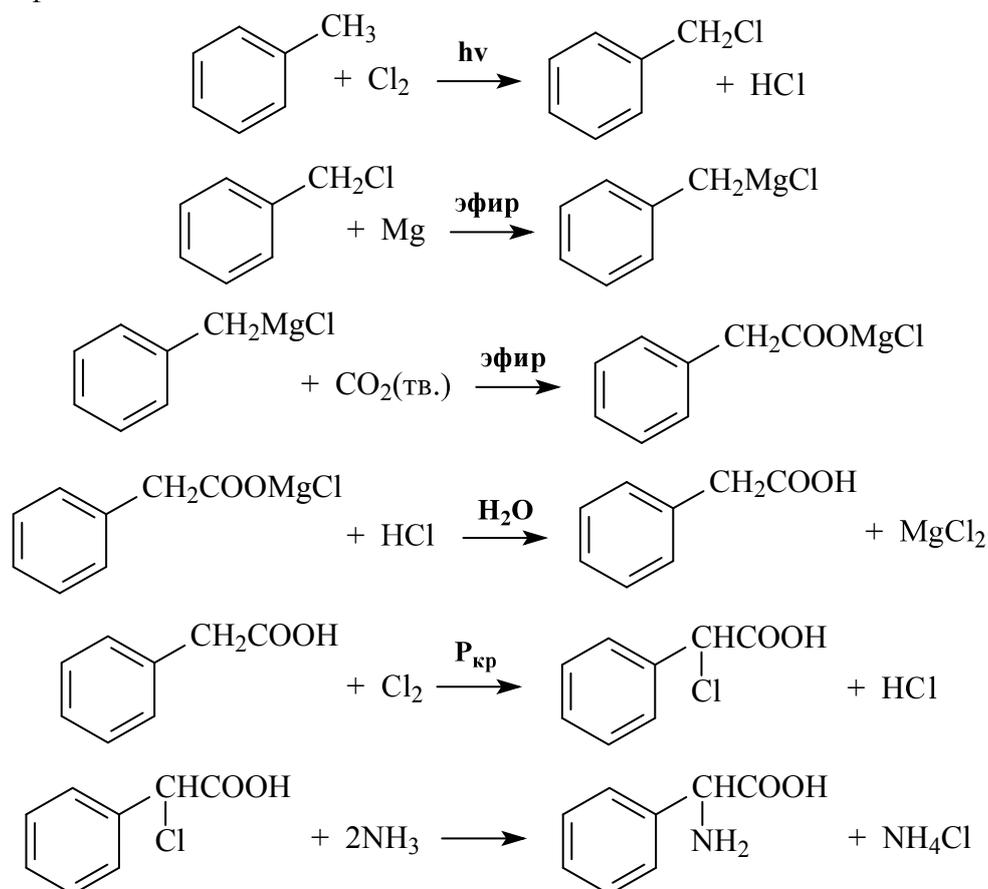
$$M_{\text{B}} = m / v = 18.4 / 0.2 = 92 \text{ г/моль.}$$

Это толуол C_7H_8 . Тогда формула кислоты $\text{C}_7\text{H}_7\text{COOH}$. По условию задачи одна из кислот не содержит первичных, а вторая не содержит третичных атомов углерода. Тогда $\text{C}_7\text{H}_7\text{COOH}$ – это фенилуксусная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—COOH}$, а $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ – это бутановая (масляная) кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Массы кислот:

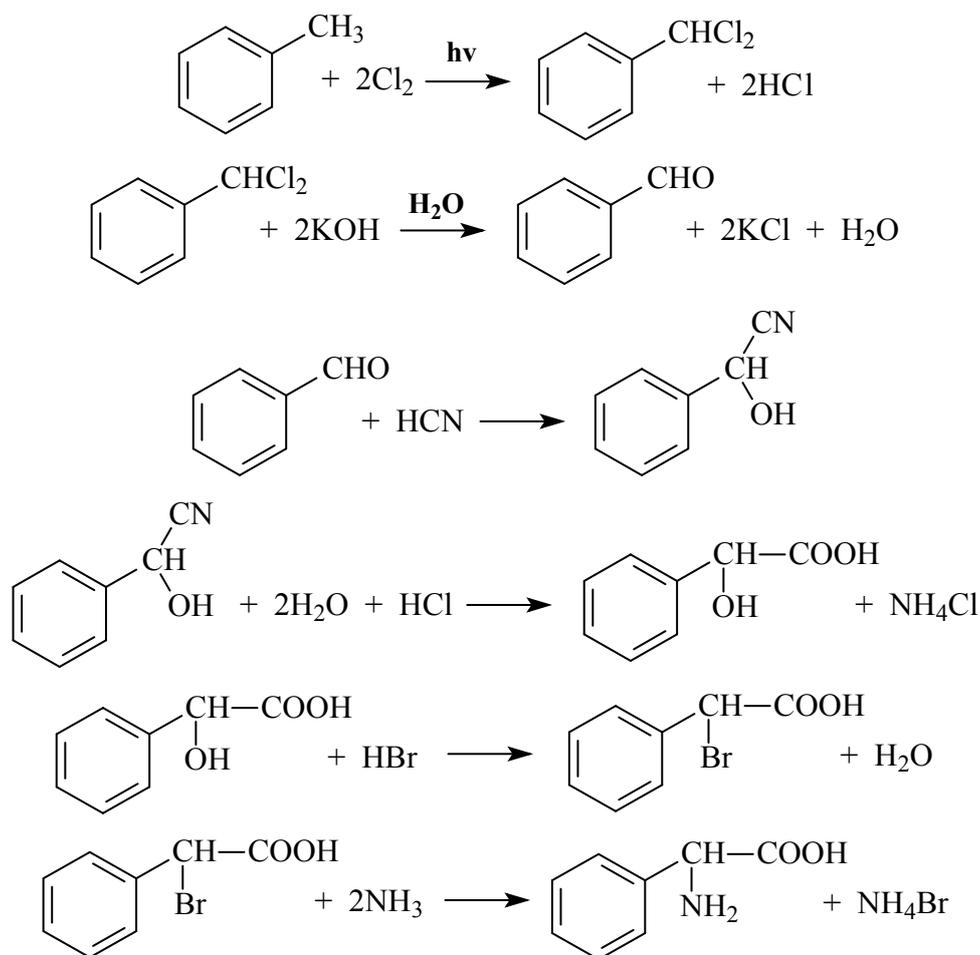
$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}) = 0.2 \cdot 136 = 27.2 \text{ г.}$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 0.3 \cdot 88 = 26.4 \text{ г.}$$

Синтез фенилглицина:



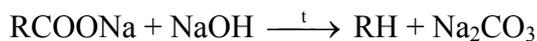
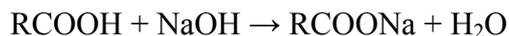
Альтернативный вариант решения:



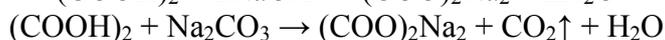
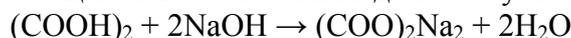
Ответ: 27.2 г фенилуксусной кислоты $\text{C}_7\text{H}_7\text{COOH}$ и 26.4 г бутановой $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

4. К смеси двух одноосновных карбоновых кислот, одна из которых не содержит первичных, а вторая не содержит вторичных атомов углерода, добавили избыток концентрированного раствора NaOH . Раствор упарили, осадок прокалили со щелочью и получили 4.89 л газа **A** (25°C , 1 атм), 27.6 г жидкости **B** и твердый остаток, при добавлении к которому избытка щавелевой кислоты выделилось 12.23 л газа **C** (25°C , 1 атм). При смешении газов **A** и **C** образовалась смесь с плотностью, равной плотности **A**. Установите строение и массы кислот. Предложите способ получения *m*-нитроминдальной (гидрокси(3-нитро-фенил)уксусной) кислоты из веществ **A** и **B** с использованием только неорганических реагентов. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. При добавлении к смеси одноосновных карбоновых кислот избытка щелочи образуются соли, которые при прокаливании со щелочью декарбоксилируются с образованием углеводородов:



Можно предположить, что вещество **A** – это газообразный углеводород, вещество **B** – это жидкий углеводород, а твердый остаток – это смесь карбоната натрия и избытка щелочи. При добавлении к этой смеси щавелевой кислоты выделяется углекислый газ (газ **C**).



