

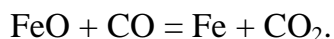
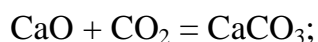
РЕШЕНИЯ ВСТУПИТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ХИМИИ ЛМШ – 2015

1. (8) Составьте уравнения реакций между:

- а) двумя оксидами.
- б) двумя основаниями.
- в) двумя кислотами.
- г) двумя средними солями.
- д) двумя кислыми солями.

Решение (по 2 балла за каждое уравнение минус 1 балл за неправильные коэффициенты, всего за задание $2 \times 5 = 10$ баллов). Ниже представлены не все возможные уравнения, а только примеры.

а) Между оксидами возможны кислотно-основные взаимодействия, например, между кислотным и основным оксидами либо между основным и амфотерным. А также возможны окислительно-восстановительные реакции:



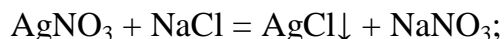
б) Между основаниями возможны только реакции комплексообразования. Взаимодействие щелочей с гидроксидом алюминия либо цинка рассматриваться не могут, так как последние являются не основаниями, а амфотерными гидроксидами:



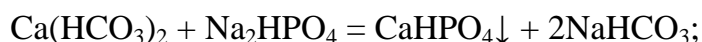
в) Между двумя кислотами могут происходить только окислительно-восстановительные реакции:



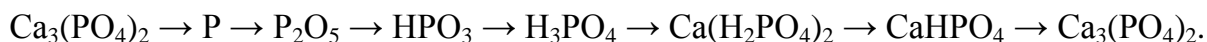
г) Две средние соли реагируют между собой при условии образования осадка либо образования прочного комплексного соединения:



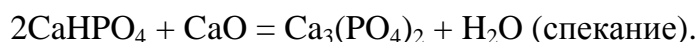
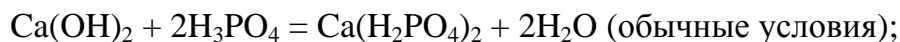
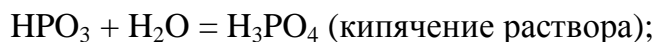
д) Две кислые соли могут реагировать, если соответствующие анионы представляют собой кислоты разной силы, либо при условии образования осадка:



2. (8) Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить следующие превращения (обязательно укажите условия протекания реакций):



Решение (по 0,75 балла за уравнение и 0,25 балла за указание условий протекания реакций, минус 0,25 балла за неправильные коэффициенты, всего 7 баллов).



3. (8) Масса смеси оксидов углерода равна 44 г, объём смеси 28 л (н. у.). Сколько молекул углекислого газа приходится на одну молекулу угарного газа?

Решение. (5 баллов)

Пусть x моль – количество вещества углекислого газа, а y моль – угарного. По условию, спрашивается найти отношение x/y – ? Исходя из условия можно составить два уравнения:

$$44x + 28y = 44;$$

$$x + y = 28 / 22,4.$$

Решаем полученную систему уравнений и получаем, что $x/y = 0.82$.

4. (8) В смеси метана и аммиака на 1 атом углерода приходится 6 атомов водорода. Рассчитайте относительную плотность этой смеси по неону.

Решение (6 баллов).

Для расчёта относительной плотности сначала необходимо определить среднюю молярную массу смеси. Поскольку отношение $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 1 : 6$, $n(\text{CH}_4) : n(\text{NH}_3) = 3 : 2$. Следовательно, объёмные доли метана и аммиака соответственно равны 60 и 40 %, а средняя молярная масса смеси равна $M = 0,6 \cdot 16 + 0,4 \cdot 17 = 16,4$. Отсюда относительная плотность смеси по неону равна $16,4 / 20 = 0,82$.

5. (8) Вещество содержит 23,48 % фосфора, 21,21 % азота, 6,82 % водорода (по массе) и кислород.

а) Определите молекулярную формулу вещества.

б) Назовите это вещество.

в) Составьте два уравнения реакции для его получения.

г) Составьте два уравнения реакции с его участием.

Решение.

а) (3 балла) Для определения молекулярной формулы вычислим соотношение:

$$n(\text{P}) : n(\text{N}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{23.48}{31} : \frac{21.21}{14} : \frac{6.82}{1} : \frac{48.49}{16} = 0.7574 : 1.515 : 6.82 : 3.031.$$

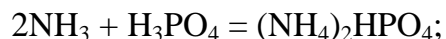
Приводим полученное соотношение к целым числам и получаем:

$$n(\text{P}) : n(\text{N}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 1 : 2 : 9 : 4.$$

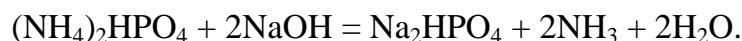
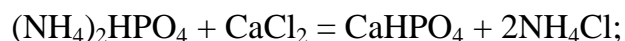
То есть эмпирическая формула соединения является $\text{PN}_2\text{H}_9\text{O}_4$.

б) (2 балла) Найденная формула является молекулярной, так как соответствует гидрофосфату аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

в) (2 балла)



г) (2 балла)



6. (8) В сосуд, содержащий 53,20 г щелочного металла, осторожно добавили 49,03 г раствора соляной кислоты с массовой долей 29,78 % и осторожно упарили до твёрдого остатка.

Расшифруйте металл, если твёрдый остаток представляет собой:

а) одно вещество массой 67,40 г.

б) два вещества массой 99,92 г.

в) три вещества массой 99,92 г.

Решение.

Обозначим молярную массу металла M г/моль. Определим количество вещества добавленных соляной кислоты и воды:

$$n(\text{HCl}) = 49.03 \cdot 0.2978 / 36.5 = 0.4 \text{ моль.}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 49.03 \cdot 0.7022 / 18 = 1.913 \text{ моль.}$$

а) (1 балл за ответ и 3 балла за доказательство, все 4 балла) Если в результате после упаривания остаётся только одно твёрдое вещество – это хлорид, то есть, весь металл превратился в хлорид. И поскольку соляной кислоты было 0,4 моль, то и хлорида могло образоваться не более 0,4 моль. Следовательно, количество вещества металла равно 0,4 моль или меньше, а его молярная масса $53,2 \text{ г} / 0,4 \text{ моль} = 133 \text{ г/моль}$ или больше. Таким образом металл – цезий.

