

РЕШЕНИЯ ВСТУПИТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ХИМИИ ЛМШ – 2014

1. (8) Ниже приведены описания химических элементов. В соответствии с каждым описанием предложите химический элемент, составьте схему строения электронной оболочки его атомов и составьте одно уравнение реакции (любое), которое характеризует его химические свойства.

а) неметаллический элемент первой группы.

б) наиболее активный галоген.

в) неметаллический элемент второго периода, атомы которого могут отдавать и принимать одинаковое число электронов.

г) металлический элемент шестого периода с полностью заполненным $5d$ -подуровнем, для которого наиболее характерны степени окисления +2 и +4.

д) наиболее активный металлический элемент пятого периода.

е) металлический элемент четвертого периода, для которого характерны степени окисления +1 и +2.

Решение (по 0,5 балла за каждый правильно определенный элемент, 0,5 балла за строение его электронной оболочки, по 1 баллу за уравнение реакции, всего за задание $2 \times 6 = 12$ баллов).

а) Водород. $1s^2$. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.

б) Фтор. $1s^2 2s^2 2p^5$. $2F_2 + H_2O = 2HF + OF_2$.

в) Углерод. $1s^2 2s^2 2p^2$. $C + 4HNO_3 = CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$.

г) Свинец. $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$. $2Pb + 2H_2O + O_2 = 2Pb(OH)_2$.

д) Рубидий. $[Kr] 5s^1$. $2Rb + 2H_2O = 2RbOH + H_2$.

е) Медь. $[Ar] 3d^{10} 4s^1$. $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

2. (8) Закончите уравнения ядерных превращений:

Решение (по 1 баллу за уравнение, всего 6 баллов).

а) ${}^{54}_{24}Cr + {}^1_1H \rightarrow {}^{54}_{25}Mn + {}^1_0n$;

б) ${}^{70}_{30}Zn + {}^1_1p \rightarrow {}^{70}_{31}Ga + {}^1_0n$;

в) ${}^{56}_{26}Fe + {}^2_1H \rightarrow {}^{57}_{27}Co + {}^1_0n$;

г) ${}^{196}_{79}Au + {}^3_1H \rightarrow {}^{194}_{77}Ir + {}^1_1H + {}^4_2He$;

д) ${}^{209}_{83}Bi + {}^4_2He \rightarrow {}^{211}_{85}At + 2{}^1_0n$;

е) ${}^{19}_9F + {}^4_2He \rightarrow {}^{22}_{10}Ne + {}^1_1p$.

3. (8) Шар объёмом 500 мл заполнили кислородом (при н. у.) и взвесили. Во втором опыте этот же шар заполнили смесью озона и кислорода и также взвесили. Разница в массах в двух измерениях составила 0,030 г.

а) Какой шар тяжелее: заполненный кислородом или смесью кислорода и озона? Ответ объясните.

б) Рассчитайте объёмную долю озона в смеси.

Решение.

а) (2 балла) Число молекул в шаре в обоих опытах одинаковое согласно с законом Авогадро. Но во втором опыте вместо части молекул кислорода присутствуют более тяжёлые молекулы озона. Следовательно, во втором опыте шар тяжелее.

б) (5 баллов) Масса кислорода в шаре в первом опыте $0,5 \text{ л} \cdot 32 \text{ г/моль} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,714 \text{ г}$.

Следовательно, масса газовой смеси во втором опыте $0,714 \text{ г} + 0,030 \text{ г} = 0,744 \text{ г}$, из чего можем составить систему уравнений:

$$m(\text{O}_2) + m(\text{O}_3) = 0.744;$$

$$V(\text{O}_2) + V(\text{O}_3) = 0.5.$$

Выразим массу и объём газов через количество вещества и преобразуем систему:

$$n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) + n(\text{O}_3) \cdot M(\text{O}_3) = 0.744;$$

$$(n(\text{O}_2) + n(\text{O}_3)) \cdot V_m = 0.5$$

Получили систему уравнений, решением которой получаем $n(\text{O}_2) = 0,02043$ моль и $n(\text{O}_3) = 0,001875$ моль, следовательно, объёмная доля озона равна $0,001875 / 0,0223 = 0,084$ или 8,4 %.

4. (8) Имеются два одинаковых по размерам кубика, изготовленных из золота и алюминия. В каком из них содержится большее число атомов? Во сколько раз?

Решение (6 баллов).

Применяя привычные уравнения для расчётов основных величин в химии, выводим формулу для расчёта числа атомов в определенном объёме твердого вещества:

$$N = n \cdot N_A;$$

$$N = \frac{m}{M} \cdot N_A;$$

$$N = \frac{V \cdot \rho}{M} \cdot N_A.$$

Определим отношение числа атомов в золотом и алюминиевом кубиках (заметим, что кубики одинаковых размеров имеют одинаковые объёмы):

$$\frac{N(\text{Au})}{N(\text{Al})} = \frac{V(\text{Au}) \cdot \rho(\text{Au}) \cdot M(\text{Al})}{M(\text{Au}) \cdot V(\text{Al}) \cdot \rho(\text{Al})} = \frac{\rho(\text{Au}) \cdot M(\text{Al})}{M(\text{Au}) \cdot \rho(\text{Al})}.$$

Плотность и молярную массу золота и алюминия берём в справочнике и получаем, что

$$\frac{N(\text{Au})}{N(\text{Al})} = \frac{19,32 \text{ г/см}^3 \cdot 26,98 \text{ г/моль}}{196,97 \text{ г/моль} \cdot 2,702 \text{ г/см}^3} = 0,98$$

Таким образом, в одинаковых кубиках атомов меньше в золотом кубике в 0,98 раза. Хотя можно было бы утверждать, что в обоих кубиках атомов практически одинаково.

5. (8) При сжигании вещества **A** в кислороде образовалась вода объёмом 3,6 мл и азот объёмом 2,24 л (н. у.). Относительная плотность паров этого вещества по водороду равна 16. Определите молекулярную формулу вещества **A**.

Решение (6 баллов).