Количество газа **C**:

$$v(\text{C}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 12.23}{8.314 \cdot 298} = 0.5 \text{ моль.}$$

Рассчитаем количество вещества А:

$$v(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 4.89}{8.314 \cdot 298} = 0.2 \text{ моль.}$$

При смешении газов А и С образовалась смесь с плотностью, равной плотности А. Следовательно молярные массы газов А и С равны. Газ С – это CO_2 , тогда газ А – это углеводород с молярной массой 44 г/моль, пропан C_3H_8 . Формула соответствующей кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

Поскольку общее количество углекислого газа 0.5 моль, а количество C_3H_8 0.2 моль, то количество вещества В – 0.3 моль. Отсюда

$$M_{\text{B}} = m / v = 27.6 / 0.3 = 92 \text{ г/моль.}$$

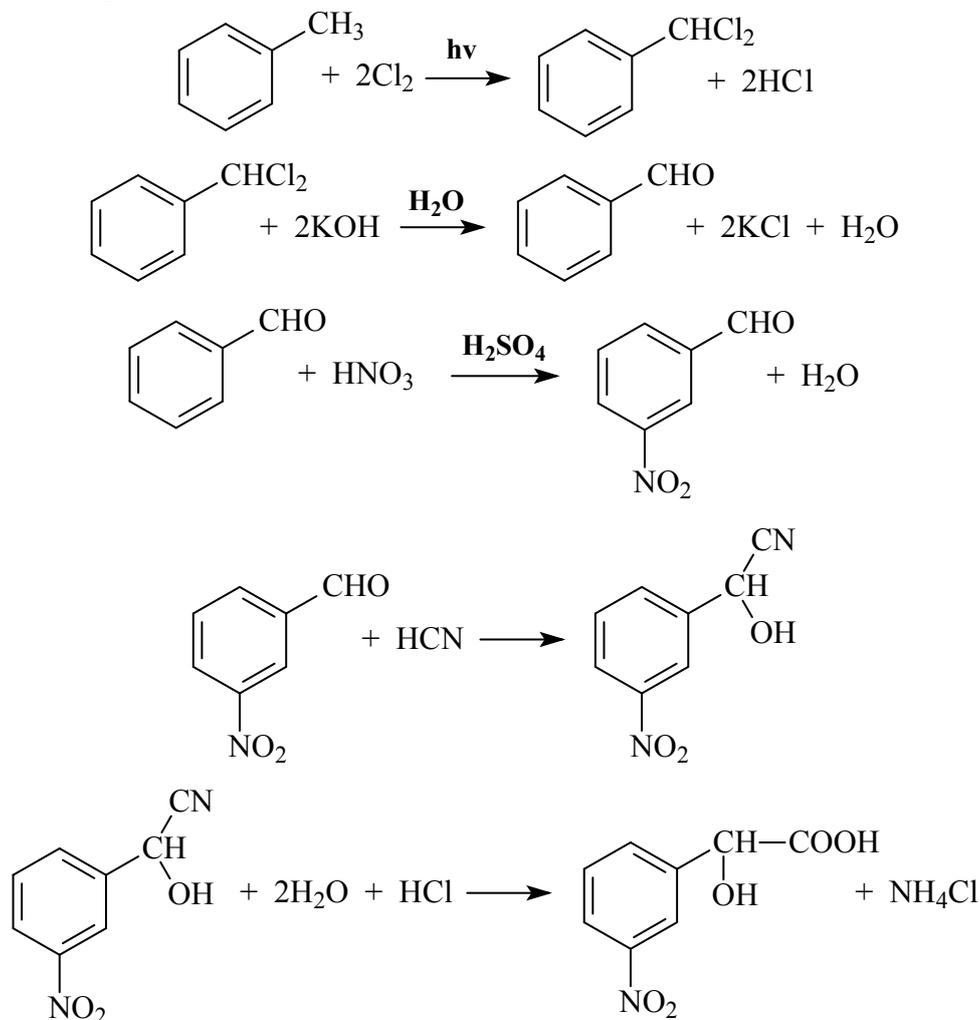
Это толуол C_7H_8 . Тогда формула кислоты $\text{C}_7\text{H}_7\text{COOH}$.

По условию задачи одна из кислот не содержит первичных, а вторая не содержит вторичных атомов углерода. Тогда $\text{C}_7\text{H}_7\text{COOH}$ – это фенилуксусная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ – это метилпропановая (изомасляная) кислота $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$.