б) (1 балл за ответ и 5 баллов за доказательство, всего 6 баллов) Два вещества могут образоваться из данных реагентов в случае, если вся соляная кислота израсходовалась на образование хлорида, а избыток металла реагирует с водой с образованием гидроксида металла. Поскольку кислота израсходовалась полностью, то хлорида однозначно образовалось 0,4 моль. Если принять, что на образование гидроксида израсходовалось x моль металла, но не более 1,913 моль, можем составить систему уравнений:

$$0,4M + Mx = 53,2;$$

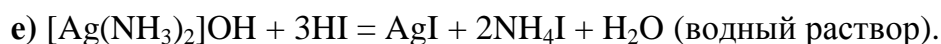
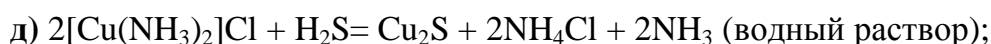
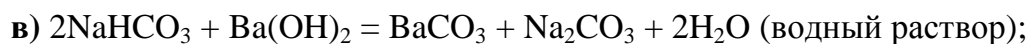
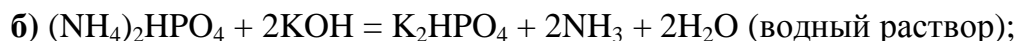
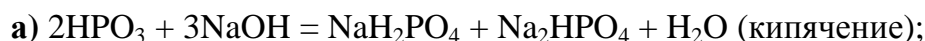
$$(M + 35,5) \cdot 0,4 + (M+17) \cdot x = 99,92.$$

Решая систему уравнений, получаем $M = 23 \text{ г/моль}$, то есть металл – натрий.

в) (1 балл за ответ и 2 балла за доказательство, всего 3 балла) Три вещества может образоваться только в том случае, если вся соляная кислота расходуется на образование хлорида, вся вода – на образование гидроксида, и часть металла остаётся в избытке. Поскольку воды и соляной кислоты в сумме $0,4 + 1,913 = 2,313$ моль, то металла должно быть больше этого количества, чтобы часть его не смогла вступить в реакцию. То есть, молярная масса этого металла должна быть меньше $53,2 / 2,313 = 23 \text{ г/моль}$. Такой щелочной только один – литий.

7. (8-9) Какие два вещества вступили в реакцию, и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

Решение (по 2 балла за уравнение минус 0,5 балла за неправильные коэффициенты, минус 0,5 балла за неуказание условий протекания, всего 12 баллов).



8. (8-9) Даже величайшие ученые-химики, умеющие работать с химическими реактивами и в совершенстве владеющие техникой химического эксперимента, могли незначай пострадать во время своей исследовательской работы.

Из письма Юстуса Либиха Фридриху Вёлеру 28 ноября 1838 г.: «... **X'овую** кислоту не будем трогать. Как и ты, я зарекаюсь возиться с этим веществом. Недавно я хотел, в связи с нашей работой, разложить **X'овое** серебро сернистым аммонием; как только первые капли упали в чашку, – вся масса взорвалась у меня под носом; меня опрокинуло навзничь, на две недели я оглох и был близок к тому, чтобы остаться слепым».

Семью годами ранее (2 января 1831 г.) Ф. Вёлер обращался к Ю. Либиху в письме тоже по поводу несчастного случая с кислотой: «... я был занят этим анализом (бурой свинцовой руды из Цимапана) и уже открыл нечто особенное, как, благодаря действию паров **Y'вой** кислоты, захворал на несколько месяцев; так дело и осталось...»

Соли **X'овой** кислоты являются изомерами другой, **X¹'овой** кислоты. В некоторых химических изданиях **X¹'овую** кислоту относят к так называемым псевдогалогеноводородным кислотам, показывая некоторую схожесть ее свойств с **Y'вой** кислотой. Аммонийная соль **X¹'овой** кислоты сыграла большую роль в истории химии: она послужила исходным веществом для впервые осуществленного искусственного синтеза органического вещества Ф. Вёлером.

Об **Y'вой** кислоте известно, что она обладает рядом аномальных свойств, в частности, она способна образовывать кислые соли, электролизом расплава которых промышленно получают **Y₂**. Еще одно интересное свойство этой кислоты позволяет создавать узоры на стеклянных изделиях.

а) Приведите молекулярные и структурные формулы всех зашифрованных веществ и их названия.

б) Объясните причину взрыва у Ю. Либиха. Приведите уравнение реакции.

в) Какое органическое вещество впервые синтезировал Ф. Вёлер? Приведите уравнение реакции его получения.

г) Почему способность образовывать кислые соли относится к аномальным свойствам **Y'вой** кислоты. С чем связана эта способность?

д) Приведите уравнение реакции электролиза расплава кислой калиевой соли **Y'вой** кислоты.

е) Какое свойство **Y'вой** кислоты позволяет рисовать на стекле? Ответ подтвердите уравнением реакции.

Решение.

а) (по 1 баллу за каждое вещество и 2 балла за объяснение, всего 6 баллов) **Y'вую** кислоту можно определить по четырём признакам. То, что её соли используют для получения **Y₂**, наводит на мысль, что это галогеноводородная кислота. Также об этом говорит сходство свойств **X'овой** (псевдогалогеноводородной) кислоты и **Y'вой**. Поскольку данная кислота может образовывать кислые соли, позволяет сделать выбор в пользу фтороводородной (плавиковой) кислоты. На эту же мысль наводит тот факт, что с помощью **Y'вой** кислоты можно рисовать на стекле. Таким образом, **Y'вая** кислота – фтороводородная кислота (HF), а **Y₂** – это фтор **F₂**.

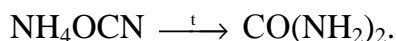
Для определения химического состава **X'овой** и **X¹'овой** кислот необходимы знания в области истории химии. Ф. Вёлер получил синтетическим путем мочевины, разрушив теорию витализма в органической химии. Следовательно, кислота должна, как минимум, содержать атомы Н, С и О. Угольная кислота отпадает, поскольку у нее нет изомеров. Карбоновые кислоты тоже отпадают поскольку иначе Ф. Вёлер не смог бы заявить о

синтезе органического вещества из неорганического. Тогда, сделав предположение, что в кислоте содержатся еще и атомы N, выходим на 3 изомерных друг другу кислоты: гремучую кислоту ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$), циановую кислоту ($\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$) и изоциановую кислоту ($\text{HN}=\text{C}=\text{O}$). Если вспомнить синтез мочевины по Вёлеру, то окажется, что цианат аммония – один из промежуточных продуктов синтеза. Отсюда делаем вывод, что **Х¹'овая** кислота – циановая кислота. Соли гремучей кислоты – фульминаты – являются сильными взрывчатыми веществами, и Ю. Либих был как раз первопроходцем в химии этих соединений. Следовательно, **Х'овая** кислота – это и есть гремучая кислота.

б) (2 балла) Взрыв у Ю. Либиха произошел из-за высокой чувствительности фульмината серебра к ударам и сотрясениям. При соприкосновении с каплей сульфида аммония фульминат тут же разложился:

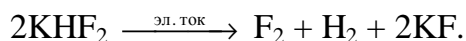


в) (2 балла) Ф. Велер впервые синтезировал мочевины, используя цианат аммония:

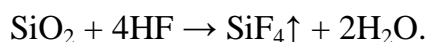


г) (2 балла) Фтороводородная кислота в отличие от других галогеноводородных кислот может образовывать кислые соли, поэтому это свойство и относится к аномальным. Это возможно благодаря ассоциации молекул кислоты с помощью водородных связей.

д) (1 балл) Электролиз расплава гидрофторида калия протекает по уравнению:



е) (2 балла) Плавиковая кислота может растворять стекло за счет образования летучего фторида кремния:



Образуются микрошероховатости на поверхности стекла, что обуславливает появление матовости.

