

Олимпиада «Ломоносов» 11 класс. Отборочный тур

Задача 1 (6 баллов)

- 1.1.** Приведите пример газообразного вещества с плотностью по гелию 7, которое может проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. Запишите уравнения соответствующих реакций.
- 1.2.** Приведите пример газообразного вещества с плотностью по аргону 0.75, которое может проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. Запишите уравнения соответствующих реакций.
- 1.3.** Приведите пример двух газообразных веществ с плотностью по неону 1.6, одно из которых проявляет свойства окислителя, а второе – восстановительные свойства. Запишите уравнения соответствующих реакций.
- 1.4.** Приведите пример двух газообразных веществ с плотностью по гелию 11, одно из которых проявляет свойства окислителя, а второе – восстановительные свойства. Запишите уравнения соответствующих реакций.

Задача 2 (8 баллов)

- 2.1.** Плотность этилового спирта при комнатной температуре составляет 789 кг/м^3 . Рассчитайте его молярный объем в единицах $\text{см}^3/\text{моль}$. Какую плотность будет иметь этиловый спирт при 100°C и давлении 1 атм?
- 2.2.** Плотность бензола при комнатной температуре составляет 876 кг/м^3 . Рассчитайте его молярный объем в единицах $\text{см}^3/\text{моль}$. Какую плотность будет иметь бензол при 90°C и давлении 0.9 атм?
- 2.3.** Плотность гексана при комнатной температуре составляет 661 кг/м^3 . Рассчитайте его молярный объем в единицах $\text{см}^3/\text{моль}$. Какую плотность будет иметь гексан при 80°C и давлении 0.95 атм?
- 2.4.** Плотность хлороформа CHCl_3 при комнатной температуре составляет 1489 кг/м^3 . Рассчитайте его молярный объем в единицах $\text{см}^3/\text{моль}$. Какую плотность будет иметь хлороформ при 70°C и давлении 1 атм?

Задача 3 (10 баллов)

- 3.1.** Насыщенный водный раствор перманганата натрия при 30°C содержит 22% соли (по молям), а при 0°C – 15% (по молям). Сколько кристаллогидрата $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и сколько воды (в граммах) нужно взять для приготовления насыщенного при 30°C раствора, чтобы при охлаждении его до 0°C получить 0.4 моль перекристаллизованного $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$?
- 3.2.** Насыщенный водный раствор перхлората лития при 50°C содержит 21% соли (по молям), а при 0°C – 14% (по молям). Сколько кристаллогидрата $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и сколько воды (в граммах) нужно взять для приготовления насыщенного при 50°C раствора, чтобы при охлаждении его до 0°C получить 0.2 моль перекристаллизованного $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$?
- 3.3.** Насыщенный водный раствор перхлората кадмия при 95°C содержит 12% соли (по молям), а при 0°C – 7% (по молям). Сколько кристаллогидрата $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сколько воды (в граммах) нужно взять для приготовления насыщенного при 95°C раствора, чтобы при охлаждении его до 0°C получить 0.6 моль перекристаллизованного $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?
- 3.4.** Насыщенный водный раствор тиосульфата натрия при 45°C содержит 15% соли (по молям), а при 5°C – 6% (по молям). Сколько кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и сколько воды (в граммах) нужно взять для приготовления насыщенного при 45°C раствора, чтобы при охлаждении его до 5°C получить 0.4 моль перекристаллизованного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?

Задача 4 (12 баллов)

- 4.1.** Период полураспада в реакции первого порядка $A \rightarrow B$ при определённой температуре равен 30.0 мин. Начальная концентрация c_0 реагента A равна 1.20 моль/л. Через какое время после начала реакции её скорость будет равна 0.010 моль/(л·мин)?
- 4.2.** Период полураспада в реакции первого порядка $X \rightarrow Z$ при определённой температуре равен 25.0 мин. Начальная концентрация c_0 реагента X равна 1.30 моль/л. Через какое время после начала реакции её скорость будет равна 0.015 моль/(л·мин)?
- 4.3.** Период полураспада в реакции первого порядка $B \rightarrow C$ при определённой температуре равен 28.0 мин. Начальная концентрация c_0 реагента B равна 1.10 моль/л. Через какое время после начала реакции её скорость будет равна 0.013 моль/(л·мин)?
- 4.4.** Период полураспада в реакции первого порядка $X \rightarrow Y$ при определённой температуре равен 29.0 мин. Начальная концентрация c_0 реагента X равна 1.25 моль/л. Через какое время после начала реакции её скорость будет равна 0.011 моль/(л·мин)?

Задача 5 (12 баллов)

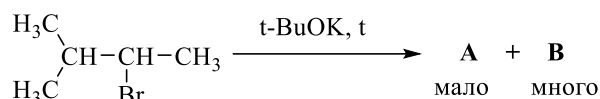
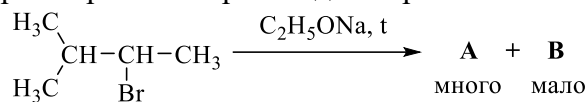
- 5.1.** Рассчитайте объем воды, которую необходимо добавить к 150 мл раствора пропионовой кислоты, чтобы увеличить степень диссоциации кислоты с 1% до 2%. На сколько при этом изменится значение pH?
- 5.2.** Раствор хлорноватистой кислоты со степенью диссоциации 0.05% разбавили в два раза. Рассчитайте степень диссоциации кислоты в полученном растворе. На сколько изменилось значение pH раствора в результате разбавления?
- 5.3.** Определите, во сколько раз необходимо разбавить раствор иодноватистой кислоты, чтобы добиться увеличения степени диссоциации в три раза. На сколько изменится значение pH раствора в результате разбавления?
- 5.4.** К 150 мл раствора бромноватистой кислоты со степенью диссоциации 0.02% добавили 175 мл воды. Рассчитайте степень диссоциации кислоты в полученном растворе. На сколько изменилось значение pH раствора в результате разбавления?

Задача 6 (16 баллов)

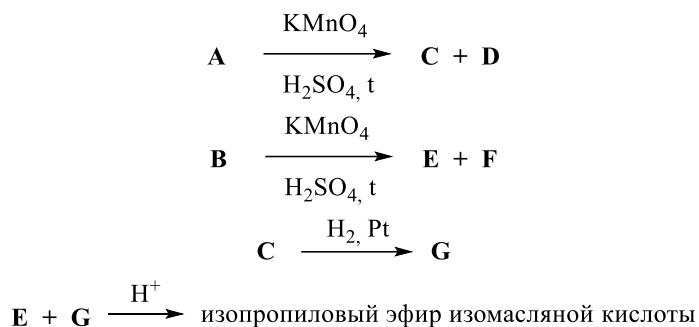
- 6.1.** В результате реакции нитрида кальция с тяжелой водой образовалось 3.85 г газа объемом 4.892 л (25°C, 1 атм). Вычислите соотношение числа протонов и нейтронов в использованной тяжелой воде. Рассчитайте массу спирта, который образуется при восстановлении 7.5 г формальдегида газом, выделяющимся при взаимодействии натрия с тяжелой водой данного состава (выход реакции 100%).
- 6.2.** В результате реакции карбида алюминия с тяжелой водой образовалось 4.8 г газа объемом 6.114 л (25°C, 1 атм). Вычислите соотношение числа протонов и нейтронов в выделившемся газе. Рассчитайте массу спирта, который образуется при каталитической реакции тяжелой воды данного состава с 2.1 г этилена (выход реакции 100%).
- 6.3.** В результате реакции нитрида лития с тяжелой водой образовалось 8.46 г газа объемом 11.006 л (25°C, 1 атм). Вычислите соотношение числа протонов и нейтронов в использованной тяжелой воде. Рассчитайте массу спирта, который образуется при восстановлении 17.4 г ацетона газом, выделяющимся при взаимодействии натрия с тяжелой водой данного состава (выход реакции 100%).
- 6.4.** В результате реакции карбида кальция с тяжелой водой образовалось 10.72 г газа объемом 9.783 л (25°C, 1 атм). Вычислите соотношение числа протонов и нейтронов в углеводороде. Рассчитайте массу ортофосфорной кислоты, которая образуется при добавлении тяжелой воды данного состава к 35.5 г оксида фосфора(V).

Задача 7 (18 баллов)

7.1. При обработке 2-бром-3-метилбутана этилатом натрия при нагревании или *трет*-бутилатом калия при нагревании происходит образование смеси изомеров:

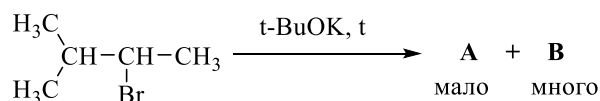
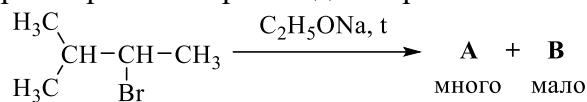


Определите строение соединений **A** и **B**, напишите уравнения всех реакций, если известно следующее:

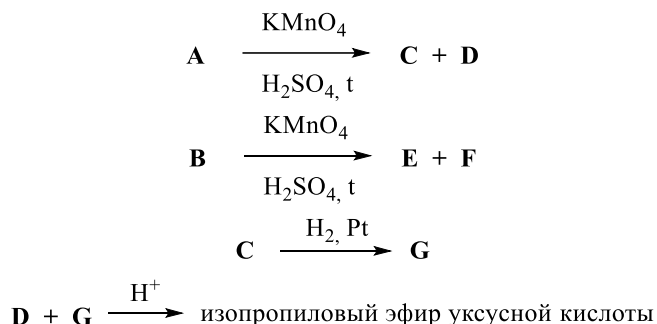


Определите строение соединений **C – G** и напишите уравнения протекающих реакций. Объясните региоселективность реакции элиминирования исходного галогеналкана под действием различных оснований.