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}) = 0.3 \cdot 136 = 40.8 \text{ г,}$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 0.2 \cdot 88 = 17.6 \text{ г.}$$

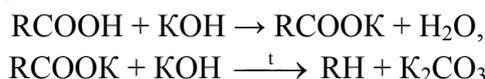
Синтез *m*-нитроминдальной кислоты:



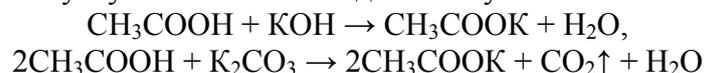
Ответ: 40.8 г фенилуксусной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$, 17.6 г метилпропановой кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

5. К смеси двух одноосновных карбоновых кислот, одна из которых не содержит первичных, а вторая не содержит вторичных атомов углерода, добавили избыток концентрированного раствора КОН. Раствор упарили, осадок прокалили со щелочью и получили 8.56 л газа **A** (25°C, 1 атм), 17.5 г жидкости **B** и твердый остаток, при добавлении к которому избытка уксусной кислоты выделилось 14.68 л газа **C** (25°C, 1 атм). При смешении газов **A** и **C** образовалась смесь с плотностью, равной плотности **A**. Установите строение и массы кислот. Предложите способ получения глутаминовой кислоты из вещества **B** с использованием только неорганических реагентов. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. При добавлении к смеси одноосновных карбоновых кислот избытка щелочи образуются соли, которые при прокаливании со щелочью декарбоксилируются с образованием углеводов:



Можно предположить, что вещество **A** – это газообразный углеводород, вещество **B** – это жидкий углеводород, а твердый остаток – это смесь карбоната калия и щелочи. При добавлении к этой смеси уксусной кислоты выделяется углекислый газ (газ **C**).



Количество газа **C**:

$$\nu(\text{C}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 14.68}{8.314 \cdot 298} = 0.6 \text{ моль.}$$

Рассчитаем количество вещества **A**:

$$\nu(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 8.56}{8.314 \cdot 298} = 0.35 \text{ моль.}$$

При смешении газов **A** и **C** образовалась смесь с плотностью, равной плотности **A**. Следовательно, молярные массы газов **A** и **C** равны. Газ **C** – это CO_2 , тогда газ **A** – это углеводород с молярной массой 44 г/моль, пропан C_3H_8 . Формула соответствующей кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

Поскольку общее количество углекислого газа 0.6 моль, а количество C_3H_8 – 0.35 моль, то количество вещества **B** – 0.25 моль. Отсюда

$$M_B = m / \nu = 17.5 / 0.25 = 70 \text{ г/моль.}$$

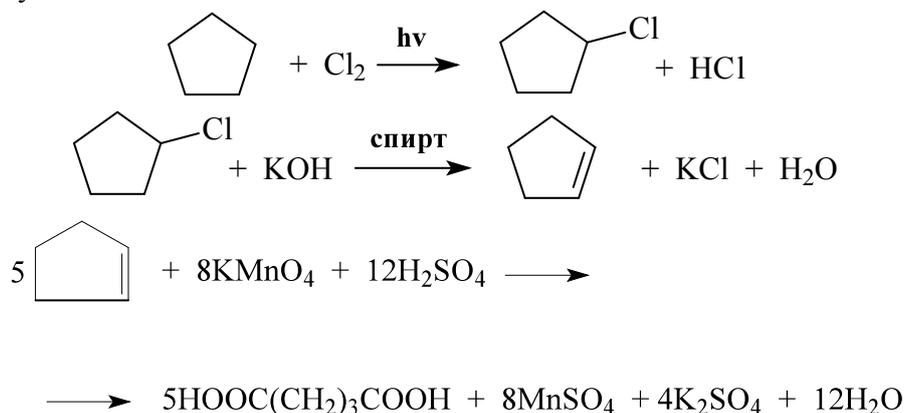
Это C_5H_{10} . Тогда формула кислоты – $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$.