9. (8-9) Безводный этанол, содержащий 0,5 % P_2O_5 , сожгли в достаточном количестве кислорода в замкнутом сосуде. Продукты реакции охладили до комнатной температуры и образовавшиеся газы отделили. Полученный раствор нагревали до прекращения выделения газов, после чего к нему добавили равный по массе раствор гидроксида калия с массовой долей щёлочи 0,5 %.

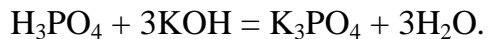
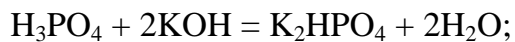
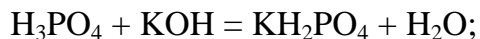
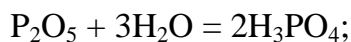
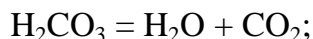
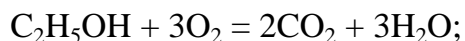
а) Составьте уравнения всех возможных реакций, описанных в условии.

б) Определите качественный состав раствора после нагревания.

в) Определите массовые доли веществ после добавления щёлочи.

Решение.

а) (по 1 баллу за уравнение, минус 0,5 баллов за неправильные коэффициенты, всего 6 баллов)



б) (2 балла) При охлаждении продуктов сгорания углекислый газ и кислород частично растворяются в воде. При нагревании полученного раствора происходит его дегазация и после прекращения выделения газов раствор содержит только воду и ортофосфорную кислоту.

в) (8 баллов) Пусть x – масса исходного раствора. Он содержит $0,005x/142$ моль оксида фосфора и $0,995x/46$ моль спирта. Из оксида фосфора образуется ортофосфорная кислота количеством $0,01x/142$ моль, а из спирта образуется вода количеством $2,985x/46$ моль. Полученный раствор содержит всю воду и перешедший в нее оксид фосфора, следовательно, его масса равна $2,985 \cdot 18x/46 + 0,005x = 1,173x$ г. Такова же и масса добавленной щёлочи, которая содержит $0,005 \cdot 1,173x/56$ моль гидроксида калия.

Прежде, чем определять массовые доли веществ в последнем растворе, необходимо определить его качественный состав. Перед сливанием растворы содержат $0,01x/142 = 7,042 \cdot 10^{-5}x$ моль ортофосфорной кислоты и $0,005 \cdot 1,173x/56 = 1,0473 \cdot 10^{-4}x$ моль гидроксида калия. Щёлочи почти в 1,5 раза больше, поэтому часть кислоты нейтрализуется до дигидрофосфата, а часть – до гидрофосфата.

Поскольку на нейтрализацию по двум ступеням щёлочи расходуется в два раза больше, то после сливания растворов образуется гидрофосфат калия количеством $3,431 \cdot 10^{-5}x$ моль и остаётся дигидрофосфат калия количеством $3,611 \cdot 10^{-5}x$ моль. Масса образовавшегося раствора $2 \cdot 1,173x$ г = 2,346x г. Теперь рассчитаем массовые доли солей:

$$w(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 3,611 \cdot 10^{-5}x \text{ моль} \cdot 136 \text{ г/моль} / 2,346x \text{ г} = 0,0021 \text{ или } 0,21 \text{ \%}.$$

$$w(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 3,431 \cdot 10^{-5}x \text{ моль} \cdot 174 \text{ г/моль} / 2,346x \text{ г} = 0,0025 \text{ или } 0,25 \text{ \%}.$$

10. (8-9) Массовые доли пентагидрата сульфата марганца и моногидрата сульфата марганца в их смеси равны между собой. Какая максимальная масса этой смеси может раствориться в 8 моль воды? Растворимость безводного сульфата марганца равна 65 г в 100 г воды.

Решение (6 баллов).

Определим массовую долю сульфата марганца в смеси гидратов. Пусть x г – масса смеси, в ней, соответственно $0,5x$ г пентагидрата ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и $0,5x$ г моногидрата ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Масса сульфата марганца в каждом гидрате равна $0,5x \cdot 151 / 241 = 0,3133x$ г (пентагидрат) и $0,5x \cdot 151 / 169 = 0,4467x$ г. Получаем, что массовая доля сульфата марганца в смеси гидратов равна $w_{\text{крист}} = (0,3133x + 0,4467x) / x = 0,76$ или 76 %.

Массовая доля насыщенного раствора сульфата марганца $w_{\text{нас}} = 65 / 165 = 0,394$. Далее запишем выражение для массовой доли соли в насыщенном растворе:

$$w_{\text{нас}} = \frac{m_{\text{соли}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{крист}} \cdot w_{\text{крист}}}{m_{\text{воды}} + m_{\text{крист}}}.$$

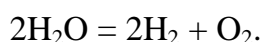
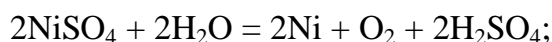
Решаем это уравнение относительно массы кристаллогидрата:

$$m_{\text{крист}} = \frac{w_{\text{нас}} \cdot m_{\text{воды}}}{w_{\text{крист}} - w_{\text{нас}}} = \frac{w_{\text{нас}} \cdot n_{\text{воды}} \cdot M_{\text{воды}}}{w_{\text{крист}} - w_{\text{нас}}} = \frac{0,394 \cdot 18 \text{ г/моль} \cdot 8 \text{ моль}}{0,76 - 0,394} = 155 \text{ г}.$$

11. (9) При электролизе раствора сульфата никеля на катоде, поверхность которого равна 200 см^2 , образовался слой никеля толщиной 0,05 мм и выделилось 1030 см^3 водорода (при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1,01325 бар). Определите выход никеля по току и силу тока, если электролиз продолжался 10 ч. Плотность никеля равна 9 г/см^3 .

Решение (6 баллов).

Поскольку на катоде выделяется и никель и водород, значит на нём происходит два конкурирующих процесса:



Ток расходуется на оба процесса. Поскольку у никеля и водорода фактор эквивалентности одинаковый, то можем количество тока считать по суммарному количеству веществ, выделившихся на катоде.

$$n(\text{Ni}) = m / M = V \cdot \rho / M = S \cdot l \cdot \rho / M = 200 \text{ см}^2 \cdot 0,005 \text{ см} \cdot 9 \text{ г/см}^3 / 59 \text{ г/моль} = 0,1525 \text{ моль.}$$

$$n(\text{H}_2) = pV/RT = 101325 \text{ Па} \cdot 0,001030 \text{ м}^3 / 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 293 \text{ К} = 0,04284 \text{ моль.}$$

Отсюда выход никеля по току будет равен $0,1525 / (0,1525 + 0,04284) = 0,7807$ или 78,07 %.