В состав вещества **A** однозначно входит водород и азот, а также может входить кислород, то есть в общем виде формулу вещества **A** можно записать следующим образом: N_xH_y или $\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Для определения соотношения индексов рассчитаем количество вещества:

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 3,6 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} / 18 \text{ г/моль} = 0,4 \text{ моль};$$

$$n(\text{N}) = 2n(\text{N}_2) = 2 \cdot 2,24 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,2 \text{ моль}.$$

Таким образом, $x : y = 1 : 2$. Исходя из плотности вещества **A** по водороду молярная масса его равна 32 г/моль. Такой молярной массе и определённому выше соотношению соответствуют только формулы N_2H_4 и NH_2O . Однако, в действительности может существовать только вещество с первой формулой, следовательно, вещество **A** – это N_2H_4 (гидразин).

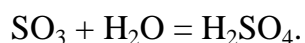
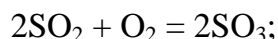
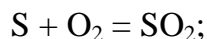
6. (8) Твердое вещество **А** жёлтого цвета взаимодействует с газом **Б** без цвета и запаха с образованием бесцветного газа **В** с резким запахом. Газ **В** в присутствии катализатора реагирует с газом **Б**, образуя твёрдое в обычных условиях вещество **Г**. При растворении **Г** в воде образуется кислота **Д**.

- а) Расшифруйте вещества **А – Д**.
б) Составьте уравнения упомянутых реакций.

Решение.

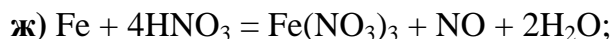
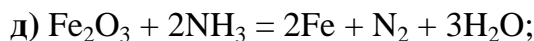
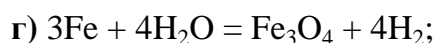
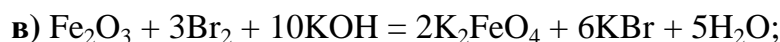
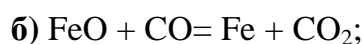
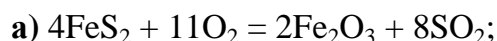
а) (по 1 баллу за вещество, всего 5 баллов) **А – S, Б – O₂, В – SO₂, Г – SO₃, Д – H₂SO₄.**

б) (по 1 баллу за уравнение, всего 3 балла)

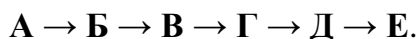


7. (8-9) В школьном коридоре найдена разорванная шпаргалка, на которой остались только правые части уравнений. Восстановите уравнения реакций, если все коэффициенты расставлены правильно.

Решение (по 1 баллу за уравнение минус 0,5 балла за неправильные коэффициенты, всего 10 баллов).



8. (8-9) Вещества **А, Б и В** являются оксидами элемента **Х**, а вещества **Д и Е** – гидроксидами того же элемента **Х**. Массовая доля **Х** в веществе **В** составляет 77,78 %. Для приведенных веществ возможна следующая цепочка превращений:



- а) Определите элемент **Х**.
б) Установите формулы соединений **А – Е**.
в) Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить приведенную цепочку превращений и укажите условия проведения каждой реакции.

Решение.

а) (1 балл за определение элемента, 4 балла за математическое обоснование) Поскольку вещество **В** – оксид состава X_aO_b , в котором массовая доля кислорода составляет 0,2222, то молярную массу оксида можно рассчитать следующим образом:

$$w(O) = \frac{16b}{M(X_aO_b)} = 0,2222, \text{ то молярная масса оксида равна } M = 72b.$$

Индексы в соединении должны быть целочисленными, поэтому:

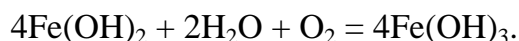
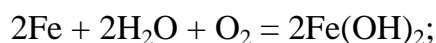
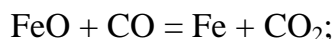
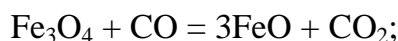
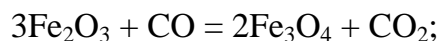
при $b = 1$, $M = 72$ (FeO или Si_2O или N_4O)

при $b = 2$, $M = 144$ (Fe_2O_2 или CdO_2 или Si_4O_2 или N_8O_2)

Дальнейший перебор не имеет смысла, поэтому единственным подходящим элементом является железо.

б) (по 1 баллу за соединение, всего 6 баллов) **А** – Fe_2O_3 , **Б** – Fe_3O_4 , **В** – FeO , **Г** – Fe (или растворимая соль железа(II)), **Д** – $\text{Fe}(\text{OH})_2$, **Е** – $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

в) (по 1 баллу за уравнение, минус по 0,5 балла за неправильные коэффициенты, всего 5 баллов)



9. (8-9) При прокаливании смеси карбоната кальция и нитрата натрия получили смесь газов, плотность которой при 45°C и давлении 152 кПа составляет 1,92 г/л.

а) Определите качественный состав газовой смеси.

б) Рассчитайте объёмные доли газов в смеси.

в) Рассчитайте массовую долю карбоната кальция в исходной смеси.

Решение.

а) (1 балл за качественный состав и по 0,5 балла за уравнения реакций, всего 2 балла)



Газовая смесь состоит из углекислого газа и кислорода.

б) (4 балла) Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, определяем среднюю молярную массу смеси газов:

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

$$M = \frac{m}{pV}RT = \frac{\rho RT}{p} = \frac{1,92 \text{ кг/м}^3 \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 318 \text{ К}}{1,52 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 0,0334 \text{ кг/моль}.$$

Исходя из средней молярной массы можем определить объёмные доли газов в смеси:

$$\bar{M} = M_1 \cdot \varphi_1 + M_2 \cdot \varphi_2.$$

$$44 \cdot \varphi(\text{CO}_2) + 32 \cdot \varphi(\text{O}_2) = 33,4.$$

Получаем, что $\varphi(\text{O}_2) = 0,8833$ (88,33 %), $\varphi(\text{CO}_2) = 0,1167$ (11,67 %).