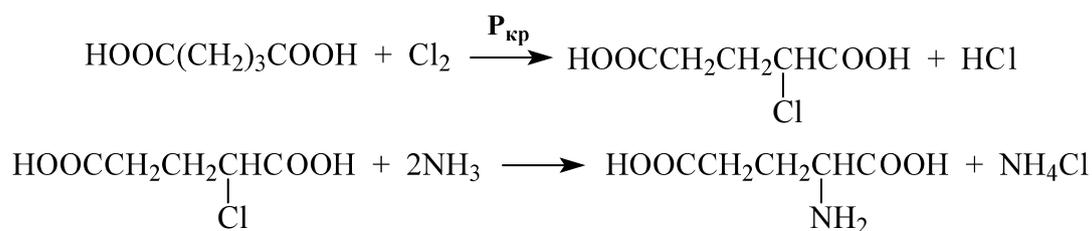
По условию задачи одна из кислот не содержит первичных, а вторая не содержит третичных атомов углерода. Тогда $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$ – это циклопентанкарбоновая кислота, а $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ – это метилпропановая (изомасляная) кислота $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$. Массы кислот:

$$m(\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}) = 0.25 \cdot 114 = 28.5 \text{ г,}$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 0.35 \cdot 88 = 30.8 \text{ г.}$$

Синтез глутаминовой кислоты:

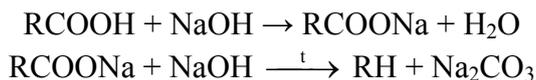




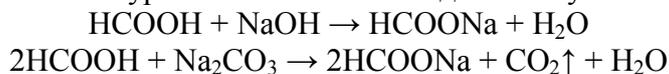
Ответ: 28.5 г циклопентановой кислоты $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$, 30.8 г метилпропановой кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

6. К смеси двух одноосновных карбоновых кислот, одна из которых не содержит первичных атомов углерода, добавили избыток концентрированного раствора NaOH . Раствор упарили, осадок прокалили со щелочью и получили 979 мл газа **A** (25°C , 1 атм), 4.2 г жидкости **B** и твердый остаток, при добавлении к которому избытка муравьиной кислоты выделилось 2.445 л газа **C** (25°C , 1 атм). Плотность смеси газов **A** и **C** равна плотности аргона. Установите строение и массы кислот. Предложите способ получения α -оксиглutarовой (2-гидроксипентандиовой) кислоты из вещества **B** с использованием только неорганических реагентов. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. При добавлении к смеси одноосновных карбоновых кислот избытка щелочи образуются соли, которые при прокаливании со щелочью декарбоксилируются с образованием углеводородов:



Можно предположить, что вещество **A** – это газообразный углеводород, вещество **B** – это жидкий углеводород, а твердый остаток – это смесь карбоната натрия и избытка щелочи. При добавлении к этой смеси муравьиной кислоты выделяется углекислый газ (газ **C**).



Количество газа **C**:

$$\nu(\text{C}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 2.445}{8.314 \cdot 298} = 0.1 \text{ моль.}$$

Рассчитаем количество вещества **A**:

$$\nu(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.979}{8.314 \cdot 298} = 0.04 \text{ моль.}$$

Поскольку $M_{\text{Ar}} = 40$ г/моль, значит, $M_{\text{cp}} = 40$ г/моль.

$$M_{\text{cp}} = (\nu \cdot M_{\text{A}} + \nu \cdot M_{\text{C}}) / (\nu_{\text{A}} + \nu_{\text{C}}),$$

$$40 = (0.04M_{\text{A}} + 0.1 \cdot 44) / 0.14.$$

Отсюда $M_{\text{A}} = 30$ г/моль. Это этан C_2H_6 , тогда формула кислоты – $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

Поскольку общее количество углекислого газа 0.1 моль, а количество C_2H_6 – 0.04 моль, то количество вещества **B** – 0.06 моль. Отсюда