Силу тока определим исходя из закона Фарадея:

$$I = n z F / t = (0,1525 + 0,04284) \text{ моль} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ Кл/моль} / 36000 \text{ с} = 1,047 \text{ А.}$$

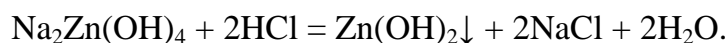
12. (9) К 20 мл раствора тетрагидроксоцинката натрия с концентрацией 0,05 моль/л добавляли по каплям раствор хлороводорода. Установлено, что максимальная масса осадка образовалась при добавлении 10 мл раствора.

а) Определите концентрацию раствора хлороводорода.

б) Рассчитайте массу осадка, если к исходному раствору добавить 12 мл раствора кислоты.

Решение.

а) (3 балла) Осадок образуется за счёт образования гидроксида цинка:

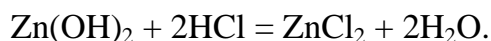


Поскольку при 10 мл соляной кислоты масса осадка максимальна, значит, это соответствует точке эквивалентности. Исходя из этого:

$$C_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}} = 2C_{\text{соли}} \cdot V_{\text{соли}};$$

$$C_{\text{к-ты}} = 2C_{\text{соли}} \cdot V_{\text{соли}} / V_{\text{к-ты}} = 2 \cdot 0,05 \text{ моль/л} \cdot 20 \text{ мл} / 10 \text{ мл} = 0,2 \text{ моль/л.}$$

б) (3 балла) При добавлении большего количества кислоты часть осадка гидроксида растворится за счёт реакции:



Поскольку добавление 10 мл кислоты приводит к превращению всей соли в гидроксид, которого образуется $0,02 \text{ л} \cdot 0,05 \text{ моль/л} = 0,001 \text{ моль}$, значит, остальные 2 мл реагируют уже осадком. Избыток кислоты $0,002 \text{ л} \cdot 0,2 \text{ моль/л} = 0,0004 \text{ моль}$, с ним реагирует в два раза меньше гидроксида цинка $0,0002 \text{ моль}$. Остальной гидроксид $0,001 - 0,0002 = 0,0008 \text{ моль}$ остаётся в осадке, масса которого $0,0008 \text{ моль} \cdot 99 \text{ г/моль} = 0,0792 \text{ г}$.

13. (9-10) Смешанная комплексная соль содержит цезий (30,6 % по массе), золото (45,1 %) и один из галогенов. При её диссоциации образуются три типа однозарядных ионов.

а) Какой галоген входит в соль?

б) Установите истинную формулу соединения и назовите его.

в) Запишите электронную конфигурацию центрального атома в комплексных частицах.

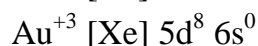
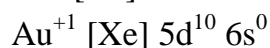
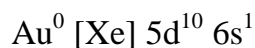
г) Изобразите структурные формулы анионов и определите тип гибридизации центральных атомов.

Решение.

а) (3 балла) Если принять массу соли за 100 г, то она содержит $30,6/133 = 0,23 \text{ моль}$ цезия и $45,1/197 = 0,23 \text{ моль}$ золота. То есть, количество цезия и золота в соли одинаковое 1 : 1. Таким образом, оставшаяся масса 24,3 г приходится на галоген, количество которого кратно 0,23 моль. Такой галоген только один – хлор.

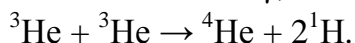
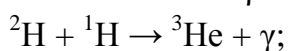
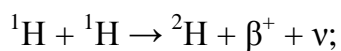
б) (2 балла) Эмпирическая формула соли, согласно предыдущему пункту, CsAuCl_3 . Однако, такая соль существовать не может, так как степень окисления +2 для золота не характерна. Чтобы могло образоваться три однозарядных иона и соль была смешанная (содержит два аниона), истинная формула соли должна быть $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ или $\text{Cs}_2[\text{AuCl}_2][\text{AuCl}_4]$ – тетрахлоаурат(III) дихлоаурат(I) цезия.

в) (2 балла) В этой соли центральный атом один – золото, но в разных степенях окисления:



г) (2 балла) В степени окисления +1 золото находится в состоянии sp -гибридизации и образует комплексную частицу линейной структура, а в степени окисления +3 золото образует квадратные комплексы с гибридизацией dsp^2 .

14. (9-10) Источником солнечной энергии служит следующая последовательность реакций ядерного синтеза:



Для расчётов используйте: $m({}^1\text{H}) = 1,00727$, $m(\beta^+) = 0,0005486$, $m({}^4\text{He}) = 4,00273$ (массы выражены в а. е. м.), теплота образования жидкой воды 286 кДж/моль.

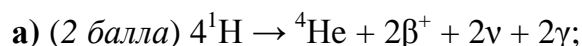
а) Составьте суммарное уравнение термоядерной реакции на Солнце.

б) Рассчитайте, какая масса (в а. е. м.) теряется при образовании одного атома гелия.

в) Рассчитайте количество энергии, которое выделяется в термоядерном синтезе из 1 г водорода.

г) Во сколько раз эта энергия больше энергии, выделяющейся при сгорании 1 г водорода в атмосфере кислорода.

Решение.



б) (1 балл) $\Delta m = 4m({}^1\text{H}) - m({}^4\text{He}) - 2m(\beta^+) = 4 \cdot 1,00727 - 4,00273 - 2 \cdot 0,0005486 = 0,0252528$ (а. е. м.)

в) (3 балла) 1 г водорода соответствует $1 / 1,00727 = 0,99278$ моль атомов водорода, из которых образуется $0,99278 / 4 = 0,24820$ моль атомов гелия, на чём теряется $0,24820 \cdot 0,0252528 = 0,00626761$ г массы. Это соответствует энергии:

$$E = mc^2 = 6,26761 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 5,64 \cdot 10^{11} \text{ Дж}.$$

г) (2 балла) При сгорании 1 г водорода в кислороде выделяется 0,5 моль воды и $286 / 2 = 142$ кДж теплоты. При ядерном синтезе гелия энергии выделяется больше в $5,64 \cdot 10^{11} / 1,42 \cdot 10^5 = 3,97 \cdot 10^6$ или почти в 4 млн. раз.

15. (9-10) Смесь 1,2-дибромпропана, гексана, стирола и пентена-1 имеет в парах плотность по воздуху 3,983. После обработки исходной смеси избытком цинка при нагревании плотность паров по воздуху при тех же условиях снижается до 2,603. После обработки исходной смеси избытком брома без нагревания, освещения и в отсутствие катализаторов плотность по воздуху возрастает до 6,741.

а) Составьте уравнения всех упомянутых реакций и назовите продукты.

б) Вычислите объёмные доли веществ в парах исходной смеси.

Решение.

а) (3 балла) $C_3H_6Br_2 + Zn \rightarrow C_3H_6 + ZnBr_2$ пропен;

$C_6H_5CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_5CHBr-CH_2Br$ 1,2-дибром-1-фенилэтан;

$C_5H_{10} + Br_2 \rightarrow C_5H_{10}Br_2$ 1,2-дибромпентан.

б) (4 балла) Средняя молярная масса исходной смеси $3,983 \cdot 29 = 115,51$ г/моль, после обработки цинком $75,487$ г/моль, а после обработки бромом $6,741 \cdot 29 = 195,49$ г/моль.