в) (5 баллов) Согласно уравнениям реакций разложения солей:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) \text{ и } n(\text{O}_2) = n(\text{NaNO}_3) / 2.$$

Из значений объёмных долей газов в смеси:

$$\frac{\varphi(\text{O}_2)}{\varphi(\text{CO}_2)} = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CO}_2)} = \frac{n(\text{NaNO}_3) / 2}{n(\text{CaCO}_3)} = \frac{0,8333}{0,1167}.$$

$$\text{Откуда } n(\text{NaNO}_3) = 14,28 \cdot n(\text{CaCO}_3).$$

Определим массовую долю карбоната кальция:

$$w(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{CaCO}_3) + m(\text{NaNO}_3)} = \frac{100 \cdot n(\text{CaCO}_3)}{100 \cdot n(\text{CaCO}_3) + 85 \cdot n(\text{NaNO}_3)};$$

$$w(\text{CaCO}_3) = \frac{100 \cdot n(\text{CaCO}_3)}{100 \cdot n(\text{CaCO}_3) + 85 \cdot 14,28 \cdot n(\text{CaCO}_3)} = \frac{100}{100 + 85 \cdot 14,28} = 0,0761 \text{ или } 7,61 \%$$

10. (8-9) К насыщенному раствору сульфата магния массой 100 г добавили безводный сульфат магния массой 1 г. В осадок выпал кристаллогидрат, содержащий 1,58 г безводной соли. Растворимость сульфата магния при температуре опыта составляет 35,1 г соли на 100 г воды. Определите состав кристаллогидрата, выпавшего в осадок.

Решение (6 баллов).

Для определения состава кристаллогидрата необходимо определить его массу.

Массовая доля соли в насыщенном растворе равна $35,1 \text{ г} / 135,1 \text{ г} = 0,260$. Следовательно, масса соли в начальном насыщенном растворе $100 \text{ г} \cdot 0,26 = 26 \text{ г}$. После выпадения кристаллогидрата масса соли в оставшемся растворе составляет $26 + 1 - 1,58 = 25,42 \text{ г}$. Поскольку раствор всё равно остаётся насыщенным, то рассчитаем его массу: $25,42 \text{ г} / 0,26 = 97,77 \text{ г}$. Таким образом, можем рассчитать массу выпавшего кристаллогидрата: $100 + 1 - 97,77 = 3,23 \text{ г}$.

Исходя из массы кристаллогидрата определяем его состав $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $1 : x = n(\text{MgSO}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1,58 / 120 : (3,23 - 1,58) / 18 = 0,0132 : 0,0917 = 1 : 7$.

Состав кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

11. (9) Вычислите время, в течение которого должен быть пропущен ток силой 1,5 А через раствор соли цинка, чтобы покрыть металлическую пластинку слоем цинка толщиной $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, если общая площадь поверхности пластинки $0,1 \text{ м}^2$, а выход по току 90,5 % (плотность цинка 7133 кг/м^3).

Решение (4 балла).

Рассчитаем массу цинка, которую надо получить электролизом:

$$V(\text{Zn}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot 0,1 \text{ м}^2 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

$$m(\text{Zn}) = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot 7133 \text{ кг/м}^3 = 0,01783 \text{ кг} = 17,83 \text{ г}.$$

Используя закон Фарадея рассчитываем время электролиза:

$$n(\text{Zn}) = I \cdot t / z \cdot F \Rightarrow t = m(\text{Zn}) \cdot z \cdot F / M(\text{Zn}) \cdot I = 17,83 \text{ г} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ Кл/моль} / 65 \text{ г/моль} \cdot 1,5 \text{ А} = 35294 \text{ с} = 9,8 \text{ час}.$$

Учитывая выход по току, получаем окончательное время $9,8 / 0,905 = 10,83 \text{ час}$.

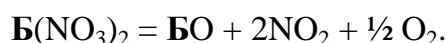
12. (9) Элементы **А** и **Б** расположены в группе ПА Периодической системы. Смесь нитратов элементов **А** и **Б** массой 9,47 г, в которой нитраты содержатся в мольном соотношении 1 : 3, прокалили до постоянной массы. При этом масса твёрдого остатка уменьшилась на 37,6%.

а) Определите элементы **А** и **Б**.

б) Рассчитайте массовые доли нитратов в исходной смеси.

Решение.

а) (8 баллов) Судя по уменьшению массы твёрдого остатка, один из нитратов разлагается до нитрита, а второй – до оксида металла. Рассмотрим следующий случай:



Пусть $n(\text{A}(\text{NO}_3)_2) = x$ моль, тогда $n(\text{B}(\text{NO}_3)_2) = 3x$ моль. Масса твёрдого остатка уменьшается на $9,47 \text{ г} \cdot 0,376 = 3,56 \text{ г}$ за счёт выделения газообразных веществ: по первой реакции выделяется x моль кислорода, а по второй реакции – $6x$ моль диоксида азота и $3/2x$ моль кислорода. Следовательно:

$$32x + 46 \cdot 6x + 32 \cdot 3/2x = 3,56.$$

Решая уравнение, получаем $x = 0,01$ моль.

Составим уравнение, описывающее массу смеси:

$$M(\text{A}(\text{NO}_3)_2) \cdot x + M(\text{B}(\text{NO}_3)_2) \cdot 3x = 9,47;$$

$$x(M(\text{A}) + 124) + 3x(M(\text{B}) + 124) = 9,47;$$

$$(M(\text{A}) + 124) + 3(M(\text{B}) + 124) = 947;$$

$$M(\text{A}) + 3M(\text{B}) = 451.$$

Подставляя различные молярные массы металлов группы IIА, получаем **А** – Са, **Б** – Ва.