$$M_{\text{B}} = m / \nu = 4.2 / 0.06 = 70 \text{ г/моль.}$$

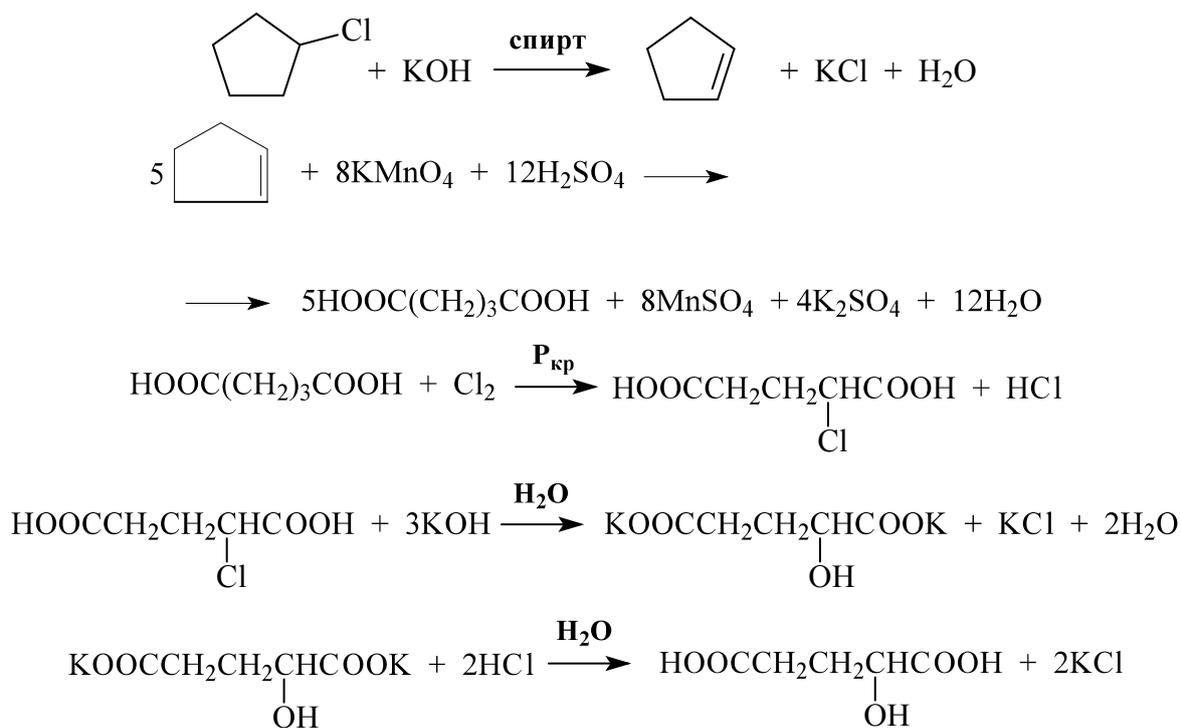
Это C_5H_{10} , тогда формула кислоты $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$. По условию задачи, одна из кислот не содержит первичных атомов углерода. Тогда $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$ – это циклопентанкарбоновая кислота, а $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ – это пропионовая кислота. Массы кислот:

$$m(\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}) = 0.06 \cdot 114 = 6.84 \text{ г,}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 0.04 \cdot 74 = 2.96 \text{ г.}$$

Синтез 2-гидроксипентандиовой кислоты:

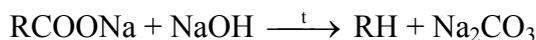
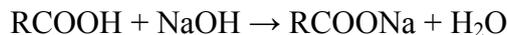




Ответ: 6.84 г циклопентанкарбоновой кислоты $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$, 2.96 г пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

7. К смеси двух одноосновных карбоновых кислот, одна из которых не содержит первичных атомов углерода, добавили избыток концентрированного раствора NaOH . Раствор упарили, осадок прокалили со щелочью и получили 489 мл газа **A** (25°C , 1 атм), 2.34 г жидкости **B** и твердый остаток, при добавлении к которому избытка серной кислоты выделилось 1.223 л газа **C** (25°C , 1 атм). Плотность смеси газов **A** и **C** по неону составила 2.0. Установите строение и массы кислот. Предложите способ получения пропиофенона (фенилэтилкетона) из веществ **A** и **B** с использованием только неорганических реагентов. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. При добавлении к смеси одноосновных карбоновых кислот избытка щелочи образуются соли, которые при прокаливании со щелочью декарбоксилируются с образованием углеводородов:



Можно предположить, что вещество **A** – это газообразный углеводород, вещество **B** – это жидкий углеводород, а твердый остаток – это смесь карбоната натрия и избытка щелочи. При добавлении к этой смеси серной кислоты выделяется углекислый газ (газ **C**).