Составим уравнения для средних молярных масс:

$$\varphi(C_3H_6Br_2) \cdot M(C_3H_6Br_2) + \varphi(C_6H_{14}) \cdot M(C_6H_{14}) + \varphi(C_8H_8) \cdot M(C_8H_8) + \varphi(C_5H_{10}) \cdot M(C_5H_{10}) = 115,51$$

$$\varphi(C_3H_6) \cdot M(C_3H_6) + \varphi(C_6H_{14}) \cdot M(C_6H_{14}) + \varphi(C_8H_8) \cdot M(C_8H_8) + \varphi(C_5H_{10}) \cdot M(C_5H_{10}) = 75,487$$

$$\varphi(C_3H_6Br_2) \cdot M(C_3H_6Br_2) + \varphi(C_6H_{14}) \cdot M(C_6H_{14}) + \varphi(C_8H_8Br_2) \cdot M(C_8H_8Br_2) + \varphi(C_5H_{10}Br_2) \cdot M(C_5H_{10}Br_2) = 195,49$$

Для уменьшения числа неизвестных, согласно уравнениям реакций можем утверждать, что $\varphi(C_3H_6Br_2) = \varphi(C_3H_6)$, $\varphi(C_8H_8) = \varphi(C_8H_8Br_2)$, $\varphi(C_5H_{10}) = \varphi(C_5H_{10}Br_2)$. Сделаем соответствующие замены и подставим значения молярных масс. Получаем следующую систему уравнений:

$$(1) 202\varphi(C_3H_6Br_2) + 86\varphi(C_6H_{14}) + 104\varphi(C_8H_8) + 70\varphi(C_5H_{10}) = 115,51;$$

$$(2) 42\varphi(C_3H_6Br_2) + 86\varphi(C_6H_{14}) + 104\varphi(C_8H_8) + 70\varphi(C_5H_{10}) = 75,487;$$

$$(3) 202\varphi(C_3H_6Br_2) + 86\varphi(C_6H_{14}) + 264\varphi(C_8H_8) + 230\varphi(C_5H_{10}) = 195,49;$$

$$(4) \varphi(C_3H_6Br_2) + \varphi(C_6H_{14}) + \varphi(C_8H_8) + \varphi(C_5H_{10}) = 1.$$

Решаем эту систему уравнений и получаем, что объёмные доли всех компонентов одинаковые и равны по 25 %.

16. (9-10) Алкен *мускалур* (*цис*-9-трикозен) является половым аттрактантом, который выделяется самками домашней мухи. Его молекулярная масса не менее 310 г/моль и не более 335 г/моль. Этот феромон легко синтезировать из ацетилена, 1-бромтридекана и 1-бромоктана.

а) Определите молекулярную и структурную формулу мускалура.

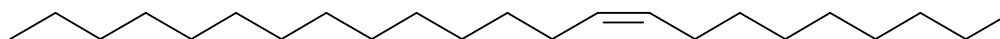
б) Предложите схему синтеза мускалура из указанных в условии веществ.

в) Предложите схему синтеза мускалура исходя из карбида магния, 1-бромтридекана и 1-бромгептана.

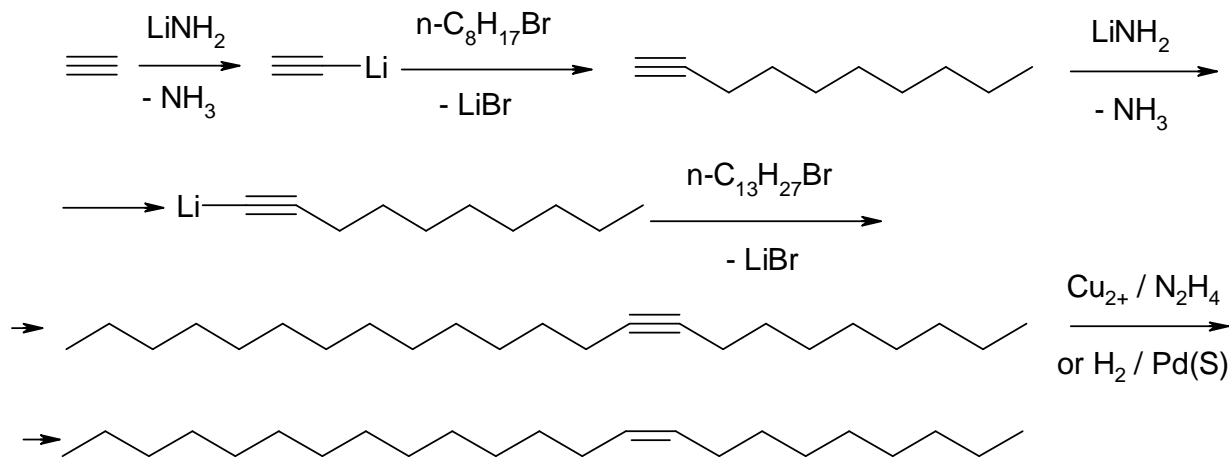
г) Мускалур используется в качестве пестицида, в частности, он входит в состав липких лент для мух. Объясните принцип действия этого вещества.

Решение.

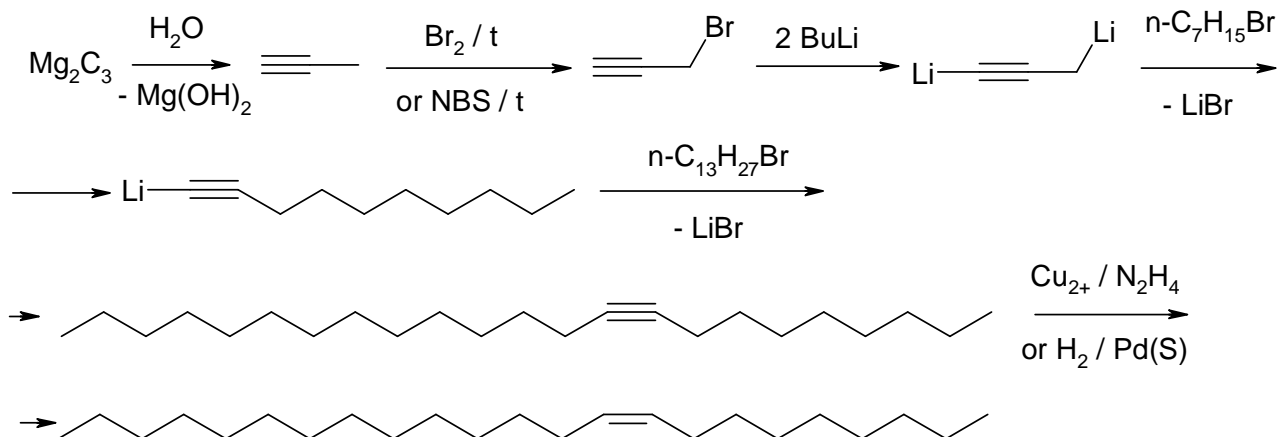
а) (3 балла) Брутто-формула мускалура: $C_{23}H_{46}$ ($M = 322$ г/моль, что соответствует условию задачи). Структурная формула:



б) (3 балла)



в) (4 балла)



г) (1 балл) Мускалур используется в качестве пестицида, в частности, он входит в состав липких лент для мух. При этом его запах привлекает самцов мух, которые к липкой ленте прилипают.