7.2. При обработке 2-бром-3-метилбутана этилатом натрия при нагревании или *трет*-бутилатом калия при нагревании происходит образование смеси изомеров:

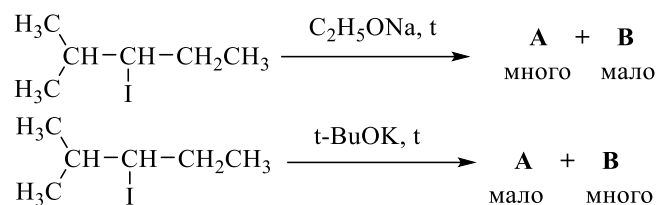


Определите строение соединений **A** и **B**, напишите уравнения всех реакций, если известно следующее:

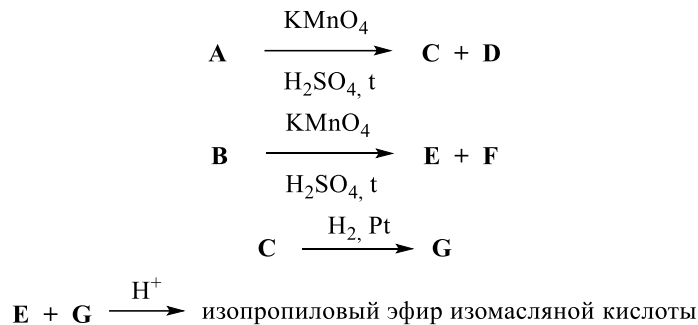


Определите строение соединений **C – G** и напишите уравнения протекающих реакций. Объясните региоселективность реакции элиминирования исходного галогеналкана под действием различных оснований.

7.3. При обработке 2-метил-3-йодпентана с этилатом натрия при нагревании или *трет*-бутилатом калия при нагревании происходит образование смеси изомеров:

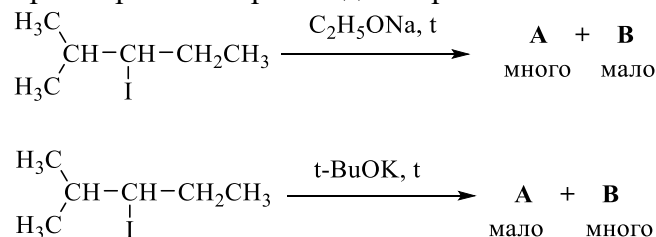


Определите строение соединений **A** и **B**, напишите уравнения всех реакций, если известно следующее:

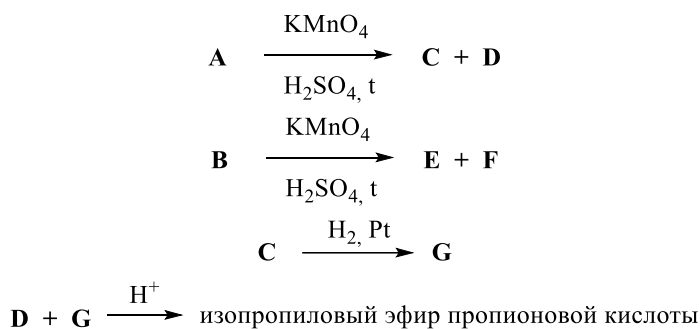


Определите строение соединений **C – G** и напишите уравнения протекающих реакций. Объясните региоселективность реакции элиминирования исходного галогеналкана под действием различных оснований.

7.4. При обработке 2-метил-3-йодпентана с этилатом натрия при нагревании или *трет*-бутилатом калия при нагревании происходит образование смеси изомеров:



Определите строение соединений **A** и **B**, напишите уравнения всех реакций, если известно следующее:



Определите строение соединений **C – G** и напишите уравнения протекающих реакций. Объясните региоселективность реакции элиминирования исходного галогеналкана под действием различных оснований.

Задача 8 (18 баллов)

8.1. Образец соединения Ag_3XS_2 массой 67.8 г, содержащего одновалентный металл **X**, растворили в горячей концентрированной азотной кислоте. Для поглощения выделившегося оксида азота(IV) потребовалось 850 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 3.0 моль/л. Определите металл **X**.

При окислении такого же образца Ag_3XS_2 в токе кислорода при 600°C выделился газ, полностью прореагировавший с дымящей азотной кислотой. Полученный продукт поглотили

250 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 3.0 моль/л и плотностью 1.14 г/мл. Определите массовые доли веществ (в %) в полученном растворе.

8.2. Образец соединения CuXS_2 массой 55.2 г, содержащего двухвалентные металлы – медь и X, растворили в горячей концентрированной азотной кислоте. Для поглощения выделившегося при этом оксида азота(IV) потребовалось 1200 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 4.25 моль/л. Определите металл X.

При окислении такого же образца CuXS_2 в токе кислорода при 600°C выделился газ, полностью прореагировавший с дымящей азотной кислотой. Полученный продукт поглотили 400 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 4.25 моль/л и плотностью 1.19 г/мл. Определите массовые доли веществ (в %) в полученном растворе.

8.3. Образец соединения CuX_2S_3 массой 54.4 г, содержащего двухвалентные металлы – медь и X, растворили в горячей концентрированной азотной кислоте. Для поглощения выделившегося при этом оксида азота(IV) потребовалось 800 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 6.5 моль/л. Определите металл X.

При окислении такого же образца CuX_2S_3 в токе кислорода при 600°C выделился газ, прореагировавший в присутствии катализатора с избытком хлора. Полученный продукт был поглощен 300 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 6.5 моль/л и плотностью 1.27 г/мл. Определите массовые доли веществ (в %) в полученном растворе.

8.4. Образец соединения X_5FeS_4 массой 50.4 г, содержащего одновалентный металл X и трехвалентное железо, растворили в горячей концентрированной азотной кислоте. Для поглощения выделившегося при этом оксида азота(IV) потребовалось 925 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 4.0 моль/л. Определите металл X.

При окислении такого же образца X_5FeS_4 в токе кислорода при 600°C выделился газ, прореагировавший в присутствии катализатора с избытком хлора. Полученный продукт поглотили 325 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 4.0 моль/л и плотностью 1.18 г/мл. Определите массовые доли веществ (в %) в полученном растворе.

Решения заданий олимпиады «Ломоносов», 11 класс, отборочный тур

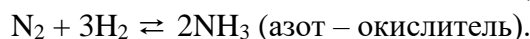
Задача 1 (6 баллов)

1.1. Плотность по гелию

$$D_{\text{He}}(\text{X}) = M(\text{X}) / M(\text{He}) = 7,$$

$$M(\text{X}) = 7 \cdot 4 = 28 \text{ г/моль.}$$

Газообразное вещество **X** – возможно N_2 , CO или C_2H_4 . Например, для N_2 :



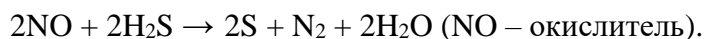
Ответ: N_2 .

1.2. Плотность по аргону

$$D_{\text{Ar}}(\text{X}) = M(\text{X}) / M(\text{Ar}) = 0.75,$$

$$M(\text{X}) = 0.75 \cdot 40 = 30 \text{ г/моль.}$$

Газообразное вещество **X** – возможно NO , C_2H_6 , CH_2O . Например, для NO :



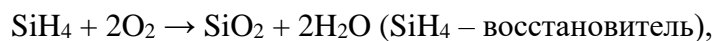
Ответ: NO .

1.3. Плотность по неону

$$D_{\text{Ne}}(\text{X}) = M(\text{X}) / M(\text{Ne}) = 1.6,$$

$$M(\text{X}) = 1.6 \cdot 20 = 32 \text{ г/моль.}$$

Газообразные вещества **X** – кислород O_2 и силан SiH_4 .



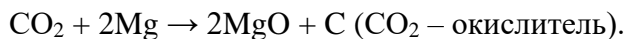
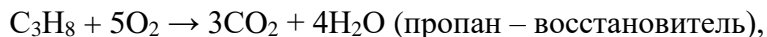
Ответ: O_2 и SiH_4 .

1.4. Плотность по гелию

$$D_{\text{He}}(\text{X}) = M(\text{X}) / M(\text{He}) = 11,$$

$$M(\text{X}) = 11 \cdot 4 = 44 \text{ г/моль.}$$

Газообразные вещества **X** – углекислый газ CO_2 , оксид азота(I) N_2O , C_3H_8 .



Ответ: CO_2 и C_3H_8 .

Задача 2 (8 баллов)

2.1. При комнатной температуре этанол – жидкость.

$$\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 789 \text{ кг/м}^3 = 0.789 \text{ г/см}^3.$$

$$V_m = M / \rho = 46 / 0.789 = 58.3 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

При 100°C и давлении 1 атм этанол находится в газообразном состоянии. Его плотность:

$$\rho = \frac{M \cdot p}{R \cdot T} = \frac{46 \cdot 101.3}{8.314 \cdot 373} = 1.50 \text{ г/л.}$$

Ответ: $58.3 \text{ см}^3/\text{моль}$; 1.50 г/л .