Количество газа **C**:

$$v(\text{C}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 1.223}{8.314 \cdot 298} = 0.05 \text{ моль.}$$

Рассчитаем количество вещества **A**:

$$v(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.489}{8.314 \cdot 298} = 0.02 \text{ моль.}$$

Плотность смеси по неону $D_{\text{Ne}} = 2$, откуда $M_{\text{ср}} = 2 \cdot 20 = 40$ г/моль.

$$M_{\text{ср}} = (vM_{\text{A}} + vM_{\text{C}}) / (v_{\text{A}} + v_{\text{C}}),$$

$$40 = (0.02M_{\text{A}} + 0.05 \cdot 44) / 0.07.$$

Отсюда $M_A = 30$ г/моль, это этан C_2H_6 . Тогда формула кислоты – C_2H_5COOH .

Поскольку общее количество углекислого газа – 0.05 моль, а количество C_2H_6 составляет 0.02 моль, то количество вещества **В** – 0.03 моль. Отсюда

$$M_B = m / \nu = 2.34 / 0.03 = 78 \text{ г/моль.}$$

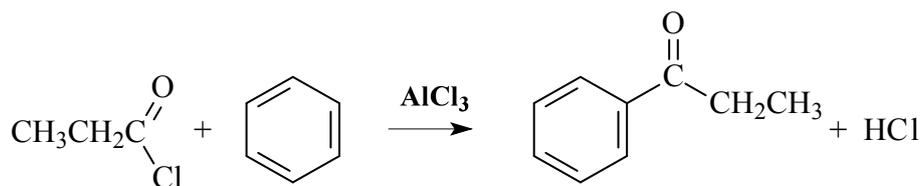
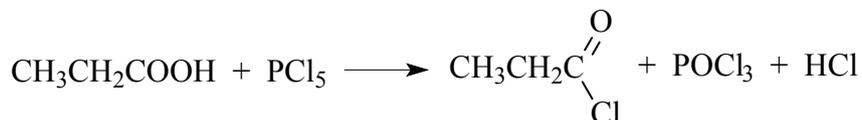
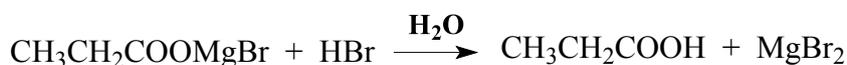
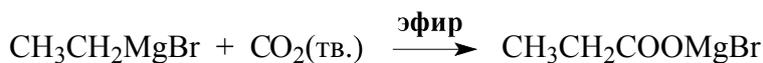
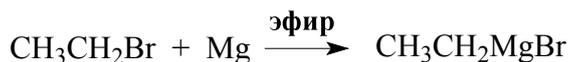
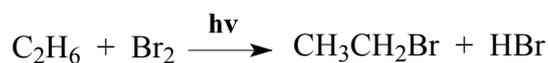
Это бензол C_6H_6 . Тогда формула кислоты C_6H_5COOH .

По условию задачи одна из кислот не содержит первичных атомов углерода. Тогда C_6H_5COOH – это бензойная кислота, а C_2H_5COOH – это пропионовая кислота. Массы кислот:

$$m(C_6H_5COOH) = 0.03 \cdot 122 = 3.66 \text{ г,}$$

$$m(C_2H_5COOH) = 0.02 \cdot 74 = 1.48 \text{ г.}$$

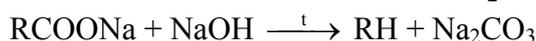
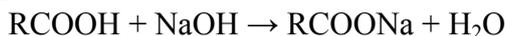
Синтез фенилэтилкетона:



Ответ: 3.66 г бензойной кислоты C_6H_5COOH , 1.48 г пропионовой кислоты C_2H_5COOH .

8. К смеси двух одноосновных карбоновых кислот, одна из которых не содержит первичных, а вторая не содержит вторичных атомов углерода, добавили избыток концентрированного раствора NaOH. Раствор упарили, осадок прокалили со щелочью и получили 489 мл газа **А** (25°C, 1 атм), 7.8 г жидкости **В** и твердый остаток, при добавлении к которому избытка серной кислоты выделилось 2.936 л газа **С** (25°C, 1 атм). Плотность смеси газов **А** и **С** по неону составила 2.3. Установите строение и массы кислот. Предложите способ получения 5-бромсалициловой (5-бром-2-гидроксibenзойной) кислоты из вещества **В** с использованием только неорганических реагентов. Напишите уравнения протекающих реакций.