17. (10) Раствор **А** – раствор уксусной кислоты с $\text{pH} = 4$. Раствор **Б** – раствор гидроксида натрия с $\text{pOH} = 4$. ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$).

а) Рассчитайте молярную концентрацию уксусной кислоты в растворе **А**.

б) Рассчитайте молярную концентрацию щёлочи в растворе **Б**.

в) Рассчитайте pH раствора, полученного сливанием равных объёмов раствора **А** и **Б**.

Решение.

а) (3 балла)

$$C(\text{HAc}) = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_a} + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_a} + [\text{H}^+]$$

$$C(\text{HAc}) = \frac{(10^{-4})^2}{1,77 \cdot 10^{-5}} + 10^{-4} = 6,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

б) (2 балла) $C(\text{NaOH}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

в) (5 баллов) При сливании растворов **А** и **Б** кислота оказывается в избытке, следовательно, в растворе образуется $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ацетата натрия и остаётся $2,83 \cdot 10^{-4}$ моль/л уксусной кислоты (с учётом разбавления). Для расчёта pH уравнением для

буферной смеси пользоваться нельзя, так как в данном случае нельзя пренебрегать диссоциацией кислоты.

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H^+](C_0(CH_3COONa) + [H^+])}{C_0(CH_3COOH) - [H^+]};$$

$$\frac{[H^+](0.5 \cdot 10^{-4} + [H^+])}{2.83 \cdot 10^{-4} - [H^+]} = 1.77 \cdot 10^{-5};$$

$$[H^+] = 4.46 \cdot 10^{-5}, \text{ pH} = 4,35.$$

18. (10) Муравьиная кислота распадается на углекислый газ и водород на поверхности золота. Константа скорости этой реакции при 140 °C равна $5,5 \cdot 10^{-4}$, а при 185 °C – $9,2 \cdot 10^{-3}$.

а) Рассчитайте энергию активации этой реакции.

б) Определите температуру, при которой константа скорости будет вдвое большей, чем при 140 °C.

в) Определите во сколько раз 75 % муравьиной кислоты разлагается быстрее при температуре 185 °C, чем при температуре 140 °C.

Решение.

а) (2 балла) Используя уравнение Аррениуса $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, получаем, что

$$E_a = \frac{RT_2 \ln k_2 / k_1}{T_2 - T_1} = \frac{8.314 \cdot 413 \cdot 458 \cdot \ln 9.2 \cdot 10^{-3} / 5.5 \cdot 10^{-4}}{458 - 413} = 98448 \text{ Дж/моль или } 98.45 \text{ кДж/моль}.$$

б) (2 балла) Используем это же уравнение:

$$T_2 = \frac{E_a}{R(\ln k_1 / k_2 + E_a / RT_1)} = \frac{98448}{8.314(\ln 5.5 / 11 + 98448 / 8.314 \cdot 413)} = 423.2 \text{ К}.$$

в) (4 балла) Используем интегральное кинетическое уравнение для реакции первого порядка:

$$\ln \frac{C_0}{C} = -kt;$$

$$\ln \frac{C_0}{0.25C_0} = -kt;$$

$$\ln 4 = -kt.$$

$$\text{При } 140 \text{ °C } t = \frac{\ln 4}{k} = \frac{1.386}{5.5 \cdot 10^{-4}} = 2520 \text{ с}$$

$$\text{При } 185 \text{ °C } t = \frac{\ln 4}{k} = \frac{1.386}{9.2 \cdot 10^{-3}} = 151 \text{ с}$$

Следовательно, при 185 °C 75 % кислоты разлагается в $2520/151 = 16,7$ раз быстрее.

19. (10) Растворимость металлов и их солей сыграла важную роль в истории Земли, изменяя земную поверхность. Растворимость была важным фактором изменений, происходивших в земной атмосфере. Атмосфера ранней Земли была богата углекислым газом. Когда Земля остыла, вода выпала на поверхность в виде осадков, сформировав Мировой океан. Растворив в себе металлы и их соли, океан стал щелочным и поглотил большое количество углекислого газа из атмосферы. Большинство карбонатов образовались именно благодаря этим процессам. Покажите, как влияют различные

факторы на растворимость труднорастворимых веществ на примере галогенидов серебра (K_s для AgCl и AgBr равны $1.8 \cdot 10^{-10}$ и $3.3 \cdot 10^{-13}$ соответственно).

а) Избыток AgCl и AgBr прибавили к разным порциям деионизированной воды. Вычислите растворимость хлорида и бромидов серебра (г/л) в полученных растворах.

б) В одну порцию деионизированной воды добавили смесь хлорида и бромидов серебра. Рассчитайте молярные концентрации всех ионов в полученном растворе.

в) Раствор соли серебра объёмом 0.100 л с концентрацией Ag^+ $1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/л прибавили к такому же объёму раствора с такой же концентрацией ионов Cl^- . Определите концентрацию ионов Cl^- в полученном растворе после установления равновесия. Какая доля хлорид-ионов (от их общего количества) осталась в растворе?

г) Раствор, содержащий ионы Ag^+ в концентрации $1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, медленно приливают при постоянном перемешивании к 0.100 л раствора, содержащего ионы Cl^- и Br^- в равных концентрациях $1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Определите состав раствора и осадка после добавления 100, 200 и 300 мл раствора соли серебра.

Решение.

а) (2 балла) $s(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s} \cdot M(\text{AgCl}) = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-10}} \cdot 143.5 = 1.93 \cdot 10^{-3}$ г/л.

$$s(\text{AgBr}) = \sqrt{K_s} \cdot M(\text{AgBr}) = \sqrt{3.3 \cdot 10^{-13}} \cdot 188 = 1.08 \cdot 10^{-4}$$
 г/л.

б) (4 балла) Используем уравнение электронейтральности: $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} + \frac{K_s(\text{AgBr})}{[\text{Ag}^+]} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s(\text{AgCl}) + K_s(\text{AgBr})}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-10} + 3.3 \cdot 10^{-13}} = 1.343 \cdot 10^{-5}$$
 моль/л;

$$[\text{Cl}^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} / 1.343 \cdot 10^{-5} = 1.340 \cdot 10^{-5}$$
 моль/л;

$$[\text{Br}^-] = 3.3 \cdot 10^{-13} / 1.343 \cdot 10^{-5} = 2.457 \cdot 10^{-8}$$
 моль/л.

в) (3 балла) С учётом разбавления концентрации ионов стали по $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Поскольку ионное произведение больше K_s , то образуется осадок и концентрации оставшихся ионов определяются значением K_s . То есть $[\text{Cl}^-] = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-10}} = 1.342 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Это составляет $1.342 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-4} = 0,0268$ или 2,68 %.