б) (2 балла) Принимая во внимание результаты расчётов в предыдущем пункте: $n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,01$ моль, тогда $n(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0,03$ моль.

$$w(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)}{m_{\text{смеси}}} = \frac{0,01 \text{ моль} \cdot 164 \text{ г/моль}}{9,47 \text{ г}} = 0,1732 \text{ или } 17,32\%.$$

$$w(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 100 - 17,32 = 82,68\%.$$

13. (9-10) В результате взаимодействия кислоты **К1** с оксидом **А** образуется соль **Д1** и вода. Безводная соль **Д1** используется как сильное водоотнимающее средство для осушки некоторых органических веществ. В результате реакции обмена между растворами солей **Д1** и **Д2** образуется осадок плохо растворимой соли **Д3** и раствор соли **Е**. Соль **Д2** может быть получена при нагревании смеси растворов солей **Д4** и **Д5**. Соли **Д2**, **Д4** и **Д5** используются в качестве удобрений. Соль **Д5** может быть получена взаимодействием газа **Г1** с кислотой **К2**. Кислота **К1** может быть получена взаимодействием соли **Д3** с кислотой **К2** при нагревании.

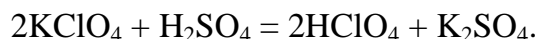
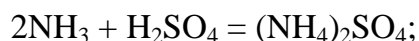
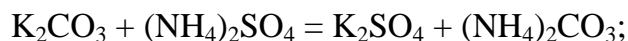
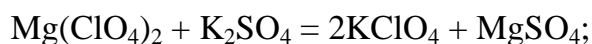
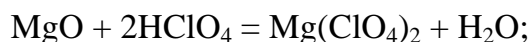
а) Определите вещества **А**, **К1**, **К2**, **Г1**, **Д1** – **Д5** и **Е**, назовите их.

б) Составьте уравнения всех упомянутых реакций.

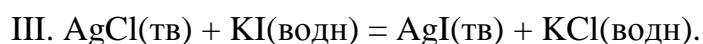
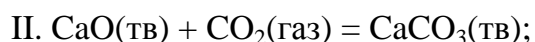
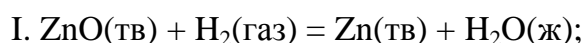
Решение.

а) (по 1 баллу за каждое вещество, всего 10 баллов) **А** – MgO, **К1** – HClO₄, **К2** – H₂SO₄, **Г1** – NH₃, **Д1** – Mg(ClO₄)₂, **Д2** – K₂SO₄, **Д3** – KClO₄, **Д4** – K₂CO₃, **Д5** – (NH₄)₂SO₄, **Е** – MgSO₄.

б) (по 1 баллу за уравнение, всего 5 баллов)



14. (9-10) Ниже приведены три уравнения обратимых реакций:



а) Найдите в соответствующих справочниках и приведите справочные данные, необходимые для ответов на нижеследующие вопросы.

б) Рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса при стандартных условиях для реакций I – II.

в) Рассчитайте константы равновесия для реакций I – III.

г) Сделайте вывод о возможности протекания реакций I – III в стандартных условиях.

д) Если реакция невозможна в стандартных условиях, то определите условия, при которых она станет возможной.

Решение.

а) (4 балла) Для ответов на вопросы необходимо знать изменения стандартной энергии Гиббса для всех веществ, участвующих в уравнениях I и II, энтальпия и энтропия веществ реакции I, а также произведение растворимости хлорида и йодида серебра.

	ZnO(тв)	H ₂ (газ)	Zn(тв)	H ₂ O(ж)	CaO(тв)	CO ₂ (газ)	CaCO ₃ (тв)
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	-318,19	0	0	-237,5	-604,2	-394,38	-1128,8
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-349,0	0	0	-285,84			
S_{298}^0 , Дж/моль·К	43,5	130,6	41,59	69,96			

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}; K_s(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}.$$

б) (2 балла)

Для реакции I: $\Delta G = -237,5 - (-318,19) = 80,69$ кДж/моль.

Для реакции II: $\Delta G = -1128,8 - (-394,38 - 604,2) = -130,22$ кДж/моль.

в) (3 балла) Для расчёта констант для реакций I и II используем уравнение: $\Delta G = -RT \ln K$, в расчётах используем значение температуры 298 К (стандартная температура).

$$K(\text{I}) = \exp(-\Delta G/RT) = \exp(-80690 / 8.314 \cdot 298) = 7,2 \cdot 10^{-15};$$

$$K(\text{II}) = \exp(-\Delta G/RT) = \exp(130220 / 8.314 \cdot 298) = 6,7 \cdot 10^{22}.$$

Реакция III, если записать её в ионном виде $\text{AgCl} + \text{I}^- = \text{AgI} + \text{Cl}^-$, очевидно, является разницей реакций диссоциации хлорида и йодида серебра. Следовательно:

$$K(\text{III}) = K_s(\text{AgCl}) / K_s(\text{AgI}) = 1,56 \cdot 10^{-10} / 1,5 \cdot 10^{-16} = 1,04 \cdot 10^6.$$

г) (2 балла) Равновесные реакции II и III в стандартных условиях сильно смещены в сторону продуктов реакции, так как константы равновесия гораздо больше 1, поэтому эти реакции в стандартных условиях возможны. Реакция I, наоборот, смещена в сторону реагентов, поэтому невозможна.

д) (3 балла) Для того, чтобы реакция стала возможна, можно увеличить температуру. При повышении температуры, согласно $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, увеличивается второй член и при определенной температуре ΔG станет меньше 0 и тогда равновесие сместится в сторону продуктов реакции. Для реакции I:

$$\Delta H_{298}^0 = -285,84 - (-349,0) = 63,16 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 = (41,59 + 69,96) - (43,5 + 130,6) = -62,55 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

$$63\,160 - T \cdot (-62,55) = 0.$$

Из последнего уравнения видим, что ни при каком значении температуры изменение энергии Гиббса не будет равным 0, так как и ΔH_{298}^0 имеет положительное значение и изменение энтропии является отрицательным. Следовательно, эта реакция невозможна ни при каких условиях.