2.2. При комнатной температуре бензол – жидкость.

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_6) = 876 \text{ кг/м}^3 = 0.876 \text{ г/см}^3.$$

$$V_m = M / \rho = 78 / 0.876 = 89.0 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

При 90°C и давлении 0.9 атм бензол находится в газообразном состоянии. Его плотность:

$$\rho = \frac{M \cdot p}{R \cdot T} = \frac{78 \cdot 0.9 \cdot 101.3}{8.314 \cdot 363} = 2.36 \text{ г/л}.$$

Ответ: 89.0 см³/моль; 2.36 г/л.

2.3. При комнатной температуре гексан – жидкость.

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 661 \text{ кг/м}^3 = 0.661 \text{ г/см}^3.$$

$$V_m = M / \rho = 86 / 0.661 = 130.1 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

При 80°C и давлении 0.95 атм гексан находится в газообразном состоянии. Его плотность:

$$\rho = \frac{M \cdot p}{R \cdot T} = \frac{86 \cdot 0.95 \cdot 101.3}{8.314 \cdot 353} = 2.82 \text{ г/л}.$$

Ответ: 130.1 см³/моль; 2.82 г/л.

2.4. При комнатной температуре хлороформ – жидкость.

$$\rho(\text{CHCl}_3) = 1489 \text{ кг/м}^3 = 1.489 \text{ г/см}^3.$$

$$V_m = M / \rho = 119.5 / 1.489 = 80.3 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

При 70°C и давлении 1 атм хлороформ находится в газообразном состоянии. Его плотность:

$$\rho = \frac{M \cdot p}{R \cdot T} = \frac{119.5 \cdot 101.3}{8.314 \cdot 343} = 4.24 \text{ г/л}.$$

Ответ: 80.3 см³/моль; 4.24 г/л.

Задача 3 (10 баллов)

3.1. Пусть необходимо взять x моль $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и y моль воды. Учтем, что в x моль $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ содержится x моль соли NaMnO_4 и $3x$ моль H_2O .

При 30°C по условию мольная доля соли составляет

$$0.22 = x / (x + y + 3x) = x / (4x + y).$$

Нам необходимо получить при 0°C 0.4 моль осадка $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Мольная доля соли в насыщенном растворе над осадком составит

$$0.15 = (x - 0.4) / (4x + y - 0.4 - 3 \cdot 0.4) = (x - 0.4) / (4x + y - 1.6).$$

Решение системы двух уравнений: $x = 0.503$, $y = 0.274$ (моль).

$$m(\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0.503 \cdot 196 = 98.6 \text{ г},$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0.274 \cdot 18 = 4.93 \text{ г}.$$

Ответ: 98.6 г, 4.93 г.

3.2. Пусть необходимо взять x моль $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и y моль воды. Учтем, что в x моль $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ содержится x моль LiClO_4 и $3x$ моль H_2O .

При 50°C по условию мольная доля соли составляет

$$0.21 = x / (x + y + 3x) = x / (4x + y).$$

Нам необходимо получить при 0°C 0.2 моль осадка $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Мольная доля соли в насыщенном растворе над осадком составит

$$0.14 = (x - 0.2) / (4x + y - 0.2 - 3 \cdot 0.2) = (x - 0.2) / (4x + y - 0.8).$$

Решение системы двух уравнений: $x = 0.264$, $y = 0.201$ (моль).

$$m(\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0.264 \cdot 160.5 = 42.4 \text{ г},$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0.201 \cdot 18 = 3.6 \text{ г}.$$

Ответ: 42.4 г, 3.6 г.

3.3. Пусть необходимо взять x моль $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и y моль воды. Учтем, что в x моль $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержится x моль $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ и $6x$ моль воды.

При 95°C по условию мольная доля соли составляет

$$0.12 = x / (x + y + 6x) = x / (7x + y).$$

Нам необходимо получить при 0°C 0.6 моль осадка $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Мольная доля соли в насыщенном растворе над осадком составит

$$0.07 = (x - 0.6) / (7x + y - 0.6 - 6 \cdot 0.6) = (x - 0.6) / (4x + y - 4.2).$$

Решение системы двух уравнений: $x = 0.734$, $y = 0.979$ (моль).

$$m(\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.734 \cdot 419 = 307.5 \text{ г},$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0.979 \cdot 18 = 17.6 \text{ г}.$$

Ответ: 307.5 г, 17.6 г.

3.4. Пусть необходимо взять x моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и y моль H_2O . Учтем, что x моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержит x моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $5x$ моль H_2O .

При 45°C по условию мольная доля соли составляет

$$0.15 = x / (x + y + 5x) = x / (6x + y).$$

Нам необходимо получить при 5°C 0.4 моль осадка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Мольная доля соли в насыщенном растворе над осадком составит

$$0.06 = (x - 0.4) / (6x + y - 0.4 - 5 \cdot 0.4) = (x - 0.4) / (6x + y - 2.4).$$

Решение системы двух уравнений: $x = 0.427$, $y = 0.285$ (моль).

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.427 \cdot 248 = 105.9 \text{ г},$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0.285 \cdot 18 = 5.1 \text{ г}.$$

Ответ: 105.9 г, 5.1 г.

Задача 4 (12 баллов)

4.1. Константа скорости k и период полураспада $\tau_{1/2}$ в реакции первого порядка связаны соотношением

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}.$$

Следовательно, константа скорости реакции равна

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{30} = 0.0231 \text{ мин}^{-1}.$$

Скорость v реакции первого порядка связана с концентрацией c реагента соотношением

$$v = k \cdot c,$$

тогда концентрация реагента, при которой скорость реакции равна 0.01 моль/(л·мин), равна

$$c = \frac{v}{k} = \frac{0.01}{0.0231} = 0.433 \text{ моль/л}.$$

Для реакции первого порядка справедливо соотношение:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot t.$$

Тогда искомое время составит

$$t = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{k} = \frac{\ln \frac{1.2}{0.433}}{0.0231} = 44.1 \text{ мин.}$$

Ответ: 44.1 мин.

4.2. Константа скорости k и период полураспада $\tau_{1/2}$ в реакции первого порядка связаны соотношением

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}.$$

Следовательно, константа скорости реакции равна

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{25} = 0.0277 \text{ мин}^{-1}.$$

Скорость v реакции первого порядка связана с концентрацией c реагента соотношением

$$v = k \cdot c,$$

тогда концентрация реагента, при которой скорость реакции равна 0.015 моль/(л·мин), равна

$$c = \frac{v}{k} = \frac{0.015}{0.0277} = 0.542 \text{ моль/л.}$$

Для реакции первого порядка справедливо соотношение:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot t.$$

Тогда искомое время составит

$$t = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{k} = \frac{\ln \frac{1.3}{0.542}}{0.0277} = 31.58 \text{ мин.}$$

Ответ: 31.58 мин.

4.3. Константа скорости k и период полураспада $\tau_{1/2}$ в реакции первого порядка связаны соотношением

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}.$$

Следовательно, константа скорости реакции равна

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{28} = 0.0248 \text{ мин}^{-1}.$$

Скорость v реакции первого порядка связана с концентрацией c реагента соотношением

$$v = k \cdot c,$$

тогда концентрация реагента, при которой скорость реакции равна 0.013 моль/(л·мин), равна

$$c = \frac{v}{k} = \frac{0.013}{0.0248} = 0.524 \text{ моль/л.}$$

Для реакции первого порядка справедливо соотношение:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot t.$$

Тогда искомое время составит

$$t = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{k} = \frac{\ln \frac{1.1}{0.524}}{0.0248} = 29.90 \text{ мин.}$$

Ответ: 29.90 мин.

4.4. Константа скорости k и период полураспада $\tau_{1/2}$ в реакции первого порядка связаны соотношением

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}.$$

Следовательно, константа скорости реакции равна

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{29} = 0.0239 \text{ мин}^{-1}.$$

Скорость v реакции первого порядка связана с концентрацией c реагента соотношением

$$v = k \cdot c,$$

тогда концентрация реагента, при которой скорость реакции равна 0.011 моль/(л·мин), равна

$$c = \frac{v}{k} = \frac{0.011}{0.0239} = 0.460 \text{ моль/л.}$$

Для реакции первого порядка справедливо соотношение:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot t.$$

Тогда искомое время составит

$$t = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{k} = \frac{\ln \frac{1.25}{0.46}}{0.0239} = 41.83 \text{ мин.}$$

Ответ: 41.83 мин.

Задача 5 (12 баллов)

5.1. Закон разведения Оствальда связывает степень диссоциации кислоты с ее концентрацией и константой диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 C.$$

Пусть количество пропионовой кислоты в растворе было v моль. Обозначим за x объем (в литрах) добавленной воды. Тогда молярные концентрации исходного и разбавленного растворов составляют:

$$c_1 = \frac{v}{0.15} \quad \text{и} \quad c_2 = \frac{v}{0.15+x} \text{ моль/л.}$$

Поскольку значение константы диссоциации кислоты не зависит от концентрации раствора, выразим $K_{\text{дис}}$ для двух растворов и приравняем эти величины:

$$K_{\text{дис}} = \alpha_1^2 \cdot C_1 = \frac{0.01^2 \cdot v}{0.15}; \quad K_{\text{дис}} = \alpha_2^2 \cdot C_2 = \frac{0.02^2 \cdot v}{0.15+x}.$$
$$\frac{0.01^2 \cdot v}{0.15} = \frac{0.02^2 \cdot v}{0.15+x},$$

решив уравнение, получим $x = 0.45$ л или 450 мл. Суммарный объем разбавленного раствора составит 600 мл.