г) (8 баллов) При $V(\text{Ag}^+) = 100$ мл с учётом разбавления все начальные концентрации ионов по $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Поскольку K_s для бромидов почти в 1000 раз меньше, то осадок состоит в основном из бромидов серебра с небольшой примесью хлоридов серебра. Для упрощения расчётов и формул, примем возможность определения концентрации осадка так же, как и концентрации растворённых веществ. Исходя из этого, можем составить систему материальных балансов:

$$C_0(\text{Ag}) = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgBr}] = 5 \cdot 10^{-4};$$

$$C_0(\text{Cl}) = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}] = 5 \cdot 10^{-4};$$

$$C_0(\text{Br}) = [\text{Br}^-] + [\text{AgBr}] = 5 \cdot 10^{-4};$$

Из последних двух уравнений выводим «концентрации» осадков и подставляем в первое уравнение:

$$C_0(\text{Ag}) = [\text{Ag}^+] + (5 \cdot 10^{-4} - [\text{Cl}^-]) + (5 \cdot 10^{-4} - [\text{Br}^-]) = 5 \cdot 10^{-4};$$

$$[\text{Ag}^+] - \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} - \frac{K_s(\text{AgBr})}{[\text{Ag}^+]} + 5 \cdot 10^{-4} = 0;$$

$$[\text{Ag}^+]^2 + 5 \cdot 10^{-4} [\text{Ag}^+] - (K_s(\text{AgCl}) + K_s(\text{AgBr})) = 0.$$

Решая полученное квадратное уравнение, получаем $[\text{Ag}^+] = 3,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Используя произведение растворимости получаем $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Br}^-] = 9,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

При $V(\text{Ag}^+) = 200$ мл с учётом разбавления начальные концентрации хлорид- и бромид-ионов по $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а ионов серебра $6,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Поскольку серебра достаточно для перевода галогенид-ионов в осадок, то можно утверждать, что все ионы осаждаются и равновесные концентрации определяются только растворимостью образовавшихся осадков. Концентрации будут такими же, как и в пункте б): $[\text{Ag}^+] = 1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[\text{Cl}^-] = 1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[\text{Br}^-] = 2,46 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

При $V(\text{Ag}^+) = 300$ мл с учётом разбавления начальные концентрации хлорид- и бромид-ионов по $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а ионов серебра $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Поскольку серебра явный избыток, то можно утверждать, что галогениды переходят в осадок, а равновесная концентрация ионов серебра равна его избытку (приростом за счёт растворения осадка можно пренебречь). Таким образом, $[\text{Ag}^+] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а остальные концентрации получаем с использованием произведения растворимости $[\text{Cl}^-] = 7,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $[\text{Br}^-] = 1,32 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

20. (10) Схему свинцового аккумулятора можно записать следующим образом:



В качестве электролита используют концентрированную серную кислоту, насыщенную сульфатом свинца. Термодинамические параметры участников реакции приведены в таблице:

Вещество	Pb	PbO ₂ (тв)	PbSO ₄ (тв)	H ₂ O (ж)	H ₂ SO ₄ (ж)
ΔH_{298}^0 (кДж/моль)	–	–276.6	–918.4	–285.85	–907.5
S_{298}^0 (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	64.85	76.57	148.5	70.08	156.86

а) Составьте уравнения анодного и катодного процессов и суммарное уравнение реакции.

б) Определите, как будет заряжен катод и анод. Ответ объясните.

в) Определите изменение энергии Гиббса для реакции при 25 °С.

г) Рассчитайте E^0 цепи при 25 °С.

Решение.

а) (2 балла) На катоде: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;

на аноде: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} \rightarrow \text{PbSO}_4$;

суммарное уравнение: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

б) (2 балла) В аккумуляторах анод отрицательный, а катод – положительный.

в) (2 балла) $\Delta H_{\text{р-ии}} = 2\Delta H(\text{PbSO}_4) + 2\Delta H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H(\text{PbO}_2) - 2\Delta H(\text{H}_2\text{SO}_4) = -2 \cdot 918,4 - 2 \cdot 285,85 + 276,6 + 2 \cdot 907,5 = -316,9$ кДж/моль.

$\Delta S_{\text{р-ии}} = 2S(\text{PbSO}_4) + 2S(\text{H}_2\text{O}) - S(\text{Pb}) - S(\text{PbO}_2) - 2S(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 148,5 + 2 \cdot 70,08 - 64,85 - 76,57 - 2 \cdot 156,86 = -17,98$ Дж/моль·К.

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -316900 + 298 \cdot 17,98 = -311542$ Дж/моль или $-311,54$ кДж/моль.

г) (2 балла) $\Delta G = -nFE$, $E = -\Delta G / nF = 311540 / 2 \cdot 96500 = 1.614$ В.

21. (10) Аминокислоты – важнейшая структурная единица живого организма. Интересно, что такой необходимый для организма ресурс можно получить из смертельных

для этого организма соединений. Так, для синтеза глицина можно использовать самый знаменитый неорганический яд, являющийся солью синильной кислоты (вещество **A**), простейшее карбонильное соединение (соединение **B**) и хлорид аммония. Продуктом реакции этих трех веществ является соединение **C** с составом $C_2H_4N_2$, которое при гидролизе в кислой среде превращается в глицин. Если использовать в этом методе ближайший гомолог соединения **B** (вещество **B'**), можно получить вместо глицина аминокислоту аланин.

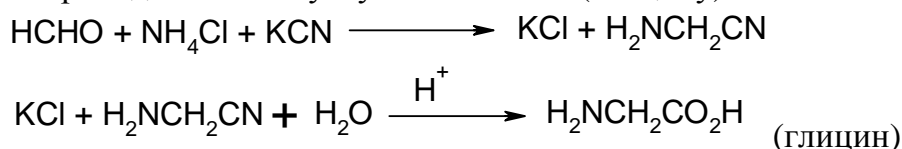
а) Определите вещества **A**, **B**, **C** и **B'**, составьте структурные формулы глицина и аланина.

б) Предложите наиболее рациональный путь синтеза **B'**, используя в качестве сырья только неорганические вещества.

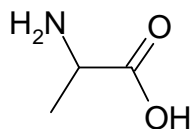
в) Что вам известно о роли аминокислот в организме?

Решение.