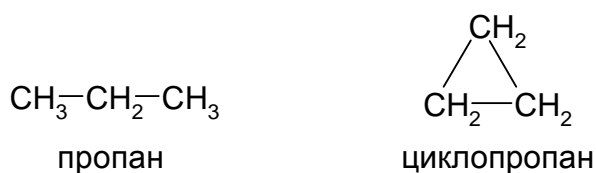
15. (9-10) Имеется смесь двух газообразных углеводородов, которая не обесцвечивает бромную воду, а молекулы этих углеводородов содержат одинаковое число атомов углерода. При сжигании 18 см^3 этой смеси образовалось 54 см^3 углекислого газа и $0,054 \text{ г}$ воды (все объемы измерены в одинаковых условиях).

- Определите молекулярные формулы углеводородов в исходной смеси.
- Составьте их структурные формулы и назовите их.
- Рассчитайте объемные доли углеводородов в смеси.

Решение.

а) (3 балла) Поскольку объем образовавшегося углекислого газа в три раза больше исходной смеси, то в молекулы углеводородов входят по 3 атома углерода. С учётом того, что углеводороды не обесцвечивают бромную воду, то всего возможно два углеводорода – пропан C_3H_8 и циклопропан C_3H_6 .

б) (2 балла)



в) (4 балла) Исходя из массы образованной при сжигании воды, определяем количество вещества водорода в смеси: $n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0,054 / 18 = 0,006$ моль.

Поскольку условия измерения газов не указаны, принимаем их за нормальные. Отсюда суммарное количество вещества газов $0,018 / 22,4 = 8 \cdot 10^{-4}$ моль.

Если принять, что $n(\text{C}_3\text{H}_8) = x$ моль, $n(\text{C}_3\text{H}_6) = y$ моль, то

$$x + y = 8 \cdot 10^{-4};$$

$$8x + 6y = 6 \cdot 10^{-3}.$$

Решая систему уравнений, получаем $n(\text{C}_3\text{H}_8) = 6 \cdot 10^{-4}$ моль, $n(\text{C}_3\text{H}_6) = 2 \cdot 10^{-4}$ моль.

$$\varphi(\text{C}_3\text{H}_8) = 6 / 8 = 0,75 \text{ или } 75 \%, \varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = 25 \%.$$

16. (9-10) При сжигании органического соединения **A** массой $1,00 \text{ г}$ образовалось $3,143 \text{ г}$ газа **B**, который вызывает помутнение баритовой воды, и $1,286 \text{ г}$ бесцветной жидкости **C** (при ст. у.). Вещество **A** не обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия и образует одно монобромпроизводное, 5 дибромпроизводных (включая геометрические изомеры) и 1 гептабромпроизводное.

- Определите молекулярную формулу вещества **A**.
- Составьте структурную формулу вещества **A** и назовите его.
- Составьте структурные формулы всех упомянутых бромпроизводных и назовите их.

Решение.

а) (2 балла за проверку наличия кислорода и 2 балла за установление формулы, всего 4 балла) При сгорании органических веществ в зависимости от состава могут выделяться различные продукты, но всегда среди них будет CO_2 , который, как и SO_2 , вызывает помутнение раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Очевидно, что газ **B** – это CO_2 , а жидкость **C** – это вода. Тогда **A** содержит углерод, водород и возможно кислород (единственный элемент, который не определяется по продуктам сгорания). Проверим наличие кислорода в **A**. Масса углерода в **B**:

$$m(\text{C}) = m(\text{CO}_2) \cdot M(\text{C}) / M(\text{CO}_2) = 3,143 \text{ г} \cdot 12 \text{ г/моль} / 44 \text{ г/моль} = 0,8572 \text{ г}.$$

Масса водорода в С:

$$m(\text{H}) = 2 \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1,286 \text{ г} \cdot 1 \text{ г/моль} / 18 \text{ г/моль} = 0,1428 \text{ г}.$$

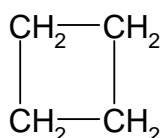
Вещество **A** не содержит кислород, так как $m(\text{A}) = m(\text{C}) + m(\text{H})$. Следовательно, **A** – это углеводород.

$$\text{Для } \text{C}_x\text{H}_y: x : y = n(\text{C}) : n(\text{H}) = 0,8572 / 12 : 0,1428 / 1 = 1 : 2.$$

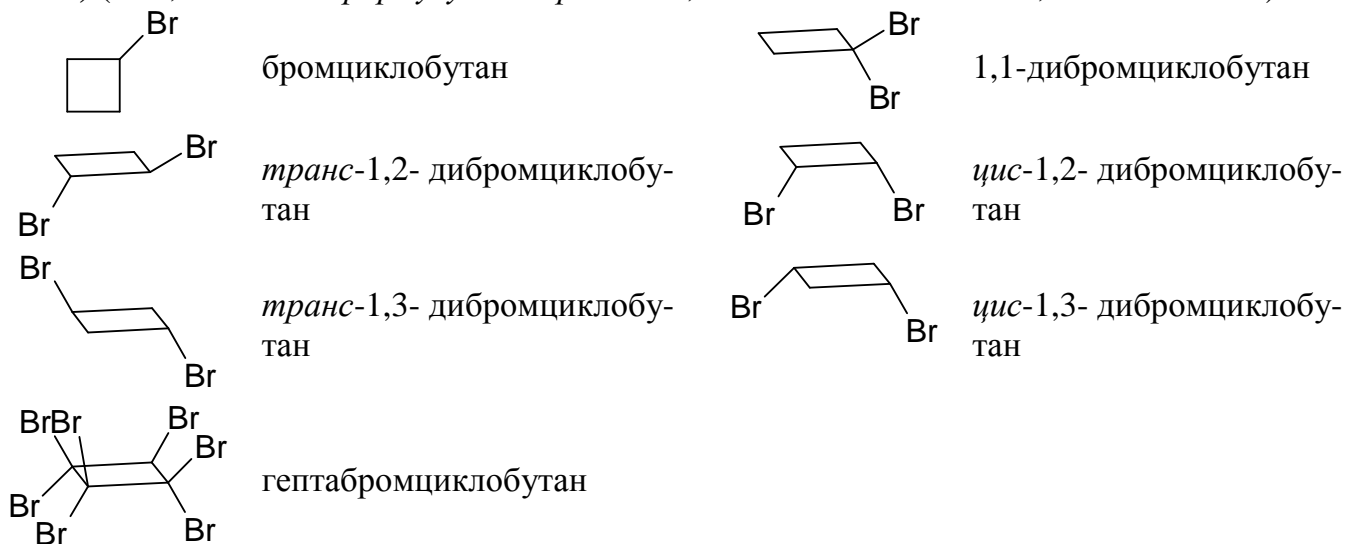
Простейшая формула – CH_2 – это алкен или циклоалкан. Так как **A** не обесцвечивает раствор перманганата калия, то **A** – циклоалкан. Так как у этого углеводорода есть 1 монобромпроизводное, то все водороды в нем одинаковые. Так как 1 гептабромпроизводное, то атомов водорода всего 8.

A – это C_4H_8 .

б) (2 балла) Циклобутан. Структурная формула:



в) (по 0,5 балла за формулу изомера и по 0,5 балла за его название, всего 7 баллов)



17. (10) Имеется раствор уксусной кислоты массой 100 г с массовой долей кислоты 0,1 %. Рассчитайте массу гидроксида натрия, которую необходимо добавить к кислоте, чтобы pH раствора стал равным 7 ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$).

Решение (8 баллов).

В имеющемся растворе содержится уксусная кислота в количестве $100 \text{ г} \cdot 0,001 / 60 \text{ г/моль} = 0,00167 \text{ моль}$. Если щелочи добавить столько же, для полной нейтрализации, то вся кислота превратится в соль. Однако, pH раствора ацетата натрия не равен 7, а немного выше за счет гидролиза соли. Поэтому для расчёта будем использовать закон действующих масс:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \frac{n(\text{CH}_3\text{COONa})}{n(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{10^{-\text{pH}}} = \frac{1,77 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-7}} = 177.$$

Также, можно составить и второе уравнение, помня, что суммарное количество образовавшейся соли и остатка кислоты должно быть равно начальному количеству кислоты:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) + n(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,00167.$$

Решая полученную систему уравнений, находим $n(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,00166$ моль. Столько же необходимо и щелочи, то есть $m(\text{NaOH}) = 0,00166 \cdot 40 = 0,0664$ г.

18. (10) Радиоактивность некоторого нуклида полония уменьшается на 6,85 % за 14 суток.

а) Определите период полураспада полония.

б) Рассчитайте время, за которое распадается 90 % исходного количества полония.

Решение.

а) (4 балла) Радиоактивный распад описывается кинетическим уравнением первого порядка, поэтому для него справедливы уравнения:

$$\ln \frac{N_0}{N} = kt \text{ и } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Комбинируя эти уравнения, получаем: $t_{1/2} = \frac{t \ln 2}{\ln N_0/N} = \frac{14 \ln 2}{\ln N_0/0,9315N_0} = 136,7$ сут.

б) (2 балла) Используя уже приведенные уравнения, рассчитаем время:

$$t = \frac{\ln N_0/N}{k} = \frac{t_{1/2} \ln N_0/N}{\ln 2} = \frac{136,7 \ln N_0/0,1N_0}{\ln 2} = 454,2 \text{ сут.}$$

19. (10) На растворимость труднорастворимых солей влияют два важных фактора: pH и присутствие комплексообразователя. Одна из таких солей – оксалат серебра. На его растворимость влияет pH, так как оксалат-ион легко протонируется, а также наличие аммиака, поскольку ион серебра с ним образует комплексы.

а) Рассчитайте произведение растворимости K_s оксалата серебра, если pH = 7,0 его растворимость в воде равна $2,06 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для щавелевой кислоты $K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-5}$.

б) Рассчитайте растворимость оксалата серебра при pH = 5,0.

в) Рассчитайте растворимость оксалата серебра в водном растворе, содержащем 0,02 М аммиака и имеющим pH = 10,8, если ступенчатые константы устойчивости аммиакатов серебра $K_1 = 1,59 \cdot 10^3$ и $K_2 = 6,76 \cdot 10^3$.

Решение.

а) (4 балла) Рассчитать произведение растворимости оксалата серебра можно по формуле:

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

Для использования этой формулы необходимо знать равновесные концентрации ионов серебра и оксалат-ионов. При этом приведенная растворимость оксалата серебра является суммарной и складывается из концентрации всех имеющихся в растворе частиц:

$$s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

Используя закон действующих масс, заменим концентрации гидрооксалат-ионов и молекул щавелевой кислоты:

$$s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}}.$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1 + [\text{H}^+]/K_{a2} + [\text{H}^+]^2/K_{a1}K_{a2}} = \frac{2,06 \cdot 10^{-4}}{1 + 10^{-7}/6,2 \cdot 10^{-5} + 10^{-14}/5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 6,2 \cdot 10^{-5}} = 2,057 \cdot 10^{-4}.$$

Следовательно, $K_s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (2 \cdot 2,06 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 2,057 \cdot 10^{-4} = 3,49 \cdot 10^{-11}$.

б) (4 балла)

$$s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4];$$

$$s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}};$$

$$s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right);$$

$$s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]^2} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right).$$

Поскольку ионы серебра образуются только при растворении оксалата серебра, то концентрация ионов серебра равна удвоенной растворимости: $[\text{Ag}^+] = 2s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)$.

$$s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{K_s}{4s^2(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right);$$

$$s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)};$$

$$s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \sqrt[3]{\frac{3,49 \cdot 10^{-11}}{4} \left(1 + \frac{10^{-5}}{6,2 \cdot 10^{-5}} + \frac{10^{-10}}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 6,2 \cdot 10^{-5}} \right)} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

в) (5 баллов) В присутствии аммиака в альтернативные равновесия вступают ионы серебра. Поэтому растворимость оксалата серебра надо описывать исходя из всех форм серебра, имеющих в растворе:

$$2s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$2s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{Ag}^+] + K_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$$

$$2s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{Ag}^+] \left(1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 \right)$$

$$2s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}} \left(1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 \right)$$

При $\text{pH} = 10,8$ протонирование аммиака не происходит, поэтому можно утверждать, что равновесная концентрация аммиака равна его общей концентрации (0,02 моль/л). Также концентрацию оксалат-ионов можно приравнять растворимости всего оксалата серебра:

$$\sqrt{s^3(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{1}{2} \sqrt{K_s} \left(1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{3,49 \cdot 10^{-11}} \left(1 + 1,59 \cdot 10^3 \cdot 0,02 + 1,59 \cdot 10^3 \cdot 6,76 \cdot 10^3 \cdot 0,02^2 \right) = 0,0128.$$

$$s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0547 \text{ моль/л.}$$

Однако, эта величина значительно превышает содержание аммиака в растворе. Исходя из этого делаем вывод, что наше предположение о равенстве равновесной и общей концентрации аммиака было ошибочным. Следовательно, подавляющее количество ионов серебра

ра в таком растворе находится в виде комплекса диаминсеребра, и растворимость оксалата серебра будет равна четверти от концентрации аммиака, то есть 0,005 моль/л.

20. (10) Герметичные никель-кадмиевые батареи широко использовались в портативных устройствах. Эти батареи отличаются экономичностью, долгим временем жизни и температурной устойчивостью. Типичный никель-кадмиевый источник тока состоит из двух полуэлементов, на которых происходят следующие процессы:



а) Какая реакция происходит на катоде? Запишите уравнение Нернста для этой реакции.

б) Какая реакция происходит на аноде? Запишите уравнение Нернста для этой реакции.

в) Составьте суммарное уравнение реакции, которая самопроизвольно происходит при разряде батареи.

г) Рассчитайте ЭДС цепи при 25 °С.

д) Рассчитайте массу кадмия в никель-кадмиевой батарее для мобильного телефона номинальной ёмкостью 700 мА·ч.

Решение.

а) (2 балла) На катоде происходит процесс восстановления окислителя. В данном случае окислителем является никель, так как у него потенциал больше, следовательно, на катоде происходит восстановление никеля.

$$\varphi_{\text{катода}} = \varphi_{\text{Ni}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln [\text{OH}^-]^2 = \varphi_{\text{Ni}}^0 + 0.059 \lg [\text{OH}^-]$$

б) (2 балла) На аноде происходит процесс окисления восстановителя, то есть окисление кадмия.

$$\varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln [\text{OH}^-]^{-2} = \varphi_{\text{Cd}}^0 + 0.059 \lg [\text{OH}^-].$$

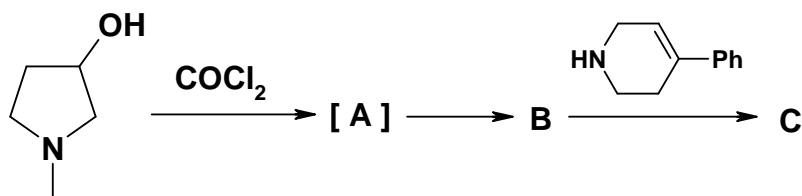
в) (2 балла) $\text{Cd}(\text{тв}) + 2\text{NiO(OH)}(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd(OH)}_2(\text{тв}) + 2\text{Ni(OH)}_2(\text{тв})$.

г) (2 балла) ЭДС цепи рассчитывается как разность между потенциалом анода и катода:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{Ni}}^0 - \varphi_{\text{Cd}}^0 = -0,490 + 0,809 = 0,319 \text{ В.}$$

д) (3 балла) Ёмкость в 1 А·ч соответствует запасённому заряду 3600 Кл. Соответственно, в нашем случае необходимо запастись зарядом $0,7 \cdot 3600 = 2520$ Кл. Используя постоянную Фарадея определим количество электронов, необходимых для этого: $2520 \text{ Кл} / 96500 \text{ Кл/моль} = 0,02611$ моль. Кадмия для этого необходимо в два раза меньше, то есть 0,01306 моль, что соответствует массе 1,462 г.

21. (10) Ниже представлена цепочка превращений, используя которую получают вещество С, являющееся действующим веществом многих противовоспалительных препаратов. Известно, что при нагревании вещества С с водным раствором серной кислоты выделяется углекислый газ.

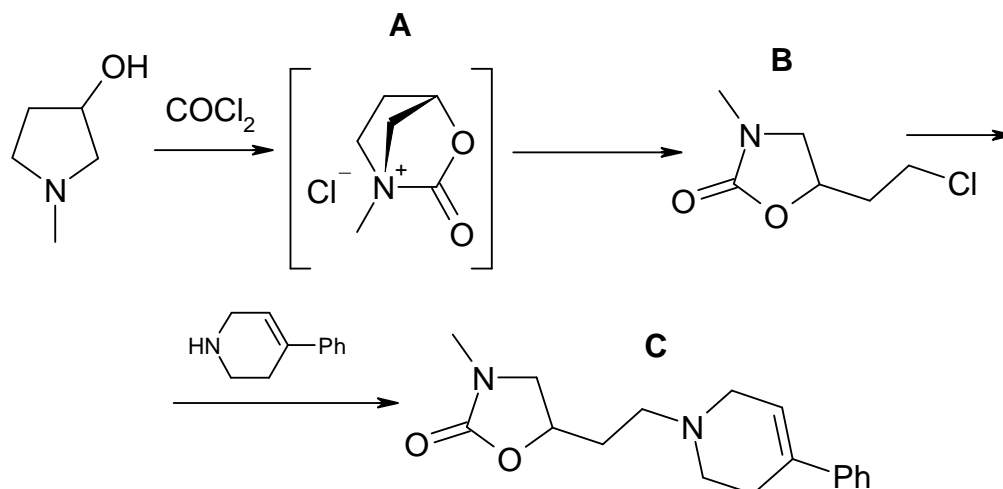


а) Расшифруйте цепочку превращений, приведите структурные формулы веществ А - С и назовите их.

б) Составьте уравнения всех упомянутых реакций.

Решение.

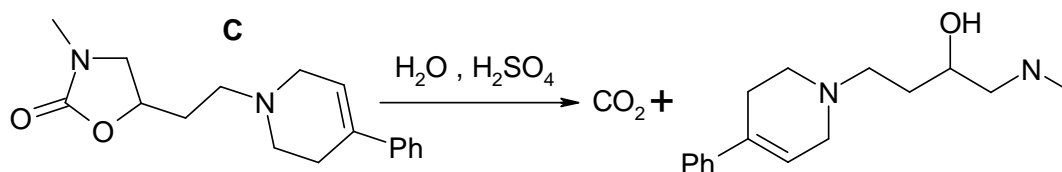
а) (по 1 баллу за формулу соединения и по 1 баллу за их названия, всего 5 баллов)



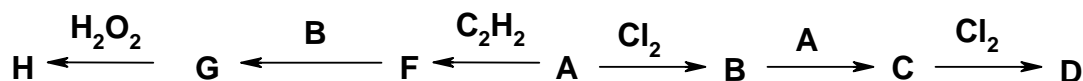
В – N-метил-5-(β-хлорэтил)-оксазолон-2,

С – N-метил-5-(β-[4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридил-1]-этил)-оксазолон-2.

б) (3 балла) Гидролиз соединения С:



22. (10) Видоизменённые реакции Дильса-Альдера широко применяются для производства одних из наиболее токсичных и устойчивых инсектицидов **Н** и **Г**. Исходным веществом для синтеза этих, и подобных им, инсектицидов служит циклический неароматический углеводород **А** ($D_{H_2}(A) < 40$), содержащийся в низкокипящих фракциях пиролиза нефтяного сырья и коксования каменного угля, из которых его извлекают ректификацией. Известно, что при хранении **А** легко димеризуется. Схема синтеза **Н** и **Г**, а также близкого по строению к ним инсектицида **Д**, приведена ниже:



Известно, что для соединения **В** $w(Cl) = 78,02\%$, **Д** – $w(Cl) = 69,27\%$, **Н** – $w(Cl) = 55,92\%$, а в спектрах 1H ЯМР имеются следующие сигналы:

Д – 2,57 м.д. (мультиплет 2H), 3,17 м.д. (мультиплет 1H), 3,37 м.д. (дублет дублетов 1H), 4,17 м.д. (мультиплет 2H);

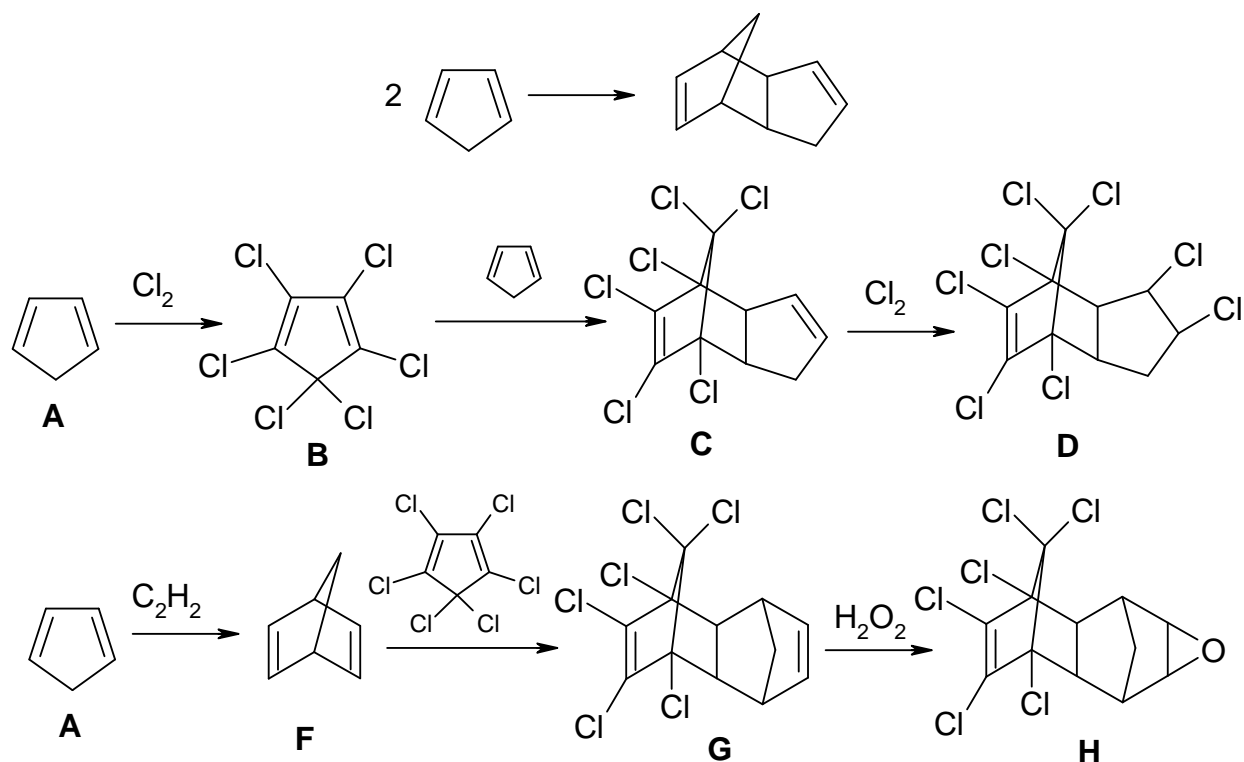
Г – 1,82 м.д. (триплет 2H), 2,53 м.д. (дублет 2H), 3,22 м.д. (мультиплет 2H), 5,18 м.д. (дублет дублетов 2H).

а) Составьте структурные формулы веществ **А** – **Н**.

б) Соотнесите сигналы в 1H ЯМР спектре с группами протонов в соответствующих соединениях.

Решение.

а) (7 баллов) Соединение А – это цикlopентадиен ($D_{H_2} = 33$).



б) (4 балла)