Решение. При добавлении к смеси одноосновных карбоновых кислот избытка щелочи образуются соли, которые при прокаливании со щелочью декарбоксилируются с образованием углеводородов:



Можно предположить, что вещество **А** – это газообразный углеводород, вещество **В** – это жидкий углеводород, а твердый остаток – это смесь карбоната натрия и избытка щелочи. При добавлении к этой смеси серной кислоты выделяется углекислый газ (газ **С**).



Количество газа **С**:

$$\nu(C) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 2.936}{8.314 \cdot 298} = 0.12 \text{ моль.}$$

Рассчитаем количество вещества А:

$$v(A) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \cdot 0.489}{8.314 \cdot 298} = 0.02 \text{ моль.}$$

Плотность смеси по неону $D_{\text{Ne}} = 2.3$, отсюда $M_{\text{cp}} = 2.3 \cdot 20 = 46$ г/моль.

$$M_{\text{cp}} = (vM_A + vM_C) / (v_A + v_C),$$

$$46 = (0.02M_A + 0.12 \cdot 44) / 0.14.$$

Отсюда $M_A = 58$ г/моль, это C_4H_{10} . Тогда формула кислоты – $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$.

Поскольку общее количество углекислого газа 0.12 моль, а количество C_4H_{10} 0.02 моль, то количество вещества В – 0.1 моль. Отсюда

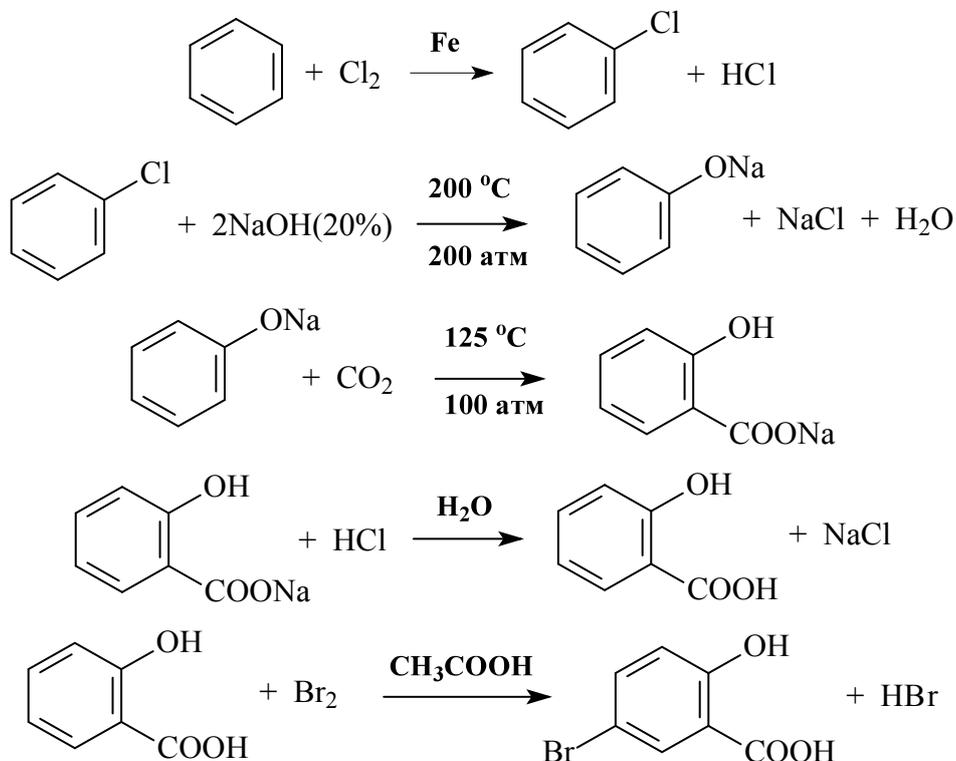
$$M_B = m / v = 7.8 / 0.1 = 78 \text{ г/моль.}$$

Это C_6H_6 , тогда формула кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. По условию задачи, одна из кислот не содержит первичных, а вторая не содержит вторичных атомов углерода. Тогда $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – это бензойная кислота, а $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ – это 2,2-диметилпропановая (триметилуксусная) кислота $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$. Массы кислот:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0.1 \cdot 122 = 12.2 \text{ г,}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}) = 0.02 \cdot 102 = 2.04 \text{ г.}$$

Синтез 5-бромсалициловой кислоты:



Ответ: 12.2 г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, 2.04 г 2,2-диметилпропановой кислоты $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$.