Поскольку $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, а концентрация ионов водорода в растворе кислоты может быть выражена через концентрацию и степень диссоциации следующим образом:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c,$$

получаем значение pH исходного раствора

$$\text{pH}_1 = -\lg(\alpha_1 c_1) = -\lg\left(0.01 \cdot \frac{v}{0.15}\right) = -\lg 0.067 - \lg v = 1.18 - \lg v.$$

В растворе после разбавления:

$$\text{pH}_2 = -\lg(\alpha_2 c_2) = -\lg\left(0.02 \cdot \frac{v}{0.6}\right) = -\lg 0.033 - \lg v = 1.48 - \lg v.$$

Таким образом, при разбавлении раствора пропионовой кислоты pH увеличится на величину

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 1.48 - \lg v - (1.18 - \lg v) = 0.3.$$

Ответ: 450 мл; pH увеличится на 0.3.

5.2. Закон разведения Оствальда связывает степень диссоциации кислоты с ее концентрацией и константой диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 C.$$

Пусть количество хлорноватистой кислоты в растворе было ν моль, а объем исходного раствора составлял V литров. Тогда молярные концентрации исходного и разбавленного в два раза растворов составляют:

$$c_1 = \frac{\nu}{V} \quad \text{и} \quad c_2 = \frac{\nu}{2 \cdot V} = 0.5c_1 \text{ (моль/л)}.$$

Поскольку значение константы диссоциации кислоты не зависит от концентрации раствора, выразим $K_{\text{дис}}$ для двух растворов и приравняем эти величины:

$$K_{\text{дис}} = \alpha_1^2 \cdot C_1 = 0.0005^2 \cdot c_1; \quad K_{\text{дис}} = \alpha_2^2 \cdot C_2 = \alpha_2^2 \cdot 0.5c_1, \\ 0.0005^2 \cdot c_1 = \alpha_2^2 \cdot 0.5c_1;$$

отсюда $\alpha_2 = 0.00071$ или 0.071% .

Поскольку $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, а концентрация ионов водорода в растворе кислоты может быть выражена через ее концентрацию и степень диссоциации следующим образом:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c,$$

получаем значение pH исходного раствора

$$\text{pH}_1 = -\lg(\alpha_1 c_1) = -\lg(0.0005 \cdot c_1) = -\lg 0.0005 - \lg c_1 = 3.30 - \lg c_1.$$

В растворе после разбавления:

$$\text{pH}_2 = -\lg(\alpha_2 c_2) = -\lg(0.00071 \cdot 0.5 \cdot c_1) = -\lg 0.000355 - \lg c_1 = 3.45 - \lg c_1.$$

Таким образом, при разбавлении раствора хлорноватистой кислоты вдвое значение pH увеличится на величину

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 3.45 - \lg c_1 - (3.3 - \lg c_1) = 0.15.$$

Ответ: 0.071% ; pH увеличится на 0.15 .

5.3. Закон разведения Оствальда связывает степень диссоциации кислоты с ее концентрацией и константой диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 C.$$

Пусть количество иодноватистой кислоты в растворе было ν моль, а объем исходного раствора составлял V литров. Тогда молярные концентрации исходного и разбавленного в x раз растворов составляют:

$$c_1 = \frac{\nu}{V} \quad \text{и} \quad c_2 = \frac{\nu}{x \cdot V} = c_1/x \text{ (моль/л)}.$$

Поскольку значение константы диссоциации кислоты не зависит от концентрации раствора, выразим $K_{\text{дис}}$ для двух растворов и приравняем эти величины:

$$K_{\text{дис}} = \alpha_1^2 \cdot C_1 = \alpha_1^2 \cdot \frac{\nu}{V}; \quad K_{\text{дис}} = \alpha_2^2 \cdot C_2 = (3\alpha_1)^2 \cdot \frac{\nu}{xV}, \\ \alpha_1^2 \cdot \frac{\nu}{V} = (3\alpha_1)^2 \cdot \frac{\nu}{xV}.$$

решив уравнение, получим $x = 9$. Раствор надо разбавить в 9 раз, объем раствора после разбавления составит $9V$.

Поскольку $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, а концентрация ионов водорода в растворе кислоты может быть выражена через концентрацию и степень диссоциации следующим образом:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c,$$

получаем значение pH исходного раствора

$$\text{pH}_1 = -\lg(\alpha_1 c_1) = -\lg \alpha_1 - \lg c_1.$$

В растворе после разбавления:

$$\text{pH}_2 = -\lg(\alpha_2 c_2) = -\lg(3\alpha_1 \cdot \frac{c_1}{9}) = -\lg(\alpha_1 \cdot \frac{c_1}{3}) = -\lg\alpha_1 - \lg c_1 - \lg 0.333.$$

Таким образом, при разбавлении раствора пропионовой кислоты в 9 раз pH увеличится на величину

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = -\lg\alpha_1 - \lg c_1 - \lg 0.333 + \lg\alpha_1 + \lg c_1 = -\lg 0.333 = 0.48.$$

Ответ: в 9 раз; pH увеличится на 0.48.

5.4. Закон разведения Оствальда связывает степень диссоциации кислоты с ее концентрацией и константой диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 C.$$

Пусть количество бромноватистой кислоты в растворе было ν моль, тогда молярные концентрации исходного и разбавленного растворов составляют:

$$c_1 = \frac{\nu}{0.15} \quad \text{и} \quad c_2 = \frac{\nu}{0.325} \quad (\text{моль/л}).$$

Поскольку значение константы диссоциации кислоты не зависит от концентрации раствора, выразим $K_{\text{дис}}$ для двух растворов и приравняем эти величины:

$$K_{\text{дис}} = \alpha_1^2 \cdot C_1 = 0.0002^2 \cdot \frac{\nu}{0.15}; \quad K_{\text{дис}} = \alpha_2^2 \cdot C_2 = \alpha_2^2 \cdot \frac{\nu}{0.325}.$$
$$0.0002^2 \cdot \frac{\nu}{0.15} = \alpha_2^2 \cdot \frac{\nu}{0.325};$$

отсюда $\alpha_2 = 0.00029$ или 0.029%.

Поскольку $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, а концентрация ионов водорода в растворе кислоты может быть выражена через ее концентрацию и степень диссоциации следующим образом:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c,$$

получаем значение pH исходного раствора

$$\text{pH}_1 = -\lg(\alpha_1 c_1) = -\lg(0.0002 \cdot \frac{\nu}{0.15}) = 2.88 - \lg \nu.$$

В растворе после разбавления:

$$\text{pH}_2 = -\lg(\alpha_2 c_2) = -\lg(0.00029 \cdot \frac{\nu}{0.325}) = 3.05 - \lg \nu.$$

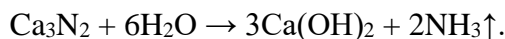
Таким образом, при разбавлении раствора хлорноватистой кислоты значение pH увеличится на величину

$$\text{H}_2 - \text{pH}_1 = 3.05 - \lg \nu - (2.88 - \lg \nu) = 0.17.$$

Ответ: 0.029%; pH увеличится на 0.17.

Задача 6 (16 баллов)

6.1. Реакция нитрида кальция с обыкновенной водой:



В тяжелой воде некоторая часть атомов H замещена дейтерием D, поэтому газообразная смесь продуктов вместе с аммиаком NH_3 будет включать его различные дейтерированные аналоги вплоть до ND_3 .

Количество вещества газовой смеси:

$$\nu = pV / RT = 101.3 \cdot 4.892 / (8.314 \cdot 298) = 0.2 \text{ моль}.$$

Тогда средняя молярная масса смеси

$$M_{\text{ср}} = 3.85 / 0.2 = 19.25 \text{ г/моль}.$$

Моль смеси содержит 1 моль атомов азота и суммарно 3 моль атомов Н и D. Обозначим количество дейтерия за x , а количество Н – за y моль. Тогда

$$x + y = 3.$$

Среднюю молярную массу смеси можно выразить как

$$M_{\text{ср}} = 1 \cdot 14 + x \cdot 2 + y \cdot 1 = 19.25.$$

Решение полученной системы двух уравнений дает $x = 2.25$, $y = 0.75$ (моль). Значит, мольное соотношение между изотопами водорода и в аммиаке, и в исходной тяжелой воде равно

$$\text{D} : \text{H} = x : y = 2.25 : 0.75 = 3 : 1,$$

то есть на 3 атома D приходится 1 атом Н. Мольные доли изотопов в их смеси составляют

$$x(\text{D}) = 0.75, \quad x(\text{H}) = 0.25.$$

Рассмотрим 1 моль тяжелой воды. В ее составе 1 моль атомов кислорода (каждый атом О содержит 8 протонов и 8 нейтронов) и суммарно 2 моль атомов изотопов водорода:

$$\nu(\text{D}) = 2 \cdot 0.75 = 1.5, \quad \nu(\text{H}) = 2 \cdot 0.25 = 0.5 \text{ (моль)}.$$

Общее количество протонов в воде равно

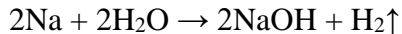
$$\nu(\text{p}) = 8 + 1.5 + 0.5 = 10 \text{ моль},$$

а количество нейтронов

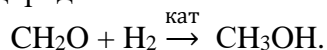
$$\nu(\text{n}) = 8 + 1.5 = 9.5 \text{ моль}.$$

Соотношение числа протонов и нейтронов составляет 10 : 9.5.

Реакция натрия с водой:



Реакция формальдегида и водорода:



Количество формальдегида:

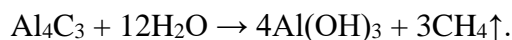
$$\nu(\text{CH}_2\text{O}) = 7.5 / 30 = 0.25 \text{ моль}.$$

В результате реакции восстановления 0.25 моль формальдегида присоединили 0.5 моль смеси атомов водорода, в которой изотопный состав такой же, как и в тяжелой воде. Масса полученного спирта:

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = m(\text{CH}_2\text{O}) + m(\text{смеси D и H}) = 7.5 + 0.5 \cdot 2 \cdot 0.75 + 0.5 \cdot 1 \cdot 0.25 = 8.375 \text{ г}.$$

Ответ: $p : n = 10 : 9.5$; 8.38 г.

6.2. Реакция карбида алюминия с обыкновенной водой:



В тяжелой воде некоторая часть атомов Н замещена дейтерием D, поэтому газообразная смесь продуктов вместе с метаном CH_4 будет включать его дейтерированные аналоги вплоть до CD_4 .

Количество вещества газовой смеси:

$$\nu = pV / RT = 101.3 \cdot 6.114 / (8.314 \cdot 298) = 0.25 \text{ моль}.$$

Тогда средняя молярная масса смеси

$$M_{\text{ср}} = 4.8 / 0.25 = 19.2 \text{ г/моль}.$$

Моль смеси содержит 1 моль атомов углерода и суммарно 4 моль атомов Н и D. Обозначим количество дейтерия за x , а количество Н – за y моль. Тогда

$$x + y = 4.$$

Среднюю молярную массу смеси можно выразить как

$$M_{\text{ср}} = 1 \cdot 12 + x \cdot 2 + y \cdot 1 = 19.2.$$

Решение полученной системы двух уравнений дает $x = 3.2$, $y = 0.8$ (моль). Значит, мольное соотношение между изотопами водорода и в метане, и в исходной тяжелой воде равно

$$D : H = x : y = 3.2 : 0.8 = 4 : 1,$$

то есть на 4 атома D приходится 1 атом Н. Мольные доли изотопов в их смеси составляют

$$x(D) = \frac{4}{5} = 0.8, \quad x(H) = \frac{1}{5} = 0.2.$$

Рассмотрим 1 моль выделившегося метана. В его составе 1 моль атомов углерода (каждый атом С содержит 6 протонов и 6 нейтронов) и суммарно 4 моль атомов изотопов водорода:

$$v(D) = 4 \cdot 0.8 = 3.2, \quad v(H) = 4 \cdot 0.2 = 0.8 \text{ (моль)}.$$

Общее количество протонов в метане равно

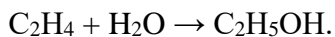
$$v(p) = 6 + 3.2 + 0.8 = 10 \text{ моль},$$

а количество нейтронов

$$v(n) = 6 + 3.2 = 9.2 \text{ моль}.$$

Соотношение числа протонов и нейтронов составляет 10 : 9.2.

Реакция этилена с водой:



Количество этилена:

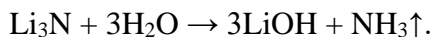
$$v(C_2H_4) = 2.1 / 28 = 0.075 \text{ моль}.$$

В результате реакции 0.075 моль этилена присоединили 0.075 моль воды, в составе которой 0.15 моль смеси атомов водорода, в которой изотопный состав такой же, как и в тяжелой воде. Масса полученного спирта:

$$m(C_2H_5OH) = m(C_2H_4) + m(O) + m(\text{смеси D и H}) = 2.1 + 0.075 \cdot 16 + 0.15 \cdot 2 \cdot 0.8 + 0.15 \cdot 1 \cdot 0.2 = 3.57 \text{ г}.$$

Ответ: $p : n = 10 : 9.2$; 3.57 г.

6.3. Реакция нитрида лития с обыкновенной водой:



В тяжелой воде некоторая часть атомов Н замещена дейтерием D, поэтому газообразная смесь продуктов вместе с аммиаком NH_3 будет включать его различные дейтерированные аналоги вплоть до ND_3 .

Количество вещества газовой смеси:

$$v = pV / RT = 101.3 \cdot 11.006 / (8.314 \cdot 298) = 0.45 \text{ моль}.$$

Тогда средняя молярная масса смеси

$$M_{\text{ср}} = 8.46 / 0.45 = 18.8 \text{ г/моль}.$$

Моль смеси содержит 1 моль атомов азота и суммарно 3 моль атомов Н и D. Обозначим количество дейтерия за x , а количество Н – за y моль. Тогда

$$x + y = 3.$$

Среднюю молярную массу смеси можно выразить как

$$M_{\text{ср}} = 1 \cdot 14 + x \cdot 2 + y \cdot 1 = 18.8.$$

Решение полученной системы двух уравнений дает $x = 1.8$, $y = 1.2$ (моль). Значит, мольное соотношение между изотопами водорода и в аммиаке, и в исходной тяжелой воде равно

$$\text{D} : \text{H} = x : y = 1.8 : 1.2 = 3 : 2,$$

то есть на 3 атома D приходится 2 атома Н. Мольные доли изотопов в их смеси составляют

$$x(\text{D}) = 0.6, \quad x(\text{H}) = 0.4.$$

Рассмотрим 1 моль тяжелой воды. В ее составе 1 моль атомов кислорода (каждый атом О содержит 8 протонов и 8 нейтронов) и суммарно 2 моль атомов изотопов водорода:

$$\nu(\text{D}) = 2 \cdot 0.6 = 1.2, \quad \nu(\text{H}) = 2 \cdot 0.4 = 0.8 \text{ (моль)}.$$

Общее количество протонов в воде равно

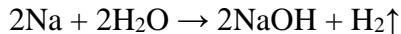
$$\nu(\text{p}) = 8 + 1.2 + 0.8 = 10 \text{ моль},$$

а количество нейтронов

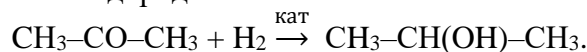
$$\nu(\text{n}) = 8 + 1.2 = 9.2 \text{ моль}.$$

Соотношение числа протонов и нейтронов составляет 10 : 9.2.

Реакция натрия с водой:



Восстановление ацетона водородом:



Количество ацетона:

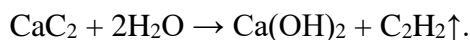
$$\nu(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 17.4 / 58 = 0.3 \text{ моль}.$$

В результате реакции восстановления 0.3 моль ацетона присоединили 0.6 моль смеси атомов водорода, в которой изотопный состав такой же, как и в тяжелой воде. Масса полученного спирта:

$$m(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) + m(\text{смеси D и H}) = 17.4 + 0.6 \cdot 2 \cdot 0.6 + 0.6 \cdot 1 \cdot 0.4 = 18.36 \text{ г}.$$

Ответ: $p : n = 10 : 9.2$; 18.36 г.

6.4. Реакция карбида кальция с обыкновенной водой:



В тяжелой воде некоторая часть атомов Н замещена дейтерием D, поэтому газообразная смесь продуктов вместе с ацетиленом C_2H_2 будет включать его различные дейтерированные аналоги.

Количество вещества газовой смеси:

$$\nu = pV / RT = 101.3 \cdot 9.783 / (8.314 \cdot 298) = 0.4 \text{ моль}.$$

Тогда средняя молярная масса смеси

$$M_{\text{ср}} = 10.72 / 0.4 = 26.8 \text{ г/моль}.$$

Моль смеси содержит 2 моль атомов углерода и суммарно 2 моль атомов Н и D. Обозначим количество дейтерия за x , а количество Н – за y моль. Тогда

$$x + y = 2.$$

Среднюю молярную массу смеси можно выразить как

$$M_{\text{ср}} = 2 \cdot 12 + x \cdot 2 + y \cdot 1 = 26.8.$$

Решение полученной системы двух уравнений дает $x = 0.8$, $y = 1.2$ (моль). Значит, мольное соотношение между изотопами водорода и в ацетилене, и в исходной тяжелой воде равно

$$D : H = x : y = 0.8 : 1.2 = 2 : 3,$$

то есть на 2 атома D приходится 3 атома Н. Мольные доли изотопов в их смеси составляют

$$x(D) = 0.4, \quad x(H) = 0.6.$$

Рассмотрим 1 моль ацетилена. В его составе 2 моль атомов углерода (каждый атом содержит 6 протонов и 6 нейтронов) и суммарно 2 моль изотопов водорода:

$$\nu(D) = 2 \cdot 0.4 = 0.8, \quad \nu(H) = 2 \cdot 0.6 = 1.2 \text{ (моль)}.$$

Общее количество протонов в ацетилене равно

$$\nu(p) = 12 + 0.8 + 1.2 = 14 \text{ моль},$$

а количество нейтронов

$$\nu(n) = 12 + 0.8 = 12.8 \text{ моль}.$$

Соотношение числа протонов и нейтронов составляет 14 : 12.8.

Реакция оксида фосфора с водой:



Количество вещества оксида фосфора:

$$\nu(P_2O_5) = 35.5 / 142 = 0.25 \text{ моль}.$$

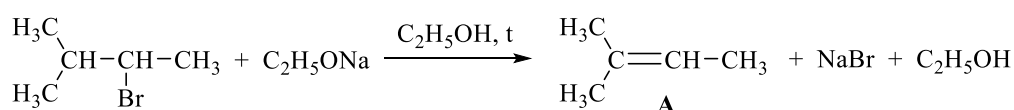
В результате реакции 0.25 моль оксида фосфора присоединили 0.75 моль тяжелой воды, в составе которой находилось 0.75 моль атомов кислорода и суммарно 1.5 моль смеси атомов D и H. Масса полученной фосфорной кислоты:

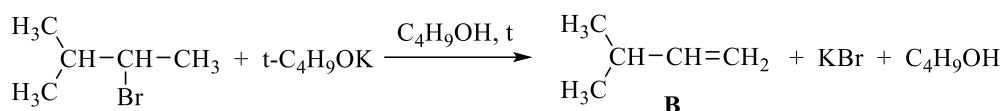
$$\begin{aligned} m(H_3PO_4) &= m(P_2O_5) + m(O) + m(\text{смеси D и H}) = \\ &= 35.5 + 0.75 \cdot 16 + 1.5 \cdot 2 \cdot 0.4 + 1.5 \cdot 1 \cdot 0.6 = 49.6 \text{ г}. \end{aligned}$$

Ответ: $p : n = 14 : 12.8$; 49.6 г.

Задача 7 (18 баллов)

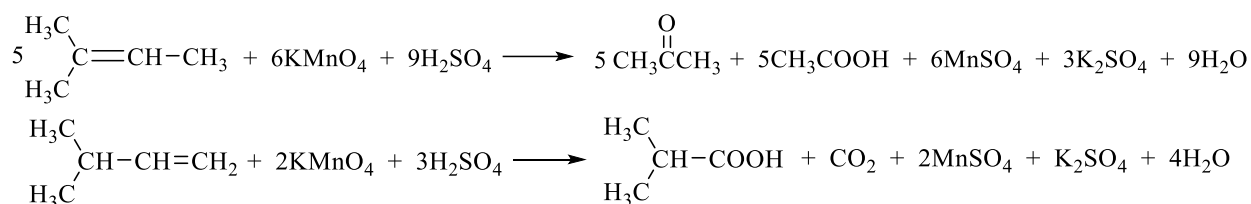
7.1. При обработке исходного галогенида сильным основанием при нагревании происходит образование двух изомерных алкенов, причём в случае этилата натрия преобладает продукт элиминирования по правилу Зайцева, а в случае *трет*-бутилата калия преобладающим продуктом реакции является терминальный алкен:



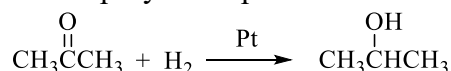


Отщепление галогеноводорода от галогеналкана должно протекать с образованием наиболее замещённого алкена в соответствии с правилом Зайцева (с образованием алкена **А**). Однако если основание пространственно нагружено, как *трет*-бутилат, то ему сложно атаковать протон при наиболее замещённом атоме углерода (наименее гидрогенизированном). В данном случае протон преимущественно отщепляется от наиболее пространственно доступного атома углерода, что приводит к образованию алкена **В**.

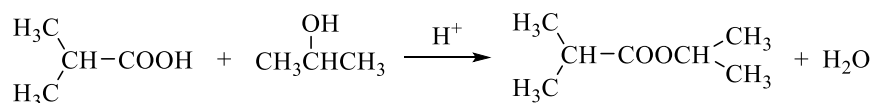
При окислении **А** образуется смесь ацетона и уксусной кислоты, а при окислении **В** – смесь изомасляной кислоты и углекислого газа:



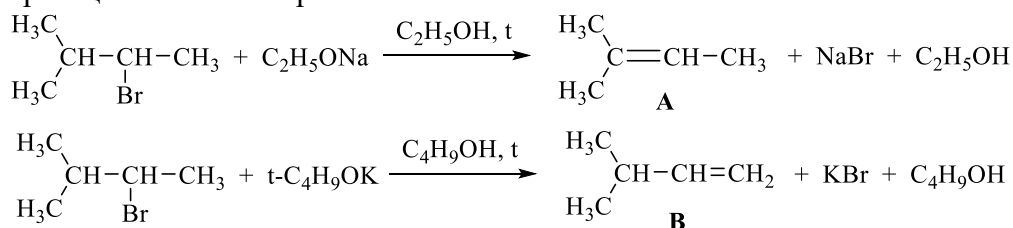
При восстановлении ацетона образуется пропанол-2:



В результате реакции изомасляной кислоты с пропанол-2 образуется требуемый сложный эфир:

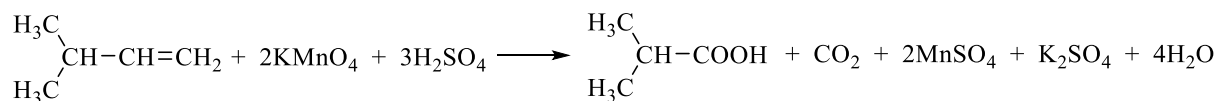
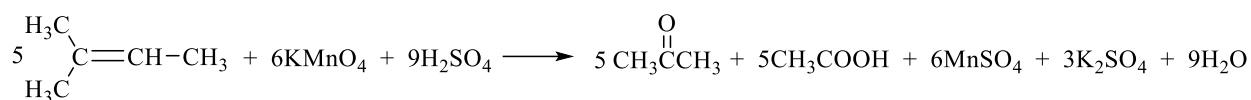


7.2. При обработке исходного галогенида сильным основанием при нагревании происходит образование двух изомерных алкенов, причём в случае этилата натрия преобладает продукт элиминирования по правилу Зайцева, а в случае *трет*-бутилата калия преобладающим продуктом реакции является терминальный алкен:

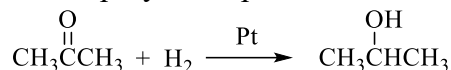


Отщепление галогеноводорода от галогеналкана должно протекать с образованием наиболее замещённого алкена в соответствии с правилом Зайцева (с образованием алкена **А**). Однако если основание пространственно нагружено, как *трет*-бутилат, то ему сложно атаковать протон при наиболее замещённом атоме углерода (наименее гидрогенизированном). В данном случае протон преимущественно отщепляется от наиболее пространственно доступного атома углерода, что приводит к образованию алкена **В**.

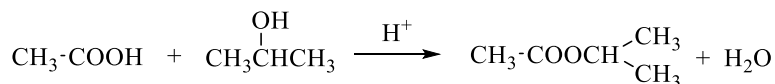
При окислении **А** образуется смесь ацетона и уксусной кислоты, а при окислении **В** – смесь изомасляной кислоты и углекислого газа:



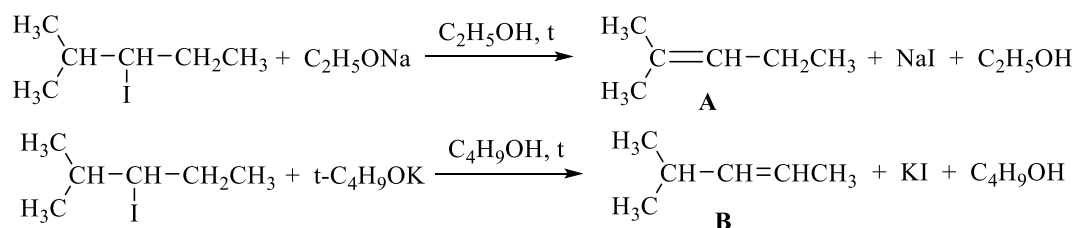
При восстановлении ацетона образуется пропанол-2:



В результате реакции уксусной кислоты с пропанолом-2 образуется требуемый сложный эфир:

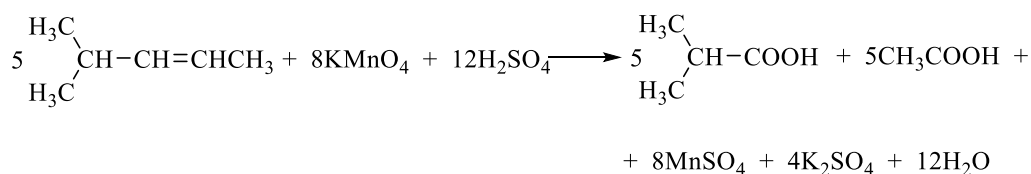
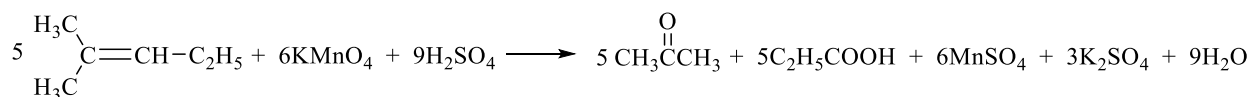


7.3. При обработке исходного галогенида сильным основанием при нагревании происходит образование двух изомерных алкенов, причём в случае этилата натрия преобладает продукт элиминирования по правилу Зайцева, а в случае *трет*-бутилата калия преобладающим продуктом реакции является другой алкен:

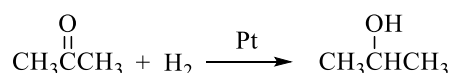


Отщепление галогеноводорода от галогеналкана должно протекать с образованием наиболее замещённого алкена в соответствии с правилом Зайцева (с образованием алкена **A**). Однако если основание пространственно нагружено, как *трет*-бутилат, то ему сложно атаковать протон при наиболее замещённом атоме углерода (наименее гидрогенизированном). В данном случае протон преимущественно отщепляется от наиболее пространственно доступного атома углерода, что приводит к образованию алкена **B**.

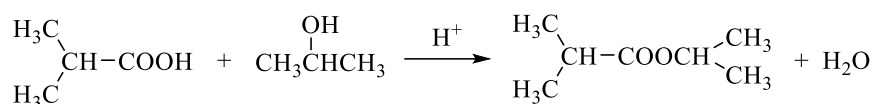
При окислении **A** образуется смесь ацетона и пропионовой кислоты, а при окислении **B** – смесь изомасляной и уксусной кислот:



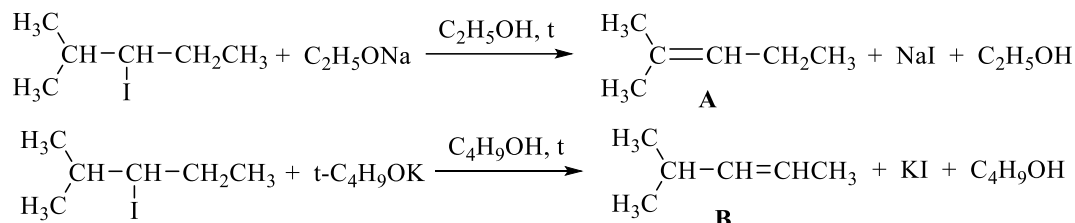
Карбоновые кислоты не восстанавливаются водородом, а при восстановлении ацетона образуется пропанол-2:



В результате реакции изомасляной кислоты с пропанолом-2 образуется требуемый сложный эфир:

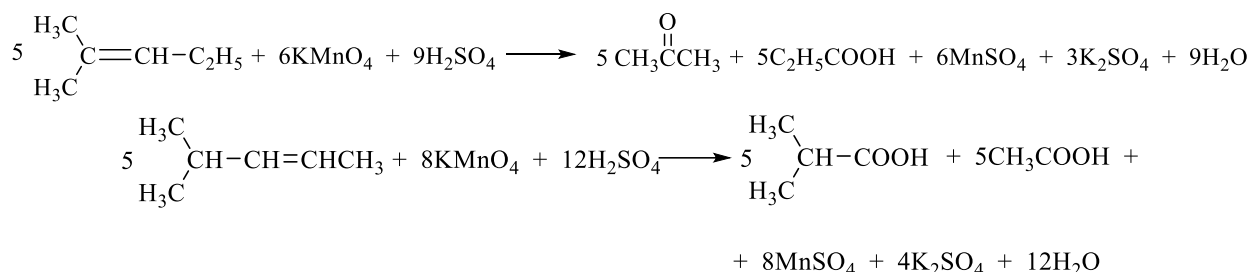


7.4. При обработке исходного галогенида сильным основанием при нагревании происходит образование двух изомерных алкенов, причём в случае этилата натрия преобладает продукт элиминирования по правилу Зайцева, а в случае *трет*-бутилата калия преобладающим продуктом реакции является другой алкен:

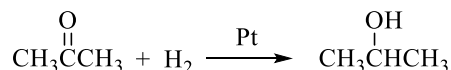


Отщепление галогеноводорода от галогеналкана должно протекать с образованием наиболее замещённого алкена в соответствии с правилом Зайцева (с образованием алкена **А**). Однако если основание пространственно нагружено, как *трет*-бутилат, то ему сложно атаковать протон при наиболее замещённом атоме углерода (наименее гидрогенизированном). В данном случае протон преимущественно отщепляется от наиболее пространственно доступного атома углерода, что приводит к образованию алкена **В**.

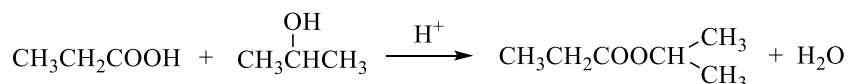
При окислении **А** образуется смесь ацетона и пропионовой кислоты, а при окислении **В** – смесь изомасляной и уксусной кислот:



Карбоновые кислоты не восстанавливаются водородом, а при восстановлении ацетона образуется пропанол-2:

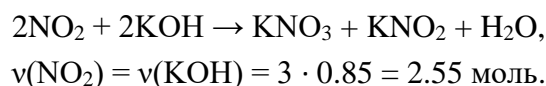


В результате реакции изомасляной кислоты с пропанолом-2 образуется требуемый сложный эфир:

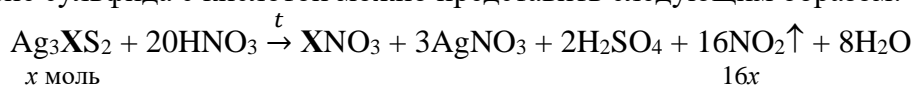


Задача 8 (18 баллов)

8.1. Рассчитаем количество оксида азота(IV), который выделился при растворении образца сульфида в азотной кислоте:



Если предположить, что степень окисления **X** в реакции с азотной кислотой не меняется, взаимодействие сульфида с кислотой можно представить следующим образом:



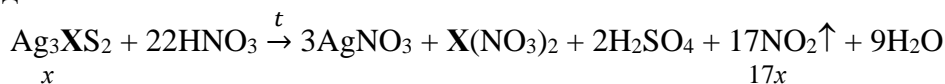
$$16x = 2.55,$$

$$x = 0.16 \text{ моль},$$

$$M(\text{Ag}_3\text{XS}_2) = 67.8 / 0.16 = 424 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{X}) = 36 \text{ г/моль. Такого металла нет.}$$

Тогда предположим, что при обработке азотной кислотой степень окисления **X** повысилась до +2:



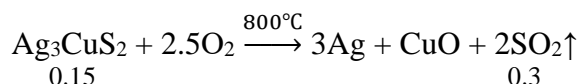
$$17x = 2.55,$$

$$x = 0.15 \text{ моль},$$

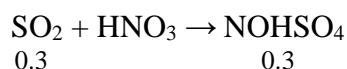
$$M(\text{Ag}_3\text{XS}_2) = 67.8 / 0.15 = 452 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{X}) = 64 \text{ г/моль, это медь.}$$

Соединение – Ag_3CuS_2 . При окислении Ag_3CuS_2 в токе кислорода выделяется сернистый газ SO_2 :



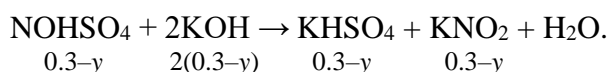
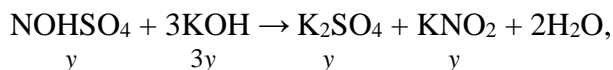
Сернистый газ реагирует с дымящей азотной кислотой с образованием бесцветных кристаллов – гидросульфата нитрозила NOHSO_4 (нитрозилсерной кислоты):



В добавленном к NOHSO_4 растворе щелочи содержится

$$v(\text{KOH}) = c \cdot V = 3.0 \cdot 0.250 = 0.75 \text{ моль.}$$

Протекают реакции:



$$v(\text{KOH}) = 3y + 2(0.3 - y) = 0.75,$$

$$y = 0.15 \text{ моль.}$$

Масса образовавшегося раствора:

$$m(\text{раствора}) = m(\text{NOHSO}_4) + m(\text{KOH p-p}) = 0.3 \cdot 127 + 250 \cdot 1.14 = 323.1 \text{ г.}$$

Массовые доли веществ в растворе:

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.15 \cdot 174 / 323.1 = 0.081 (8.1\%),$$

$$\omega(\text{KHSO}_4) = 0.15 \cdot 136 / 323.1 = 0.063 (6.3\%),$$

$$\omega(\text{KNO}_2) = 0.3 \cdot 85 / 323.1 = 0.079 (7.9\%).$$

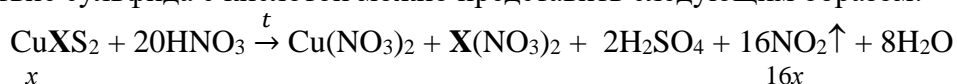
Ответ: Cu; 8.5 % K_2SO_4 , 6.6% KHSO_4 , 14.5% KNO_2 .

8.2. Рассчитаем количество оксида азота(IV), который выделился при растворении образца сульфида в азотной кислоте:



$$v(\text{NO}_2) = v(\text{KOH}) = c \cdot V = 4.25 \cdot 1.2 = 5.1 \text{ моль.}$$

Если предположить, что степень окисления **X** в реакции с азотной кислотой не меняется, взаимодействие сульфида с кислотой можно представить следующим образом:



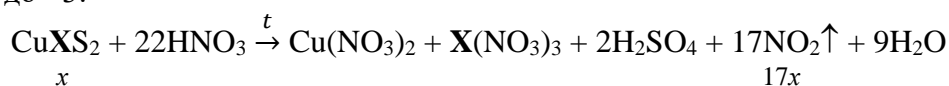
$$16x = 5.1,$$

$$x = 0.32 \text{ моль},$$

$$M(\text{CuXS}_2) = 55.2 / 0.32 = 172.5 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{X}) = 44.5. \text{ Такого металла нет.}$$

Тогда предположим, что при обработке азотной кислотой степень окисления **X** повысилась до +3:



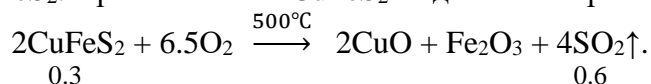
$$17x = 5.1,$$

$$x = 0.3 \text{ моль},$$

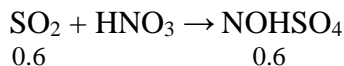
$$M(\text{CuXS}_2) = 55.2 / 0.3 = 184 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{X}) = 56. \text{ Это железо.}$$

Соединение – CuFeS_2 . При окислении CuFeS_2 выделяется сернистый газ SO_2 :



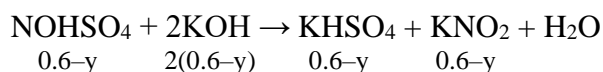
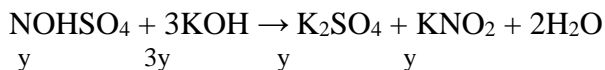
Сернистый газ реагирует с дымящей азотной кислотой с образованием бесцветных кристаллов – гидросульфата нитрозила NOHSO_4 (нитрозилсерной кислоты):



В добавленном к NOHSO_4 растворе щелочи содержится

$$v(\text{KOH}) = c \cdot V = 4.25 \cdot 0.4 = 1.7 \text{ моль}.$$

Протекают реакции:



$$v(\text{KOH}) = 3y + 2(0.6 - y) = 1.7,$$

$$y = 0.5 \text{ моль}.$$

Масса образовавшегося раствора:

$$m(\text{раствора}) = m(\text{NOHSO}_4) + m(\text{KOH p-p}) = 0.6 \cdot 127 + 400 \cdot 1.19 = 552.2 \text{ г}.$$

Массовые доли веществ в растворе:

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.5 \cdot 174 / 552.2 = 0.158 (15.8\%),$$

$$\omega(\text{KHSO}_4) = 0.1 \cdot 136 / 552.2 = 0.025 (2.5\%),$$

$$\omega(\text{KNO}_2) = 0.6 \cdot 85 / 552.2 = 0.092 (9.2\%).$$

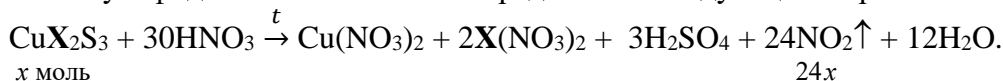
Ответ: Fe; 15.8 % K_2SO_4 , 2.5% KHSO_4 , 9.2% KNO_2 .

8.3. Рассчитаем количество оксида азота(IV), который выделился при растворении сульфида в азотной кислоте:



$$v(\text{NO}_2) = v(\text{KOH}) = c \cdot V = 6.5 \cdot 0.8 = 5.2 \text{ моль.}$$

Если предположить, что степень окисления **X** в реакции с азотной кислотой не меняется, взаимодействие сульфида с кислотой можно представить следующим образом:



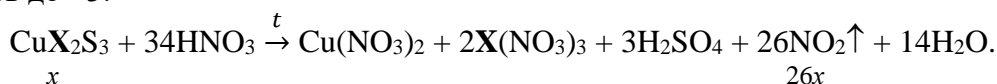
$$24x = 5.2,$$

$$x = 0.22 \text{ моль,}$$

$$M(\text{CuX}_2\text{S}_3) = 54.4 / 0.22 = 247 \text{ г/моль,}$$

$$M(\text{X}) = 44. \text{ Такого металла нет.}$$

Тогда предположим, что при обработке азотной кислотой степень окисления **X** повысилась до +3:



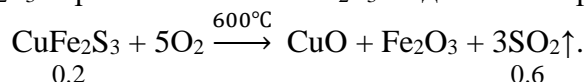
$$26x = 5.2,$$

$$x = 0.2 \text{ моль,}$$

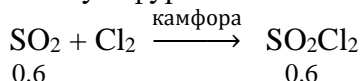
$$M(\text{CuX}_2\text{S}_3) = 54.4 / 0.2 = 272 \text{ г/моль,}$$

$$M(\text{X}) = 56. \text{ Это железо.}$$

Соединение – CuFe_2S_3 . При окислении CuFe_2S_3 выделяется сернистый газ SO_2 :



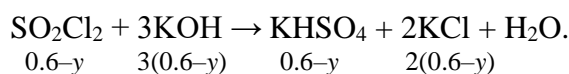
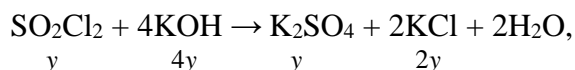
Сернистый газ реагирует с хлором в присутствии катализатора с образованием бесцветной жидкости – хлористого сульфурила SO_2Cl_2 :



В добавленном к SO_2Cl_2 растворе щелочи содержится

$$v(\text{KOH}) = c \cdot V = 6.5 \cdot 0.3 = 1.95 \text{ моль.}$$

Протекают реакции:



$$v(\text{KOH}) = 4y + 3(0.6 - y) = 1.95,$$

$$y = 0.15 \text{ моль.}$$

Масса образовавшегося раствора:

$$m(\text{раствора}) = m(\text{SO}_2\text{Cl}_2) + m(\text{KOH p-p}) = 0.6 \cdot 135 + 300 \cdot 1.27 = 462 \text{ г.}$$

Массовые доли веществ в растворе:

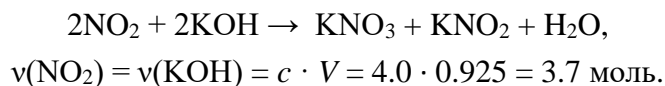
$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.15 \cdot 174 / 462 = 0.056 \text{ (5.6\%)}$$

$$\omega(\text{KHSO}_4) = 0.45 \cdot 136 / 462 = 0.133 \text{ (13.3\%)}$$

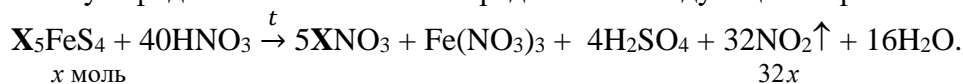
$$\omega(\text{KCl}) = 1.2 \cdot 74.5 / 462 = 0.194 \text{ (19.4\%)}$$

Ответ: Fe; 5.6 % K_2SO_4 , 13.3% KHSO_4 , 19.4% KCl .

8.4. Рассчитаем количество оксида азота(IV), который выделился при растворении образца сульфида в азотной кислоте:



Если предположить, что степень окисления **X** в реакции с азотной кислотой не меняется, взаимодействие сульфида с кислотой можно представить следующим образом:



$$32x = 3.7,$$

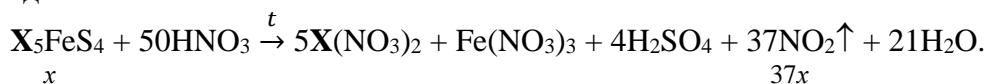
$$x = 0.12 \text{ моль,}$$

$$M(\text{X}_5\text{FeS}_4) = 50.4 / 0.12 = 420 \text{ г/моль,}$$

$$M(\text{X}) = 47.$$

Такого металла нет (близкий по массе титан не может иметь степень окисления +1).

Тогда предположим, что при обработке азотной кислотой степень окисления **X** повысилась до +2:



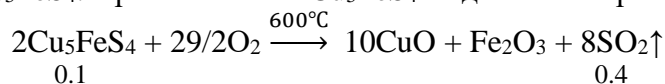
$$37x = 3.7,$$

$$x = 0.1 \text{ моль,}$$

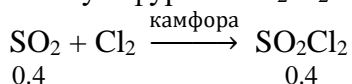
$$M(\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2^{\text{II}}\text{S}_3) = 50.4 / 0.1 = 504 \text{ г/моль,}$$

$$M(\text{X}) = 64. \text{ Это медь.}$$

Соединение – Cu_5FeS_4 . При окислении Cu_5FeS_4 выделяется сернистый газ SO_2 :



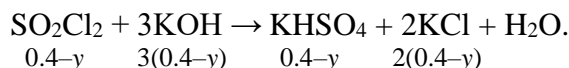
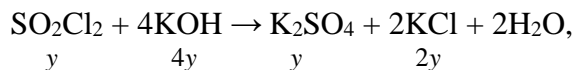
Сернистый газ реагирует с хлором в присутствии катализатора с образованием бесцветной жидкости – хлористого сульфурила SO_2Cl_2 :



В добавленном к SO_2Cl_2 растворе щелочи содержится

$$v(\text{KOH}) = c \cdot V = 4.0 \cdot 0.325 = 1.3 \text{ моль.}$$

Протекают реакции:



$$v(\text{KOH}) = 4y + 3(0.4 - y) = 1.3,$$

$$y = 0.1 \text{ моль.}$$

Масса образовавшегося раствора:

$$m(\text{раствора}) = m(\text{SO}_2\text{Cl}_2) + m(\text{KOH p-p}) = 0.4 \cdot 135 + 325 \cdot 1.18 = 437.5 \text{ г.}$$

Массовые доли веществ в растворе:

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.1 \cdot 174 / 437.5 = 0.040 (4.0\%),$$

$$\omega(\text{KHSO}_4) = 0.3 \cdot 136 / 437.5 = 0.093 \text{ (9.3\%)},$$

$$\omega(\text{KCl}) = 0.8 \cdot 74.5 / 437.5 = 0.136 \text{ (13.6\%)}. \quad \omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.4 \cdot 174 / 437.5 = 0.156 \text{ (15.6\%)}$$

Ответ: Cu; 4.0 % K_2SO_4 , 9.3% KHSO_4 , 13.6% KCl .