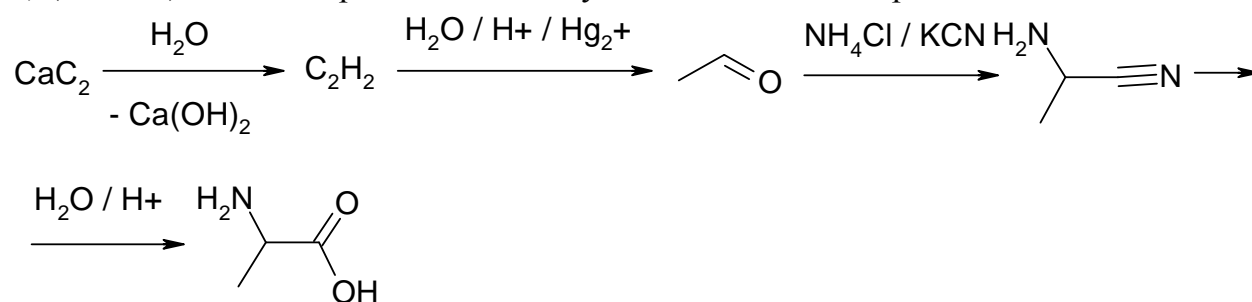
а) (по 1 баллу за формулу, всего 6 баллов) Наиболее известный неорганический яд, являющийся солью синильной кислоты – это KCN (соединение **A**), простейшее карбонильное соединение – это формальдегид HCHO (соединение **B**). Их взаимодействие с хлоридом аммония приводит к нитрилу аминокислоты (вещество **C**), гидролиз которого приводит к аминокислоте (глицину):



Ближайший гомолог **B** – это ацетальдегид – CH_3CHO (соединение **B'**), которое в аналогичном превращении приводит к образованию аланина (2-аминопропановая кислота), структурная формула которого:

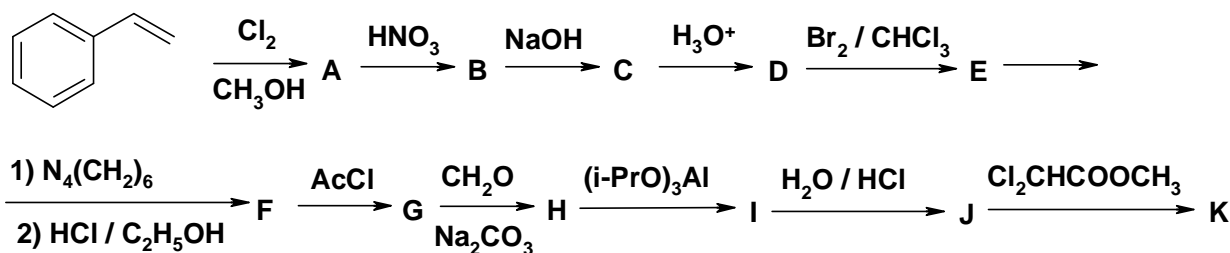


б) (4 балла) Наиболее рациональный путь синтеза **B'** из неорганических соединений:



в) (1 балл) Аминокислоты в организме играют роль строительных блоков для синтеза белков, которые в свою очередь играют важную роль в организме (строительные блоки клеток, ферменты, иммунная защита и т.д.)

22. (10) Ниже приведена схема промышленного синтеза природного антибиотика левомицетина:



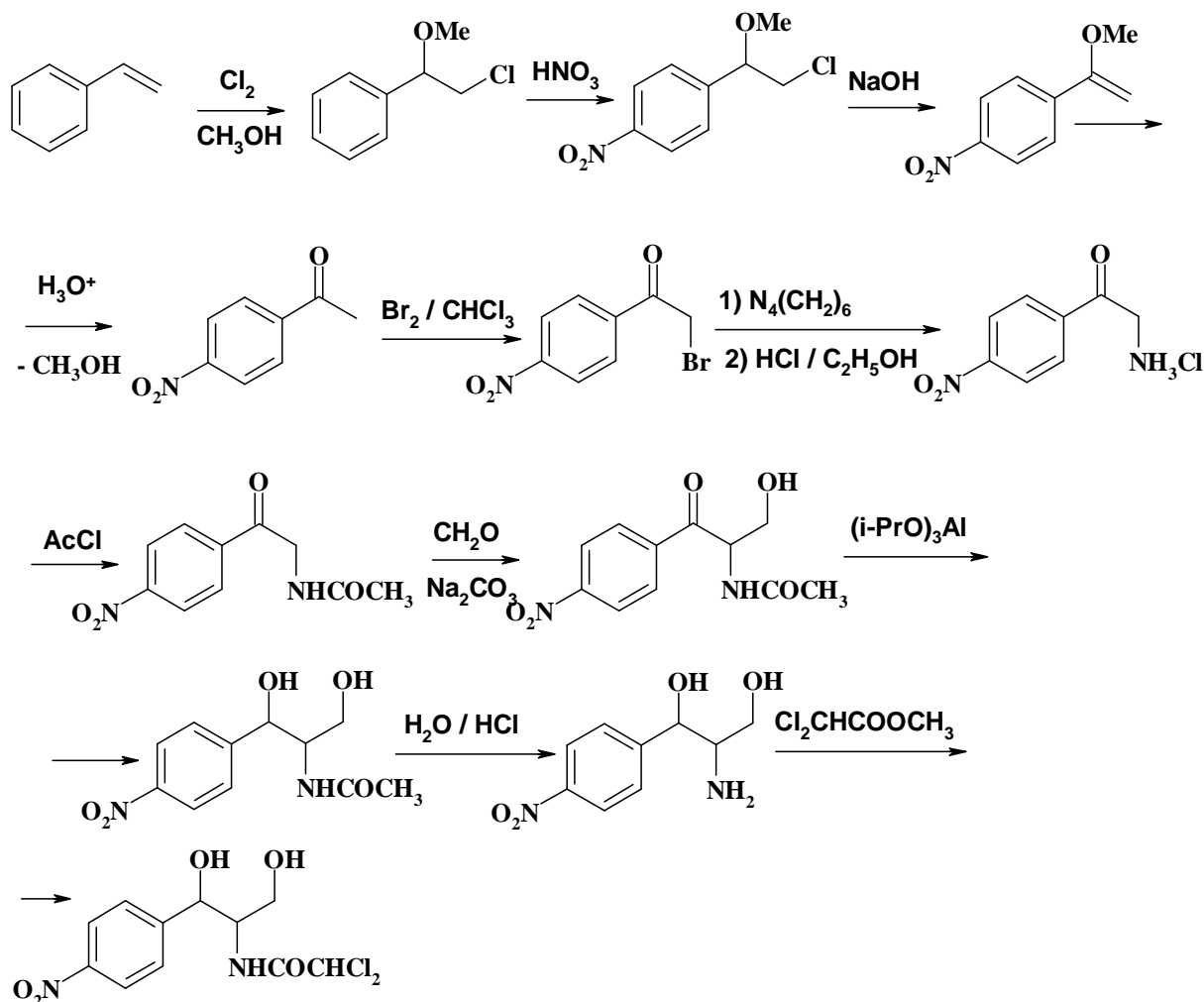
В соединении **B** в ^1H -ЯМР спектре в области ароматических протонов наблюдается два дублета.

а) Расшифруйте соединения **A – K**.

б) Сколько изомеров левомицетина образуется в процессе синтеза по этой схеме?

Решение.

а) (по 1 баллу за соединение, всего 11 баллов) В соединении **B** в спектре ^1H ЯМР в области ароматических протонов наблюдается два дублета – это типичная картина для *пара*-дизамещенных ароматических соединений.



б) (2 балла) В процессе синтеза образуется 4 стереоизомера левомицетина, так как конечная молекула имеет 2 асимметричных атома углерода:

