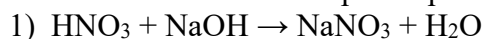


Решения заданий отборочного этапа олимпиады «Ломоносов» по химии 11 класс

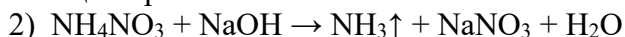
Задача 1 (4 балла)

1.1. В неподписанных пробирках находятся водные растворы азотной кислоты, нитрата аммония и нитрата серебра. Как при помощи одного реактива (не индикатора) распознать растворы? Запишите уравнения реакций, кратко опишите наблюдаемые явления.

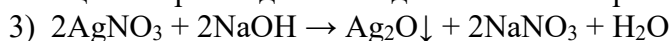
Решение. Возможный вариант реактива – раствор щелочи.



Реакция протекает без каких-либо внешних признаков.



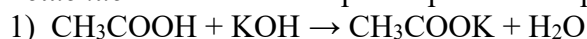
Реакция сопровождается выделением газа с резким характерным запахом.



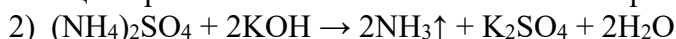
Образуется осадок темно-коричневого цвета.

1.2. В неподписанных пробирках находятся водные растворы уксусной кислоты, сульфата аммония и ацетата серебра. Как при помощи одного реактива (не индикатора) распознать растворы? Запишите уравнения реакций, кратко опишите наблюдаемые явления.

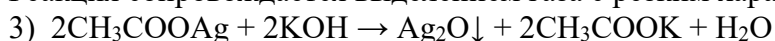
Решение. Возможный вариант реактива – раствор щелочи.



Реакция протекает без каких-либо внешних признаков.



Реакция сопровождается выделением газа с резким характерным запахом.



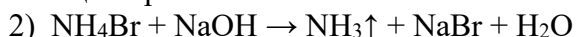
Образуется осадок темно-коричневого цвета.

1.3 В неподписанных пробирках находятся водные растворы бромоводородной кислоты, бромида аммония и нитрата серебра. Как при помощи одного реактива (не индикатора) распознать растворы? Запишите уравнения реакций, кратко опишите наблюдаемые явления.

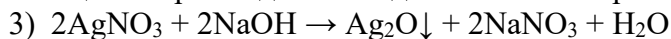
Решение. Возможный вариант реактива – раствор щелочи.



Реакция протекает без каких-либо внешних признаков.



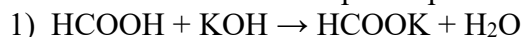
Реакция сопровождается выделением газа с резким характерным запахом.



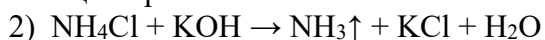
Образуется осадок темно-коричневого цвета.

1.4. В неподписанных пробирках находятся водные растворы муравьиной кислоты, хлорида аммония и ацетата серебра. Как при помощи одного реактива (не индикатора) распознать растворы? Запишите уравнения реакций, кратко опишите наблюдаемые явления.

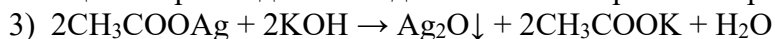
Решение. Возможный вариант реактива – раствор щелочи.



Реакция протекает без каких-либо внешних признаков.



Реакция сопровождается выделением газа с резким характерным запахом.



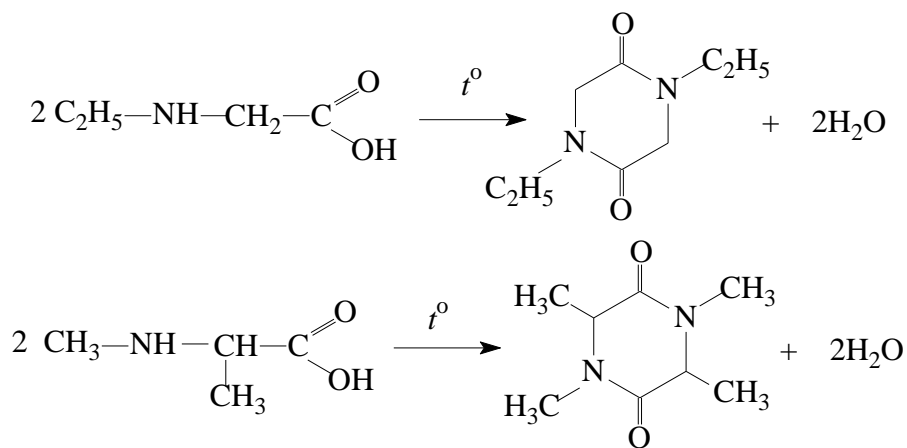
Образуется осадок темно-коричневого цвета.

Система оценивания единая во всех вариантах задачи: по 1 баллу за верную реакцию с указанными наблюдаемыми явлениями, 1 балл за правильный подбор реактива, который позволит распознать все три раствора. Всего $1 \cdot 3 + 1 = 4$ балла.

Задача 2 (6 баллов)

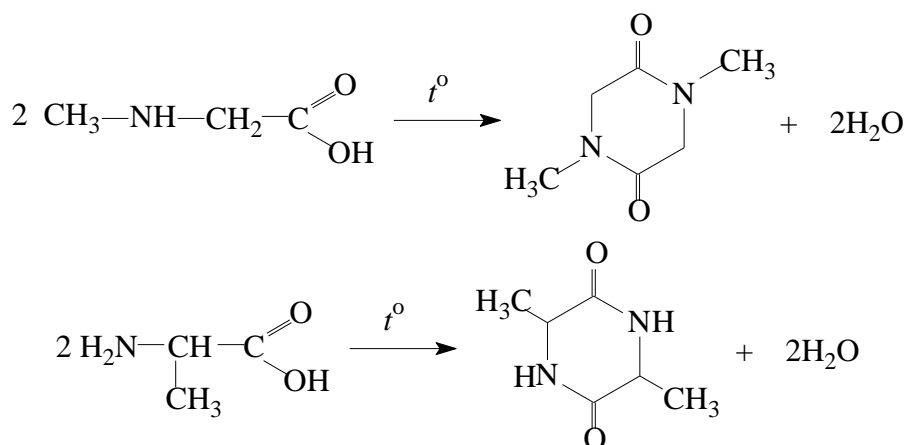
2.1. Две изомерные аминокислоты, отвечающие формуле $C_4H_9NO_2$, реагируют с азотистой кислотой без выделения азота. При нагревании аминокислот в результате дегидратации образуются два изомерных соединения. Установите строение четырех упомянутых соединений, запишите уравнения реакций дегидратации.

Решение. Пара изомерных аминокислот, не выделяющих азот при реакции с азотистой кислотой, это N-этиламиноуксусная и 2(N-метиламино)пропановая кислоты:

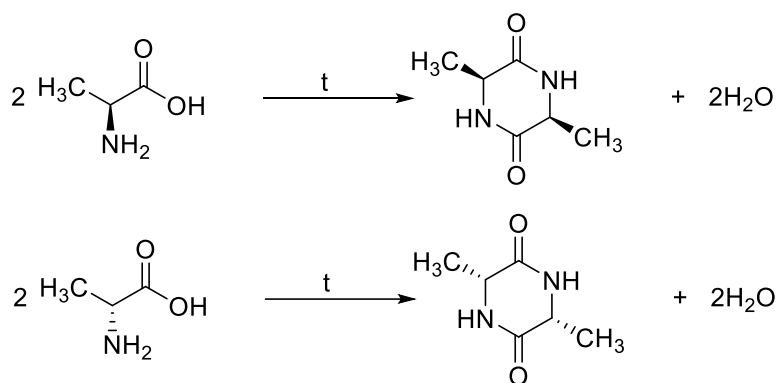


2.2. При нагревании двух изомерных аминокислот, отвечающих формуле $C_3H_7NO_2$, в результате дегидратации образуются два изомерных соединения. Установите строение четырех упомянутых соединений, запишите уравнения реакций дегидратации.

Решение. Изомерные аминокислоты — N-метиламиноуксусная и 2-аминопропановая кислоты:

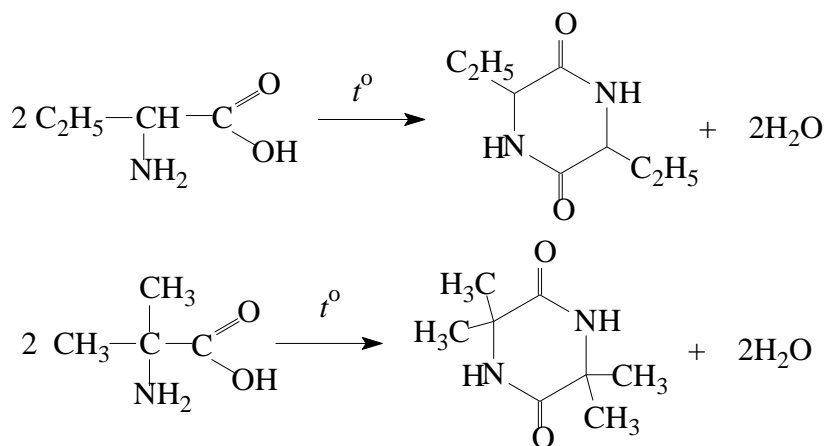


Участники олимпиады предложили еще один вариант решения: изомерные аминокислоты — оптические изомеры α -аланина:



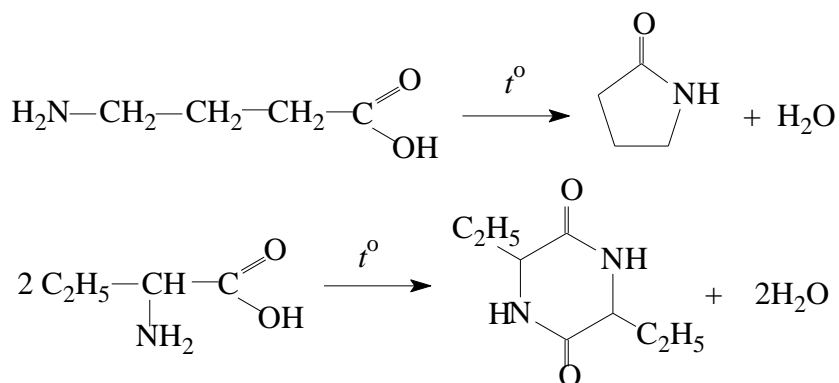
2.3. Две изомерные аминокислоты, отвечающие формуле $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$, реагируют с азотистой кислотой с выделением азота. При нагревании аминокислот в результате дегидратации образуются два изомерных соединения. Установите строение четырех упомянутых соединений, запишите уравнения реакций дегидратации.

Решение. Изомерные аминокислоты, реагирующие с азотистой кислотой с выделением азота – 2-аминобутановая и 2-амино-2-метилпропановая кислоты.



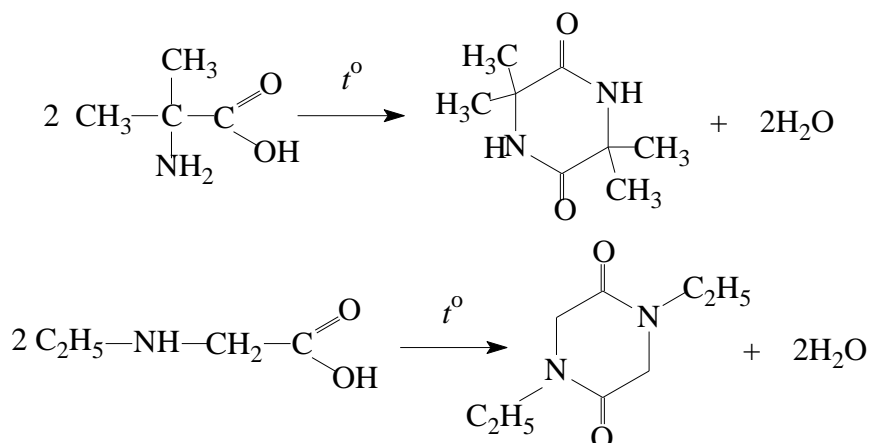
2.4. При нагревании двух изомерных аминокислот, отвечающих формуле $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$, в результате дегидратации образуются соединения, молярные массы которых различаются вдвое. Предложите строение четырех упомянутых соединений, запишите уравнения реакций дегидратации.

Решение. 4-аминобутановая и 2-аминобутановая кислоты.



В первом случае продукт – $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$, во втором – $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Молярные массы отличаются в 2 раза.

В качестве второй аминокислоты, образующей продукт с большей массой, также подходят следующие:



Система оценивания одинаковая для всех вариантов задачи: по 1 баллу за каждую правильную структуру (две исходные аминокислоты и два продукта), по 1 баллу за каждую реакцию дегидратации. Всего $1 \cdot 4 + 1 \cdot 2 = 6$ баллов.

Задача 3 (10 баллов)

3.1. Уравнение Клапейрона–Менделеева не всегда хорошо описывает поведение реальных газов, отклонения становятся весьма существенны при высоких давлениях и низких температурах, особенно если газ близок к состоянию конденсации в жидкость. Одно из наиболее известных уравнений состояния реального газа – уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2},$$

где V_m – мольный объём газа. Притяжение между молекулами в газе учитывается с помощью константы a . Константа b характеризует ту часть объема, которая недоступна для движения молекул, при этом допускается, что молекулы газа ведут себя подобно малым несжимаемым сферам.

1) На какое наименьшее расстояние могут сблизиться две жесткие сферические молекулы? Рассмотрев столкновение двух таких молекул, покажите, что $b = 4V_0$, где V_0 – собственный объем одного моля молекул.

2) Оцените радиус молекулы метана, если для него $b = 42.78 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Решение. 1) Наименьшим расстоянием сближения двух жестких сферических молекул является сумма их радиусов. Из-за того, что жесткие сферические молекулы не могут сблизиться на меньшее расстояние, и возникает «запрещенный объем». Центр сферической правой молекулы не может оказаться внутри сферы с радиусом $2r$, описанной вокруг центра левой молекулы (см. рисунок).

Объем этой сферы составляет

$$V = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = 8 \cdot v_0,$$

где v_0 – объем одной молекулы. Если рассмотреть 1 моль вещества, то общее число молекул будет равно числу Авогадро N_A , а число пар молекул – $N_A/2$. Тогда общий «запрещенный объем» в расчете на 1 моль вещества составит

$$V = 8 \cdot v_0 \cdot N_A / 2 = 4V_0,$$

где V_0 – собственный объем моля молекул.

Постоянная b – это и есть «запрещенный объем»:

$$b = 4V_0.$$

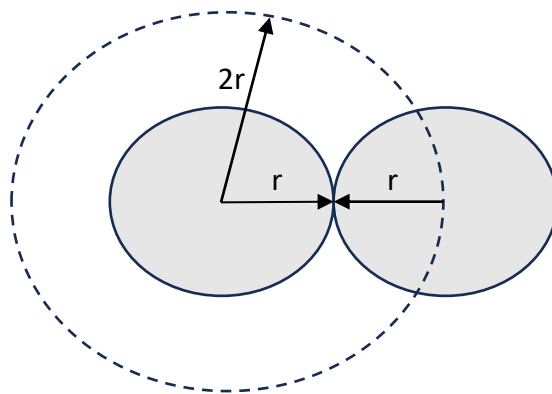
2) Рассмотрим 1 моль метана:

$$b = 4V_0 = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 N_A = \frac{16}{3}\pi r^3 N_A,$$

тогда

$$r = \sqrt[3]{\frac{b}{(16/3)\pi N_A}} = \sqrt[3]{\frac{42.78}{(16/3)\pi \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}} = 1.62 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Ответ: $1.62 \cdot 10^{-8}$ см.



3.2. Уравнение Клапейрона–Менделеева не всегда хорошо описывает поведение реальных газов, отклонения становятся весьма существенны при высоких давлениях и низких температурах, особенно если газ близок к состоянию конденсации в жидкость. Одно из наиболее известных уравнений состояния реального газа – уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2},$$

где V_m – мольный объем газа. Притяжение между молекулами в газе учитывается с помощью константы a . Константа b характеризует ту часть объема, которая недоступна для движения молекул, при этом допускается, что молекулы газа ведут себя подобно малым несжимаемым сферам.

1) На какое наименьшее расстояние могут сблизиться две жесткие сферические молекулы? Рассмотрев столкновение двух таких молекул покажите, что $b = 4V_0$, где V_0 – собственный объем одного моля молекул.

2) Оцените радиус молекулы этана, если для него $b = 63.80 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Решение. 1) Наименьшим расстоянием сближения двух жестких сферических молекул является сумма их радиусов. Из-за того, что жесткие сферические молекулы не могут сблизиться на меньшее расстояние, и возникает «запрещенный объем». Центр сферической правой молекулы не может оказаться внутри сферы с радиусом $2r$, описанной вокруг центра левой молекулы (см. рисунок).

Объем этой сферы составляет

$$V = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = 8 \cdot v_0,$$

где v_0 – объем одной молекулы. Если рассмотреть 1 моль вещества, то общее число молекул будет равно числу Авогадро N_A , а число пар молекул – $N_A/2$. Тогда общий «запрещенный объем» в расчете на 1 моль вещества составит

$$V = 8 \cdot v_0 \cdot N_A / 2 = 4V_0,$$

где V_0 – собственный объем моля молекул.

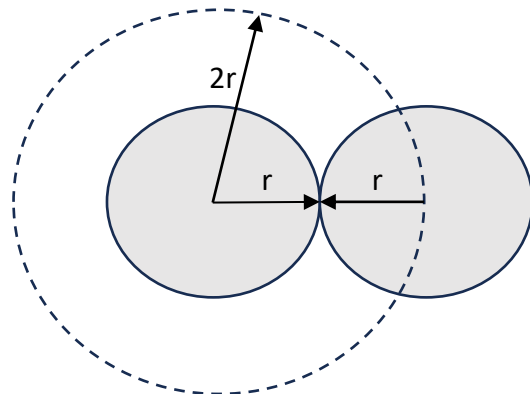
Постоянная b – это и есть «запрещенный объем»:

$$b = 4V_0.$$

2) Рассмотрим 1 моль этана

$$b = 4V_0 = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 N_A = \frac{16}{3}\pi r^3 N_A,$$

тогда



$$r = \sqrt[3]{\frac{b}{(\frac{16}{3})\pi N_A}} = \sqrt[3]{\frac{63.80}{(\frac{16}{3})\pi \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}} = 1.85 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Ответ: $1.85 \cdot 10^{-8}$ см.

3.3. Уравнение Клапейрона–Менделеева не всегда хорошо описывает поведение реальных газов, отклонения становятся весьма существенны при высоких давлениях и низких температурах, особенно если газ близок к состоянию конденсации в жидкость. Одно из наиболее известных уравнений состояния реального газа – уравнение Ван-дер-Ваальса:

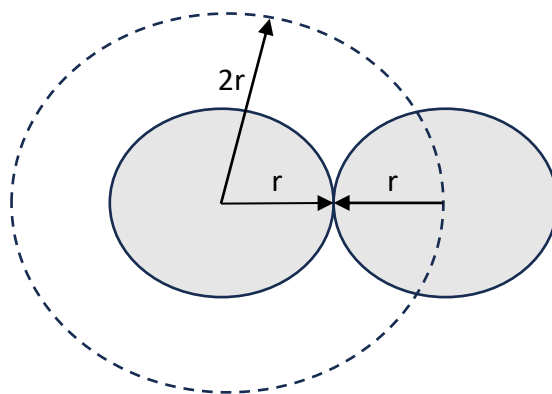
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2},$$

где V_m – мольный объём газа. Притяжение между молекулами в газе учитывается с помощью константы a . Константа b характеризует ту часть объема, которая недоступна для движения молекул, при этом допускается, что молекулы газа ведут себя подобно малым несжимаемым сферам.

1) На какое наименьшее расстояние могут сблизиться две жесткие сферические молекулы? Рассмотрев столкновение двух таких молекул, покажите, что $b = 4V_0$, где V_0 – собственный объём одного моля молекул.

2) Оцените радиус молекулы аммиака, если для него $b = 37.07 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Решение. 1) Наименьшим расстоянием сближения двух жестких сферических молекул является сумма их радиусов. Из-за того, что жесткие сферические молекулы не могут сблизиться на меньшее расстояние, и возникает «запрещенный объем». Центр сферической правой молекулы не может оказаться внутри сферы с радиусом $2r$, описанной вокруг центра левой молекулы (см. рисунок).



Объем этой сферы составляет

$$V = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = 8 \cdot v_0,$$

где v_0 – объем одной молекулы. Если рассмотреть 1 моль вещества, то общее число молекул будет равно числу Авогадро N_A , а число пар молекул – $N_A/2$. Тогда общий «запрещенный объем» в расчете на 1 моль вещества составит

$$V = 8 \cdot v_0 \cdot N_A / 2 = 4V_0,$$

где V_0 – собственный объем моля молекул. Постоянная b – это и есть «запрещенный объем»:

$$b = 4V_0.$$

2) Рассмотрим 1 моль аммиака:

$$b = 4V_0 = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 N_A = \frac{16}{3}\pi r^3 N_A,$$

тогда

$$r = \sqrt[3]{\frac{b}{(\frac{16}{3})\pi N_A}} = \sqrt[3]{\frac{37.07}{(\frac{16}{3})\pi \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}} = 1.54 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Ответ: $1.54 \cdot 10^{-8}$ см.

3.4. Уравнение Клапейрона–Менделеева не всегда хорошо описывает поведение реальных газов, отклонения становятся весьма существенны при высоких давлениях и низких температурах, особенно если газ близок к состоянию конденсации в жидкость. Одно из наиболее известных уравнений состояния реального газа – уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2},$$

где V_m – мольный объём газа. Притяжение между молекулами в газе учитывается с помощью константы a . Константа b характеризует ту часть объема, которая недоступна для движения молекул, при этом допускается, что молекулы газа ведут себя подобно малым несжимаемым сферам.

1) На какое наименьшее расстояние могут сблизиться две жесткие сферические молекулы? Рассмотрев столкновение двух таких молекул покажите, что $b = 4V_0$, где V_0 – собственный объём одного моля молекул.

2) Оцените радиус молекулы воды, если для неё $b = 30.49 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Решение. 1) Наименьшим расстоянием сближения двух жестких сферических молекул является сумма их радиусов. Из-за того, что жесткие сферические молекулы не могут сблизиться на меньшее расстояние, и возникает «запрещенный объем». Центр сферической правой молекулы не может оказаться внутри сферы с радиусом $2r$, описанной вокруг центра левой молекулы (см. рисунок).

Объем этой сферы составляет

$$V = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = 8 \cdot v_0,$$

где v_0 – объем одной молекулы. Если рассмотреть 1 моль вещества, то общее число молекул будет равно числу Авогадро N_A , а число пар молекул – $N_A/2$. Тогда общий «запрещенный объем» в расчете на 1 моль вещества составит

$$V = 8 \cdot v_0 \cdot N_A / 2 = 4V_0,$$

где V_0 – собственный объем моля молекул.

Постоянная b – это и есть «запрещенный объем»:

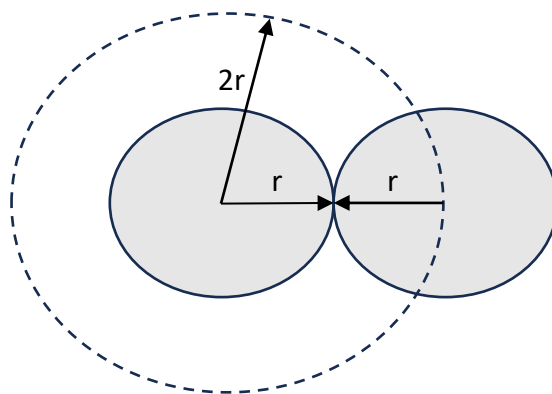
$$b = 4V_0.$$

2) Рассмотрим 1 моль воды:

$$b = 4V_0 = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 N_A = \frac{16}{3}\pi r^3 N_A,$$

тогда

$$r = \sqrt[3]{\frac{b}{(\frac{16}{3})\pi N_A}} = \sqrt[3]{\frac{30.49}{(\frac{16}{3})\pi \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}} = 1.45 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$



Ответ: $1.45 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$

Система оценивания единая для всех вариантов задачи: пункт 1) оценка минимального расстояния – 2 балла, связь b с V_0 – 4 балла; пункт 2) расчет радиуса молекулы – 4 балла.

Всего $2 + 4 + 4 = 10$ баллов.

Задача 4 (12 баллов)

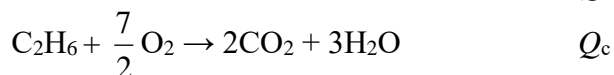
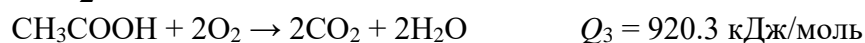
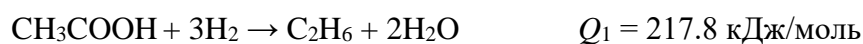
4.1. При восстановлении уксусной кислоты водородом образовалось 15 л этана (1 атм, 25 °С). Какое количество теплоты выделится при сгорании полученного этана, если тепловой эффект реакции восстановления уксусной кислоты водородом составляет 52.06 ккал/моль, а теплоты сгорания уксусной кислоты и водорода равны 920.3 и 285.8 кДж/моль соответственно.

Решение. Количество вещества выделившегося этана:

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = 15 \cdot 101.3 / (8.314 \cdot 298) = 0.61 \text{ моль.}$$

Тепловой эффект реакции восстановления

$$Q = 52.06 \text{ ккал/моль} = 52.06 \cdot 4.184 = 217.8 \text{ кДж/моль.}$$



Для определения мольной теплоты сгорания этана комбинируем три первых уравнения:

$$Q_c = Q_3 + 3 \cdot Q_2 - Q_1 = 920.3 + 3 \cdot 285.8 - 217.8 = 1559.9 \text{ кДж/моль.}$$

Тогда при сгорании образовавшегося количества этана выделится

$$Q = 0.61 \cdot 1559.9 = 951.5 \text{ кДж.}$$

Ответ: 951.5 кДж.

Расчет количества вещества этана 4 балла, по 1 баллу за каждое уравнение реакции, 2 балла – расчет мольной теплоты сгорания этана, 2 балла – расчет выделившейся теплоты. Итого $4 + 1 \cdot 4 + 2 + 2 = 12$ баллов.

4.2. На восстановления жидкой уксусной кислоты пошло 18.3 л водорода (1 атм, 25 °C), в ходе процесса выделилось 54.45 кДж теплоты. Определите теплоту испарения уксусной кислоты, если тепловой эффект реакции восстановления газообразной уксусной кислоты водородом составляет 4 кДж/г.

Решение. Количество вещества затраченного водорода:

$$\nu(\text{H}_2) = 18.3 \cdot 101.3 / (8.314 \cdot 298) = 0.75 \text{ моль.}$$

Количество вещества восстановленной уксусной кислоты:

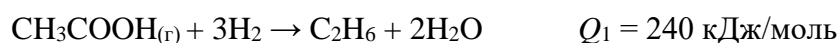
$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = \nu(\text{H}_2) / 3 = 0.25 \text{ моль.}$$

Мольный тепловой эффект реакции восстановления газообразной CH_3COOH :

$$Q = 4 \text{ кДж/г} \cdot 60 \text{ г/моль} = 240 \text{ кДж/моль.}$$

Мольный тепловой эффект реакции восстановления жидкой CH_3COOH :

$$Q = 54.45 / 0.25 = 217.8 \text{ кДж/моль.}$$



Тогда теплота испарения уксусной кислоты

$$Q_{\text{исп.}} = Q_2 - Q_1 = 217.8 - 240 = -22.2 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: -22.2 кДж/моль.

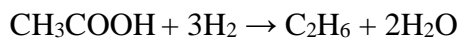
Расчет количеств водорода и уксусной кислоты – по 2 балла, расчет мольного теплового эффекта восстановления жидкой кислоты – 2 балла, правильный пересчет мольного теплового эффекта реакции восстановления в единицы системы СИ – 1 балл, три уравнения реакций по 1 баллу, расчет теплоты испарения CH_3COOH – 2 балла.

Итого $2 + 2 + 2 + 1 + 1 \cdot 3 + 2 = 12$ баллов.

Восстановление уксусной кислоты водородом не до этана, а до другого продукта (например, этанола), и правильные расчеты для такого варианта принимались как верные.

4.3. При восстановлении уксусной кислоты водородом выделилось 30.4 ккал теплоты. Определите объем кислорода (1 атм, 25 °С), необходимого для сжигания этана, полученного восстановлением уксусной кислоты. Теплота реакции восстановления уксусной кислоты водородом составляет 217.8 кДж/моль.

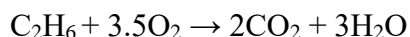
Решение. В ходе реакции восстановления



образовался этан в количестве

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.4 \cdot 4.184 / 217.8 = 0.584 \text{ моль.}$$

На сжигание полученного этана



затрачено кислорода

$$\nu(\text{O}_2) = 3.5 \cdot 0.584 = 2.04 \text{ моль.}$$

Объем кислорода составил

$$V = \nu RT / p = 2.04 \cdot 298 \cdot 8.314 / 101.3 = 50 \text{ л.}$$

Ответ: 50 л.

По 1 баллу за каждое уравнение реакции, расчет количества этана – 4 балла, расчет количества кислорода и его объема – 6 баллов. Итого $1 \cdot 2 + 4 + 6 = 12$ баллов.

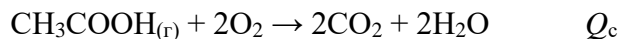
4.4. При восстановлении 10 л газообразной уксусной кислоты (1 атм, 25 °С) водородом выделилось 23.4 ккал теплоты. Определите теплоту сгорания газообразной уксусной кислоты, если теплоты сгорания этана и водорода составляют 1560 и 285.8 кДж/моль соответственно.

Решение. Количество вещества газообразной уксусной кислоты:

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10 \cdot 101.3 / (8.314 \cdot 298) = 0.41 \text{ моль.}$$

Тепловой эффект реакции восстановления CH_3COOH

$$Q = 23.4 \cdot 4.184 / 0.41 = 238.8 \text{ кДж/моль.}$$



Для определения мольной теплоты сгорания CH_3COOH комбинируем три первых уравнения:

$$Q_c = Q_1 - 3 \cdot Q_3 + Q_2 = 238.8 - 3 \cdot 285.8 + 1560 = 941.4 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 941.4 кДж/моль.

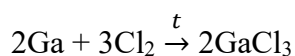
Расчет количества вещества CH_3COOH и мольного теплового эффекта ее восстановления – 6 баллов, по 1 баллу за каждое уравнение реакции, 2 балла – расчет теплоты сгорания CH_3COOH . Итого $6 + 1 \cdot 4 + 2 = 12$ баллов.

Задача 5 (14 баллов)

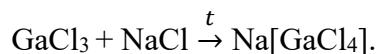
5.1. Бесцветные кристаллы безводного хлорида **A** получают при нагревании металла **X** в токе хлора. При последующем сплавлении **A** с хлоридом натрия образуется комплексное соединение **Б**, содержащее 9.8 масс% натрия. Металл **X** легко растворяется в соляной кислоте, причем из полученного раствора может быть выделен кристаллогидрат состава $A \cdot nH_2O$, содержащий 36.0 масс% этого металла. Если же обработать раствор **X** в соляной кислоте избытком аммиака, образуется бесцветный осадок **В**, легко растворяющийся в гидроксиде калия с образованием комплексного соединения **Г**. При добавлении к раствору, содержащему **Г**, достаточного количества серной кислоты и последующем охлаждении образуются кристаллы соли **Д**, содержащие 13.5% металла **X**.

Определите металл **X**, а также состав всех неизвестных соединений металла **X** (составы $A \cdot nH_2O$, **Б** и **Д** подтвердите расчетом). Напишите уравнения всех реакций.

Решение. Металл **X** – галлий.

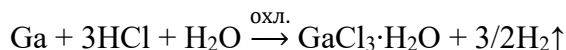


Вещество **A** – $GaCl_3$. Его сплавление с $NaCl$:



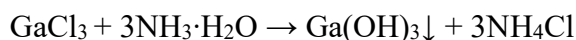
Вещество **Б** – $Na[GaCl_4]$, в нем

$$\omega(Na) = 23 / 235 = 0.0980 \text{ (9.80\%)} - \text{соответствует условию.}$$



Кристаллогидрат $A \cdot nH_2O$ – $GaCl_3 \cdot H_2O$, в нем

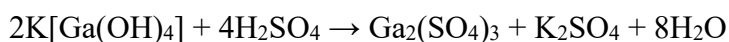
$$\omega(Ga) = 70 / 194.5 = 0.360 \text{ (36.0\%)} - \text{соответствует условию.}$$



Осадок **В** – $Ga(OH)_3$, образование комплекса **Г**:



Г – $K[Ga(OH)_4]$



Д – двойная соль $KGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,

$$\omega(Ga) = 70 / 517 = 0.135 \text{ (13.5\%)} - \text{соответствует условию.}$$

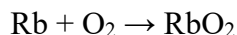
Ответ: **X** – галлий, **A** – $GaCl_3$, $A \cdot nH_2O$ – $GaCl_3 \cdot H_2O$, **Б** – $Na[GaCl_4]$, **В** – $Ga(OH)_3$, **Г** – $K[Ga(OH)_4]$, **Д** – $KGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Жюри олимпиады известно, что в условии задачи 5.1 содержалась опечатка: вместо массовой доли металла в кристаллогидрате $A \cdot nH_2O$ 36.0% было указано ошибочное значение 56.7%. Работы участников, получивших этот вариант задачи, будут проверены особо внимательно.

5.2. Металл **X** сгорает на воздухе с образованием желтоватого соединения **A**, содержащего 27.2 масс% кислорода. **A** реагирует с оксидом углерода(II), давая соль **Б**, хорошо растворимую в воде. Из раствора соли **Б** при охлаждении может быть выделен кристаллогидрат состава $B \cdot nH_2O$, содержащий 43.5 масс% металла **X**. Соединение **A** реагирует с водой с образованием раствора соединения **В**, легко переводящего в раствор гидроксид алюминия с образованием комплексного соединения **Г**. При добавлении к раствору, содержащему **Г**, достаточного количества серной кислоты и последующем охлаждении образуются кристаллы соли **Д**, содержащие 16.4 масс% металла **X**.

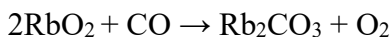
Определите металл **X**, а также состав всех неизвестных соединений металла **X** (составы **A**, **B**·*n*H₂O и **D** подтвердите расчетом). Напишите уравнения всех реакций.

Решение. Металл **X** – рубидий.

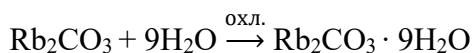


Соединение **A** – надпероксид RbO₂, в нем

$$\omega(\text{O}) = 32 / 117.5 = 0.272 \text{ (27.2\%)} - \text{соответствует условию.}$$

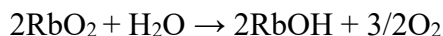


Вещество **B** – Rb₂CO₃



Кристаллогидрат **B**·*n*H₂O – Rb₂CO₃ · 9H₂O, в нем

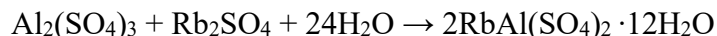
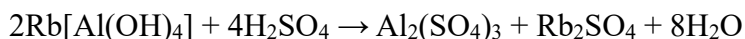
$$\omega(\text{Rb}) = 85.5 \cdot 2 / 393 = 0.435 \text{ (43.5\%)} - \text{соответствует условию.}$$



Вещество **B** – RbOH, растворение гидроксида алюминия:



Комплексное соединение **Г** – Rb[Al(OH)₄]



D – двойная соль RbAl(SO₄)₂ · 12H₂O,

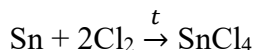
$$\omega(\text{Rb}) = 85.5 / 520.5 = 0.164 \text{ (16.4\%)} - \text{соответствует условию.}$$

Ответ: **X** – рубидий, **A** – RbO₂, **B** – Rb₂CO₃, **B**·*n*H₂O – Rb₂CO₃ · 9H₂O, **B** – RbOH, **Г** – Rb[Al(OH)₄], **D** – RbAl(SO₄)₂ · 12H₂O.

5.3. Металл **X** реагирует с хлором при небольшом нагревании с образованием жидкого хлорида **A**, содержащего 54.4 масс% хлора. При добавлении к **A** концентрированной соляной кислоты образуется раствор, содержащий комплексное соединение **B**. Из этого раствора при охлаждении могут быть получены кристаллы **A**·*n*H₂O, содержащие 33.9 масс% металла **X**. При добавлении к металлу **X** раствора медного купороса, подкисленного серной кислотой, в растворе образуется соединение **B**. Обработка раствора, содержащего **B**, раствором Na₂CO₃ приводит к образованию белого осадка **Г**, который при нагревании разлагается с образованием сине-черного соединения **D**, содержащего 88.1 масс% металла **X**.

Определите металл **X**, а также состав всех неизвестных соединений металла **X** (составы **A**, **A**·*n*H₂O и **D** подтвердите расчетом). Напишите уравнения всех реакций.

Решение. Металл **X** – олово.

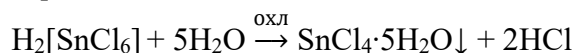


Вещество **A** – SnCl₄, в нем

$$\omega(\text{Cl}) = 35.5 \cdot 4 / 261 = 0.544 \text{ (54.4\%)} - \text{соответствует условию.}$$

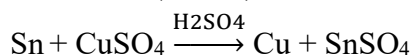


Вещество **B** – H₂[SnCl₆]

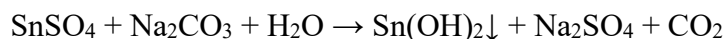


Кристаллогидрат **A**·*n*H₂O – SnCl₄ · 5H₂O,

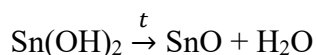
$$\omega(\text{Sn}) = 119 / 351 = 0.339 \text{ (33.9\%)} - \text{соответствует условию.}$$



Вещество **B** – SnSO₄



Осадок Г – $\text{Sn}(\text{OH})_2$



Вещество Д – SnO :

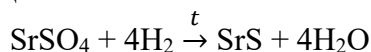
$$\omega(\text{Sn}) = 119 / 135 = 0.881 \text{ (88.1\%)} - \text{соответствует условию.}$$

Ответ: **Х** – олово, **А** – SnCl_4 , **А·nH₂O** – $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **Б** – $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$, **В** – SnSO_4 ,
Г – $\text{Sn}(\text{OH})_2$, Д – SnO .

5.4. При нагревании малорастворимого сульфата металла **Х** в токе водорода ($t \approx 1000^\circ\text{C}$) образуется вещество **А**, содержащее 26.7 масс% серы. При добавлении к **А** соляной кислоты образуется раствор, содержащий соль **Б**. Из этого раствора при охлаждении могут быть получены кристаллы **Б·nH₂O**, содержащие 33.0 масс% металла **Х**. Если же раствор, содержащий соединение **Б**, обработать раствором K_2CO_3 , выпадает бесцветный осадок соединения **В**. Осадок **В** легко растворяется в азотной кислоте с образованием соли **Г**, добавление к которой раствора дихромата калия приводит к выпадению желтого осадка Д, содержащего 43.1 масс% металла **Х**.

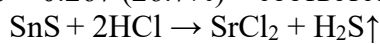
Определите металл **Х**, а также состав всех неизвестных соединений металла **Х** (составы **А**, **Б·nH₂O** и Д подтвердите расчетом). Напишите уравнения всех реакций.

Решение. Металл **Х** – стронций.

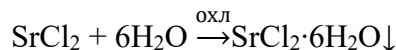


Вещество **А** – SrS ,

$$\omega(\text{S}) = 32 / 120 = 0.267 \text{ (26.7\%)} - \text{соответствует условию.}$$

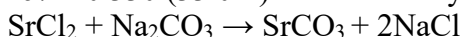


Б – SrCl_2

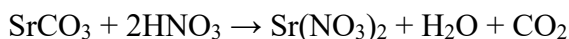


Б·nH₂O – $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

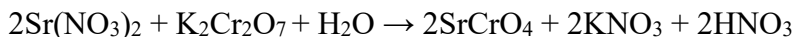
$$\omega(\text{Sr}) = 88 / 267 = 0.330 \text{ (33.0\%)} - \text{соответствует условию.}$$



В – SrCO_3



Г – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$



Д – SrCrO_4 ,

$$\omega(\text{Sr}) = 88 / 264 = 0.31 \text{ (31.0\%)} - \text{соответствует условию.}$$

Ответ: **Х** – стронций, **А** – SnS , **Б** – SrCl_2 , **Б·nH₂O** – $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **В** – SrCO_3 , Г – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,
Д – SrCrO_4 .

Жюри олимпиады известно, что в условии задачи 5.4. содержалась опечатка: вместо массовой доли металла в осадке Д 43.1% было указано ошибочное значение 31.0%. Работы участников, получивших этот вариант задачи, будут проверены особо внимательно.

Система оценивания единая для всех вариантов: по 2 балла за каждое правильное вещество при наличии соответствующих реакций и подтверждающих расчетов.

Всего $2 \cdot 7 = 14$ баллов.

Задача 6 (16 баллов)

6.1. После установления равновесия в реакции $A = B + C$ при общем давлении 2.4 бар равновесная газовая смесь содержала 3 моль газа **A**, 3 моль газа **B** и 3 моль газа **C**. После добавления к смеси некоторого количества газа **C** при постоянных температуре и давлении снова установилось равновесие, при этом объём равновесной смеси увеличился в 1.5 раза. Рассчитайте: а) константу равновесия реакции K_p (выраженную через парциальные давления) и б) количество моль добавленного газа **C**.

Решение. Константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления газов, равна

$$K_p = \frac{p(B) \cdot p(C)}{p(A)}.$$

По закону Дальтона парциальные давления газов равны

$$\begin{aligned} p(A) &= \frac{\nu(A)}{\nu} \cdot p, \\ p(B) &= \frac{\nu(B)}{\nu} \cdot p, \\ p(C) &= \frac{\nu(C)}{\nu} \cdot p, \end{aligned}$$

где $\nu(A)$, $\nu(B)$ и $\nu(C)$ – числа молей газов, ν – общее число молей газов, p – общее давление.

Подставляя в выражение для константы равновесия, получаем

$$K_p = \frac{p(B) \cdot p(C)}{p(A)} = \frac{\frac{\nu(B)}{\nu} \cdot p \cdot \frac{\nu(C)}{\nu} \cdot p}{\frac{\nu(A)}{\nu} \cdot p} = \frac{\nu(B) \cdot \nu(C) \cdot p}{\nu(A) \cdot \nu}.$$

Общее число молей газов равно

$$\nu = \nu(A) + \nu(B) + \nu(C) = 3 + 3 + 3 = 9 \text{ моль.}$$

Тогда

$$K_p = \frac{\nu(B) \cdot \nu(C) \cdot p}{\nu(A) \cdot \nu} = \frac{3 \cdot 3 \cdot 2.4}{3 \cdot 9} = 0.8 \text{ (бар)}.$$

Пусть к смеси добавили a моль газа **C**. После добавления газа **C** равновесие в реакции по принципу Ле Шателье сместилось влево. Пусть при этом прореагировало x моль. Тогда равновесные числа молей газов равны

$$\nu(A) = 3 + x, \quad \nu(B) = 3 - x, \quad \nu(C) = 3 + a - x,$$

а общее число молей газов равно

$$\nu = \nu(A) + \nu(B) + \nu(C) = 9 + a - x.$$

Из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что если объём газовой смеси увеличился в 1.5 раза при постоянных температуре и давлении, то число молей газов тоже увеличилось в 1.5 раза. Следовательно, $\nu = 9 \cdot 1.5 = 13.5$, или $9 + a - x = 13.5$, откуда $a - x = 4.5$, тогда

$$\nu(C) = 3 + a - x = 7.5.$$

Подставляя полученные значения в выражение для константы равновесия, получаем

$$K_p = \frac{\nu(B) \cdot \nu(C) \cdot p}{\nu(A) \cdot \nu} = \frac{(3 - x) \cdot 7.5 \cdot 2.4}{(3 + x) \cdot 13.5} = 0.8.$$

Отсюда $x = 0.75$ моль. Тогда количество добавленного газа **C** равно

$$a = 4.5 + x = 5.25 \text{ моль.}$$

Ответ: а) 0.8 бар, б) 5.25 моль.

6.2. После установления равновесия в реакции $A = B + C$ при общем давлении 2.7 бар равновесная газовая смесь содержала 3 моль газа **A**, 1 моль газа **B** и 2 моль газа **C**. После добавления к смеси некоторого количества газа **B** при постоянных температуре и давлении снова установилось равновесие, при этом объём равновесной смеси увеличился в 2 раза. Рассчитайте: а) константу равновесия реакции K_p (выраженную через парциальные давления) и б) количество моль добавленного газа **B**.

Решение. Константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления газов, равна

$$K_p = \frac{p(B) \cdot p(C)}{p(A)}.$$

По закону Дальтона парциальные давления газов равны

$$\begin{aligned} p(A) &= \frac{\nu(A)}{\nu} \cdot p, \\ p(B) &= \frac{\nu(B)}{\nu} \cdot p, \\ p(C) &= \frac{\nu(C)}{\nu} \cdot p, \end{aligned}$$

где $\nu(A)$, $\nu(B)$ и $\nu(C)$ – числа молей газов, ν – общее число молей газов, p – общее давление.

Подставляя в выражение для константы равновесия, получаем

$$K_p = \frac{p(B) \cdot p(C)}{p(A)} = \frac{\frac{\nu(B)}{\nu} \cdot p \cdot \frac{\nu(C)}{\nu} \cdot p}{\frac{\nu(A)}{\nu} \cdot p} = \frac{\nu(B) \cdot \nu(C) \cdot p}{\nu(A) \cdot \nu}.$$

Общее число молей газов равно

$$\nu = \nu(A) + \nu(B) + \nu(C) = 3 + 1 + 2 = 6 \text{ моль.}$$

Тогда

$$K_p = \frac{\nu(B) \cdot \nu(C) \cdot p}{\nu(A) \cdot \nu} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 2.7}{3 \cdot 6} = 0.3 \text{ (бар)}.$$

Пусть к смеси добавили a моль газа **B**. После добавления газа **B** равновесие в реакции по принципу Ле Шателье сместилось влево. Пусть при этом прореагировало x моль. Тогда равновесные числа молей газов равны

$$\nu(A) = 3 + x, \quad \nu(B) = 1 + a - x, \quad \nu(C) = 2 - x,$$

а общее число молей газов равно

$$\nu = \nu(A) + \nu(B) + \nu(C) = 6 + a - x.$$

Из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что если объём газовой смеси увеличился в 2 раза при постоянных температуре и давлении, то число молей газов тоже увеличилось в 2 раза. Следовательно, $\nu = 6 \cdot 2 = 12$, или $6 + a - x = 12$, откуда $a - x = 6$, тогда $\nu(B) = 1 + a - x = 7$.

Подставляя полученные значения в выражение для константы равновесия, получаем

$$K_p = \frac{\nu(B) \cdot \nu(C) \cdot p}{\nu(A) \cdot \nu} = \frac{7 \cdot (2 - x) \cdot 2.7}{(3 + x) \cdot 12} = 0.3.$$

Отсюда $x = 1.2$ моль. Тогда количество добавленного газа **B** равно

$$a = 6 + x = 7.2 \text{ моль.}$$

Ответ: а) 0.3 бар, б) 7.2 моль.

6.3. После установления равновесия в реакции $A + B = C$ при общем давлении 1.2 бар равновесная газовая смесь содержала 3 моль газа **A**, 3 моль газа **B** и 3 моль газа **C**. После добавления к смеси некоторого количества газа **A** при постоянных температуре и давлении снова установилось равновесие, при этом объём равновесной смеси увеличился в 3 раза. Рассчитайте: а) константу равновесия реакции K_p (выраженную через парциальные давления) и б) количество моль добавленного газа **A**.

Решение. Константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления газов, равна

$$K_p = \frac{p(C)}{p(A) \cdot p(B)}.$$

По закону Дальтона парциальные давления газов равны

$$\begin{aligned} p(A) &= \frac{\nu(A)}{\nu} \cdot p, \\ p(B) &= \frac{\nu(B)}{\nu} \cdot p, \\ p(C) &= \frac{\nu(C)}{\nu} \cdot p, \end{aligned}$$

где $\nu(A)$, $\nu(B)$ и $\nu(C)$ – числа молей газов, ν – общее число молей газов, p – общее давление.

Подставляя в выражение для константы равновесия, получаем

$$K_p = \frac{p(C)}{p(A) \cdot p(B)} = \frac{\frac{\nu(C)}{\nu} \cdot p}{\frac{\nu(A)}{\nu} \cdot p \cdot \frac{\nu(B)}{\nu} \cdot p} = \frac{\nu(C) \cdot \nu}{\nu(A) \cdot \nu(B) \cdot p}.$$

Общее число молей газов равно

$$\nu = \nu(A) + \nu(B) + \nu(C) = 3 + 3 + 3 = 9 \text{ моль}.$$

Тогда

$$K_p = \frac{\nu(C) \cdot \nu}{\nu(A) \cdot \nu(B) \cdot p} = \frac{3 \cdot 9}{3 \cdot 3 \cdot 1.2} = 2.5 \text{ бар}^{-1}.$$

Пусть к смеси добавили a моль газа **A**. После добавления газа **A** равновесие в реакции по принципу Ле Шателье сместилось вправо. Пусть при этом прореагировало x моль. Тогда равновесные числа молей газов равны

$$\nu(A) = 3 + a - x, \quad \nu(B) = 3 - x, \quad \nu(C) = 3 + x,$$

а общее число молей газов равно

$$\nu = \nu(A) + \nu(B) + \nu(C) = 9 + a - x.$$

Из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что если объём газовой смеси увеличился в 3 раза при постоянных температуре и давлении, то число молей газов тоже увеличилось в 3 раза. Следовательно, $\nu = 9 \cdot 3 = 27$, или $9 + a - x = 27$, откуда $a - x = 18$, тогда $\nu(A) = 3 + a - x = 21$.

Подставляя полученные значения в выражение для константы равновесия, получаем

$$K_p = \frac{\nu(C) \cdot \nu}{\nu(A) \cdot \nu(B) \cdot p} = \frac{(3 + x) \cdot 27}{21 \cdot (3 - x) \cdot 1.2} = 2.5.$$

Отсюда $x = 1.2$ моль. Тогда количество добавленного газа **A** равно

$$a = 18 + x = 19.2 \text{ моль}.$$

Ответ: а) 2.5 бар^{-1} , б) 19.2 моль.

6.4. После установления равновесия в реакции $A + B = C$ при общем давлении 2 бар равновесная газовая смесь содержала 2 моль газа **A**, 2 моль газа **B** и 2 моль газа **C**. После добавления к смеси некоторого количества газа **B** при постоянных температуре и давлении

снова установилось равновесие, при этом объём равновесной смеси увеличился в 2.5 раза. Рассчитайте: а) константу равновесия реакции K_p (выраженную через парциальные давления) и б) количество молей добавленного газа **В**.

Решение. Константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления газов, равна

$$K_p = \frac{p(C)}{p(A) \cdot p(B)}.$$

По закону Дальтона парциальные давления газов равны

$$\begin{aligned} p(A) &= \frac{\nu(A)}{\nu} \cdot p, \\ p(B) &= \frac{\nu(B)}{\nu} \cdot p, \\ p(C) &= \frac{\nu(C)}{\nu} \cdot p, \end{aligned}$$

где $\nu(A)$, $\nu(B)$ и $\nu(C)$ – числа молей газов, ν – общее число молей газов, p – общее давление.

Подставляя в выражение для константы равновесия, получаем

$$K_p = \frac{p(C)}{p(A) \cdot p(B)} = \frac{\frac{\nu(C)}{\nu} \cdot p}{\frac{\nu(A)}{\nu} \cdot p \cdot \frac{\nu(B)}{\nu} \cdot p} = \frac{\nu(C) \cdot \nu}{\nu(A) \cdot \nu(B) \cdot p}.$$

Общее число молей газов равно

$$\nu = \nu(A) + \nu(B) + \nu(C) = 2 + 2 + 2 = 6 \text{ моль}.$$

Тогда

$$K_p = \frac{\nu(C) \cdot \nu}{\nu(A) \cdot \nu(B) \cdot p} = \frac{2 \cdot 6}{2 \cdot 2 \cdot 2} = 1.5 \text{ бар}^{-1}.$$

Пусть к смеси добавили a моль газа В. После добавления газа В равновесие в реакции по принципу Ле Шателье сместилось вправо. Пусть при этом прореагировало x моль. Тогда равновесные числа молей газов равны

$$\nu(A) = 2 - x, \quad \nu(B) = 2 + a - x, \quad \nu(C) = 2 + x,$$

а общее число молей газов равно

$$\nu = \nu(A) + \nu(B) + \nu(C) = 6 + a - x.$$

Из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что если объём газовой смеси увеличился в 2.5 раза при постоянных температуре и давлении, то число молей газов тоже увеличилось

в 2.5 раза. Следовательно, $\nu = 6 \cdot 2.5 = 15$, или $6 + a - x = 15$, откуда $a - x = 9$, тогда $\nu(B) = 2 + a - x = 11$.

Подставляя полученные значения в выражение для константы равновесия, получаем

$$K_p = \frac{\nu(C) \cdot \nu}{\nu(A) \cdot \nu(B) \cdot p} = \frac{(2 + x) \cdot 15}{(2 - x) \cdot 11 \cdot 2} = 1.5.$$

Отсюда $x = 0.75$ моль. Тогда количество добавленного газа А равно

$$a = 9 + x = 9.75 \text{ моль}.$$

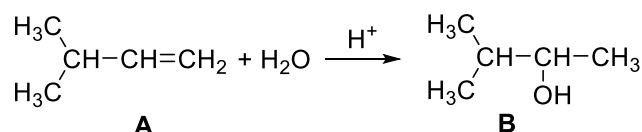
Ответ: а) 1.5 бар^{-1} , б) 9.75 моль.

Система оценивания единая для всех вариантов задачи: правильно рассчитанная константа равновесия – 8 баллов, правильно определенное количество добавленного газа – 8 баллов. Всего $8 + 8 = 16$ баллов.

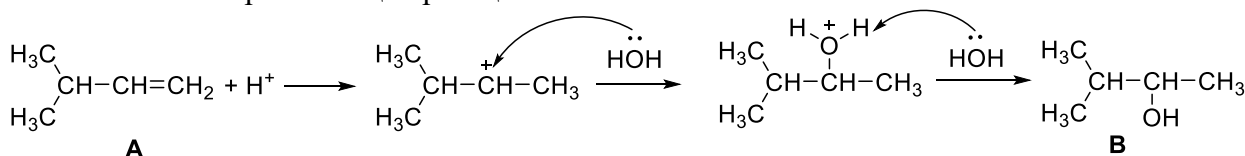
Задача 7 (18 баллов)

7.1. В результате присоединения воды к алкену **A** в присутствии каталитических количеств кислоты были получены два изомерных спирта **B** и **C**. При дегидратации этих спиртов под действием серной кислоты образуется алкен **D**, изомерный **A**. Окисление **D** перманганатом калия в кислой среде дает ацетон и уксусную кислоту. Спирт **C** не окисляется перманганатом калия. Спирт **B** окисляется перманганатом калия в кислой среде, давая соединение **E**, которое под действием брома и щелочи превращается в бромформ и соль метилпропановой (изомасляной) кислоты. Установите строение соединений **A – E**, напишите уравнения протекающих реакций, объясните образование **B** и **C**, предложите механизм образования этих спиртов.

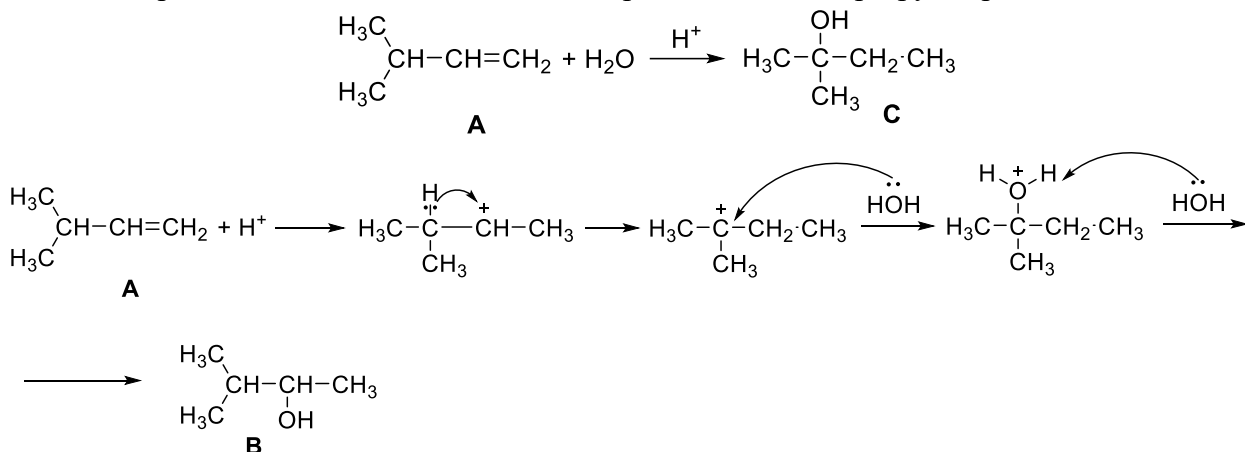
Решение. Неизвестный алкен **A** – 3-метилбутен-1, уравнение его гидратации с образованием спирта **B**:



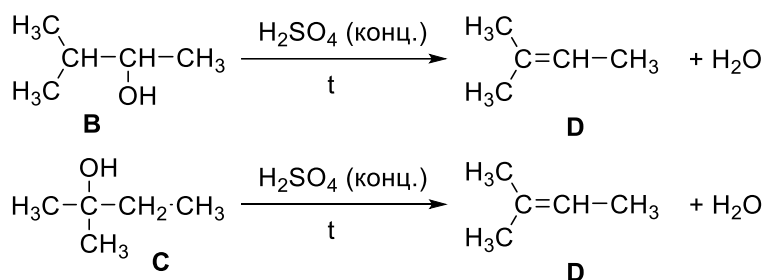
Механизм протекающей реакции:



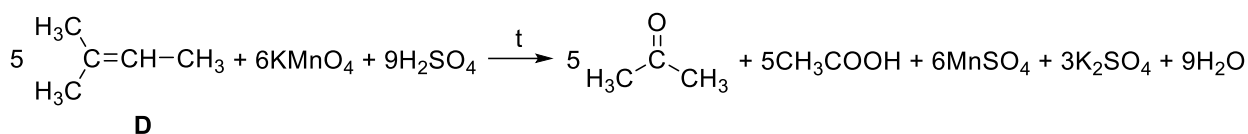
Поскольку спирт **C** не окисляется перманганатом калия, можно сделать предположение о том, что данный спирт – третичный. Образование спирта **C** можно объяснить с помощью механизма реакции, включающего стадию карбокатионной перегруппировки:



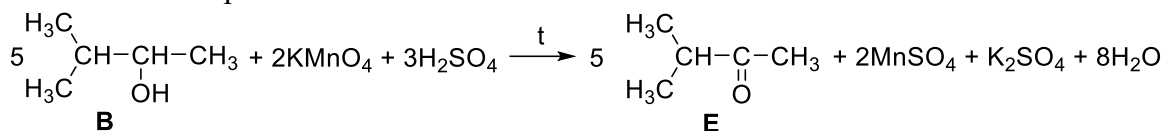
Уравнения дегидратации спиртов **B** и **C**:



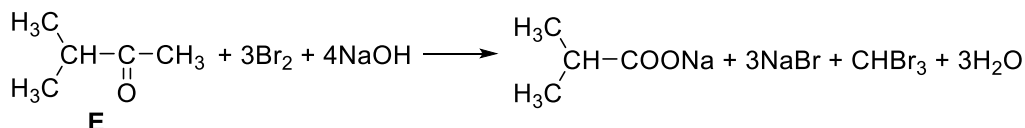
Окисление алкена **D**:



Окисление спирта **B**:

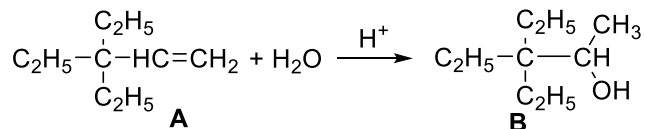


Образовавшийся кетон **E** вступает в галоформную реакцию:

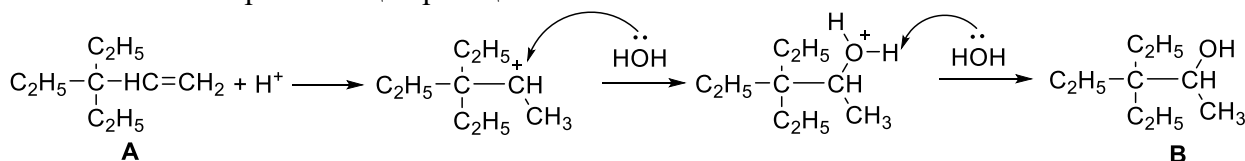


7.2. В результате присоединения воды к алкену **A** в присутствии каталитических количеств кислоты были получены два изомерных спирта **B** и **C**. При дегидратации **B** под действием серной кислоты образуется исходный алкен **A**, тогда как дегидратация **C** дает алкен **D**, изомерный **A**. Окисление **D** перманганатом калия в кислой среде дает пентанон-3 (диэтилкетон) и бутанон (метилэтилкетон). Спирт **C** не окисляется перманганатом калия. Спирт **B** окисляется перманганатом калия в кислой среде, давая соединение **E**, которое под действием брома и щелочи превращается в бромформ и соль диэтилбутановой (триэтилуксусной) кислоты. Установите строение соединений **A** – **E**, напишите уравнения протекающих реакций, объясните образование **B** и **C**, предложите механизм образования этих спиртов.

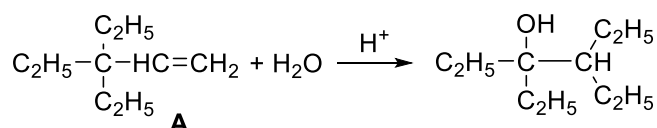
Решение. Неизвестный алкен **A** – 3,3-диэтилпентен-1, уравнение его гидратации с образованием спирта **B**:

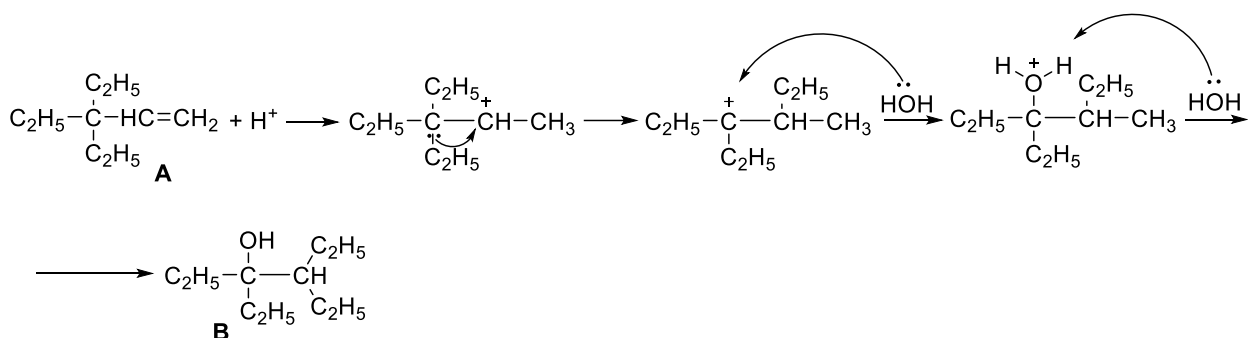


Механизм протекающей реакции:

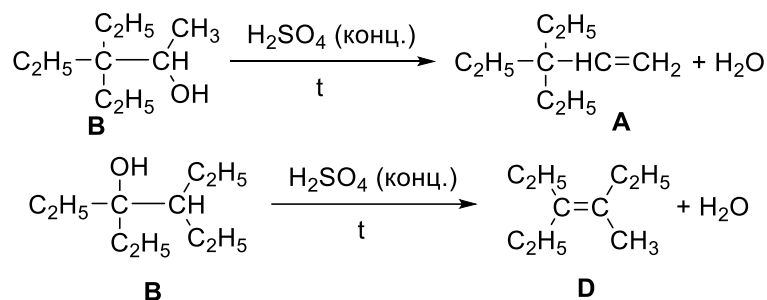


Поскольку спирт **C** не окисляется перманганатом калия, можно сделать предположение о том, что данный спирт – третичный. Образование спирта **C** можно объяснить с помощью механизма реакции, включающего стадию карбокатионной перегруппировки:

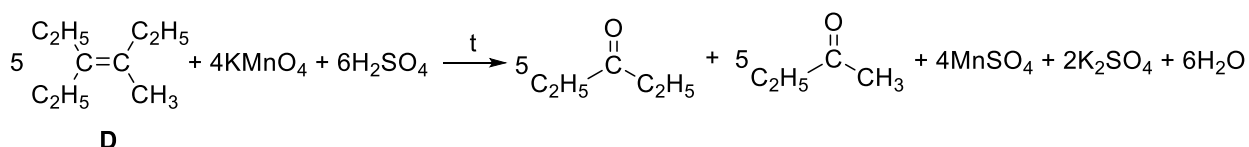




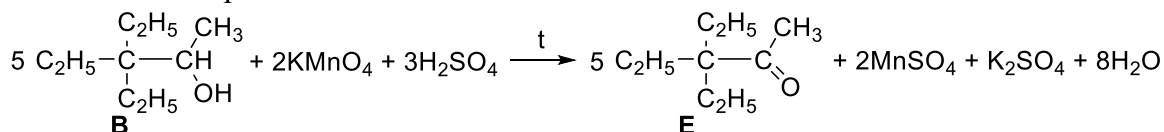
Уравнения дегидратации спиртов **B** и **C**:



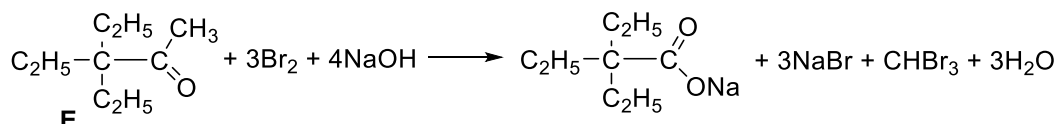
Окисление алкена **D**:



Окисление спирта **B**:

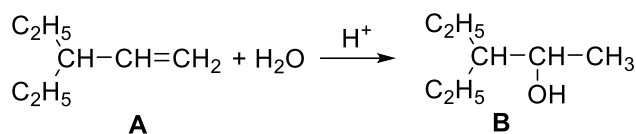


Образовавшийся кетон **E** вступает в галоформную реакцию:

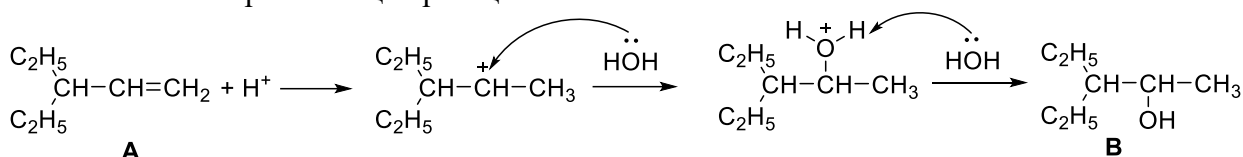


7.3. В результате присоединения воды к алкену **A** в присутствии каталитических количеств кислоты были получены два изомерных спирта **B** и **C**. При дегидратации этих спиртов под действием серной кислоты образуется алкен **D**, изомерный **A**. Окисление **D** перманганатом калия в кислой среде дает пентанон-3 (диэтилкетон) и уксусную кислоту. Спирт **C** не окисляется перманганатом калия. Спирт **B** окисляется перманганатом калия в кислой среде, давая соединение **E**, которое под действием иода и щелочи превращается в иодоформ и соль этилбутановой (диэтилуксусной) кислоты. Установите строение соединений **A** – **E**, напишите уравнения протекающих реакций, объясните образование **B** и **C**, предложите механизм образования этих спиртов.

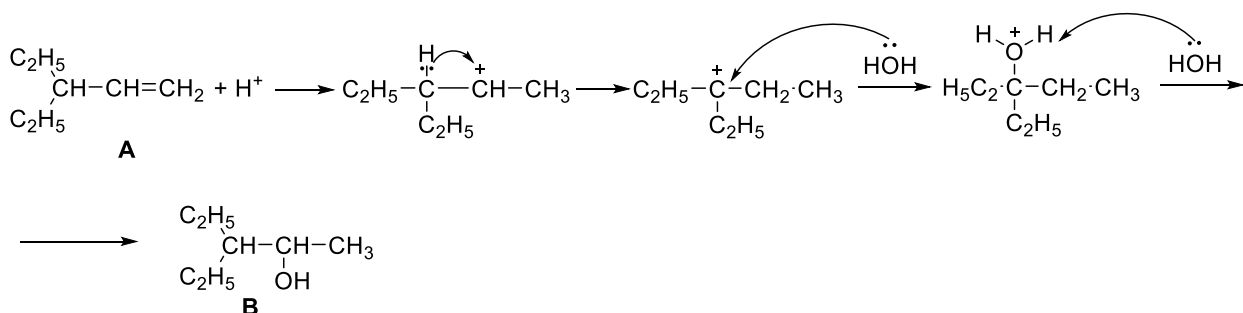
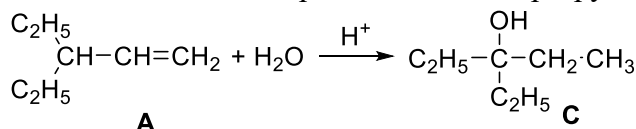
Решение. Неизвестный алкен **A** – 3-этилпентен-1, уравнение его гидратации с образованием спирта **B**:



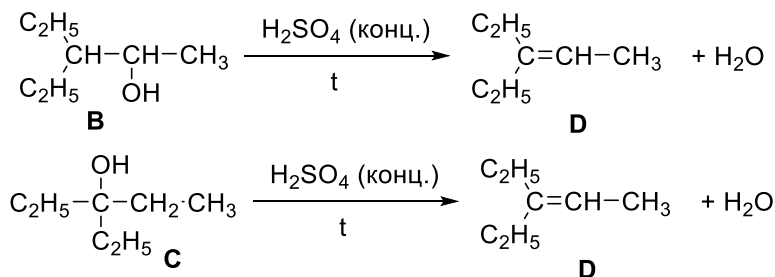
Механизм протекающей реакции:



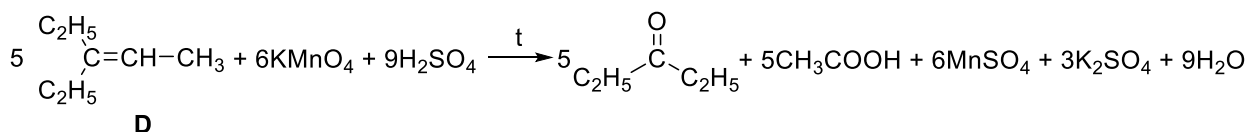
Поскольку спирт **С** не окисляется перманганатом калия, можно сделать предположение о том, что данный спирт – третичный. Образование спирта **С** можно объяснить с помощью механизма реакции, включающего стадию карбокатионной перегруппировки:



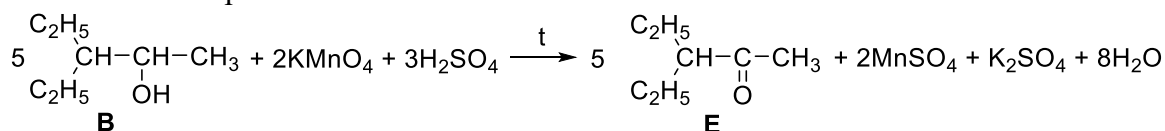
Уравнения дегидратации спиртов **В** и **С**:



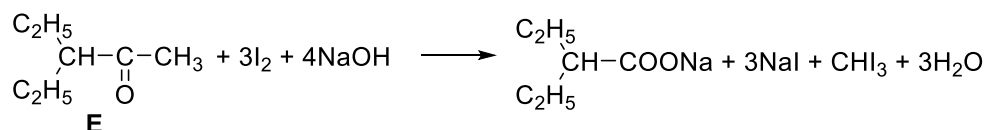
Окисление алкена **D**:



Окисление спирта **B**:

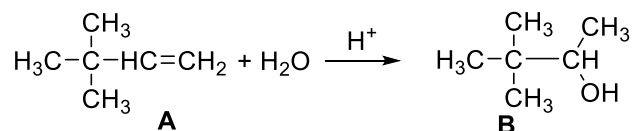


Образовавшийся кетон **E** вступает в галоформную реакцию:

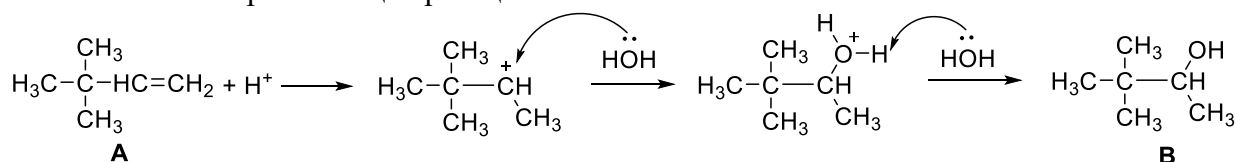


7.4. В результате присоединения воды к алкену **A** в присутствии каталитических количеств кислоты получены два изомерных спирта **B** и **C**. При дегидратации **B** под действием серной кислоты образуется исходный алкен **A**, тогда как дегидратация **C** дает алкен **D**, изомерный **A**. Окисление **D** перманганатом калия в кислой среде дает ацетон. Спирт **C** не окисляется перманганатом калия. Спирт **B** окисляется перманганатом калия в кислой среде, давая соединение **E**, которое под действием иода и щелочи превращается в иодоформ и соль диметилпропановой (триметилуксусной) кислоты. Установите строение соединений **A – E**, напишите уравнения протекающих реакций, объясните образование **B** и **C**, предложите механизм образования этих спиртов.

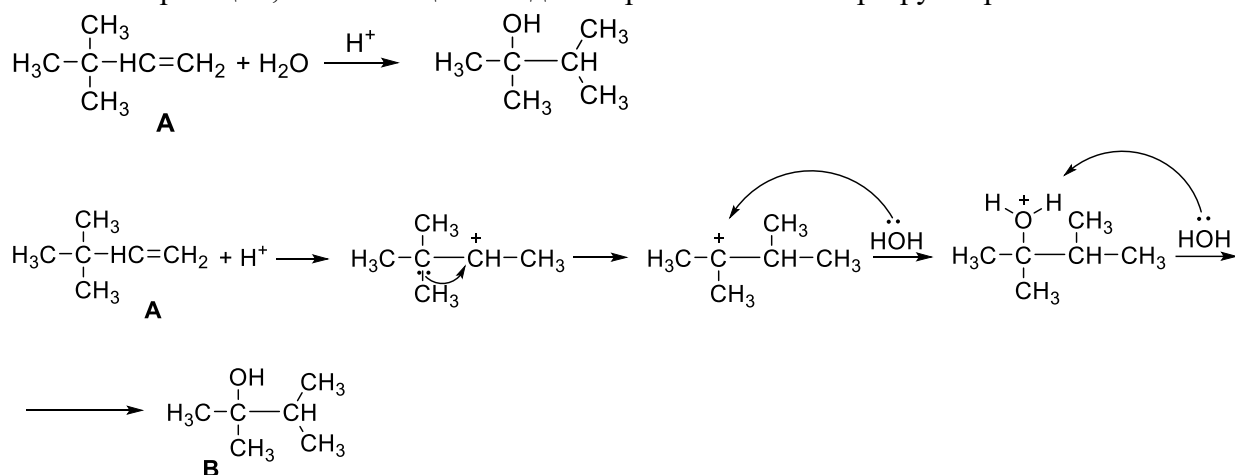
Решение. Неизвестный алкен **A** – 3,3-диметилбутен-1, уравнение его гидратации с образованием спирта **B**:



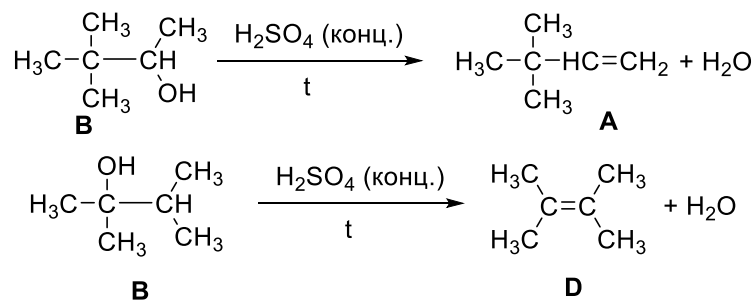
Механизм протекающей реакции:



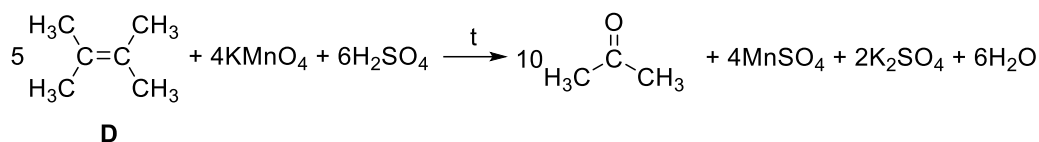
Поскольку спирт **C** не окисляется перманганатом калия, можно сделать предположение о том, что данный спирт – третичный. Образование спирта **C** можно объяснить с помощью механизма реакции, включающего стадию карбокатионной перегруппировки:



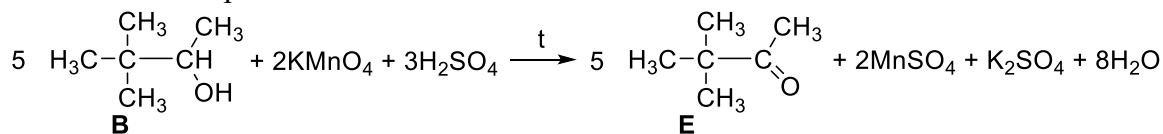
Уравнения дегидратации спиртов **B** и **C**:



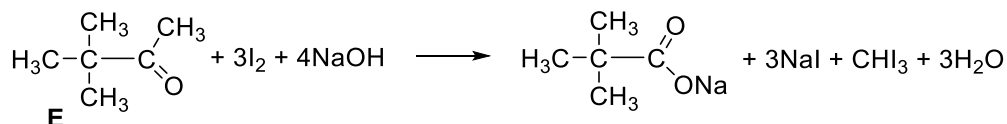
Окисление алкена **D**:



Окисление спирта **B**:



Образовавшийся кетон **E** вступает в галоформную реакцию:



Система оценивания для всех вариантов задачи одинаковая. По 2 балла за каждую из семи реакций, по 2 балла за каждый из двух механизмов реакций. Всего $2 \cdot 7 + 2 \cdot 2 = 18$ баллов.

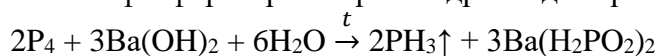
Задача 8 (20 баллов)

8.1. Навеску белого фосфора нагрели с 350 мл раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с концентрацией 0.1 моль/л. Выделившийся при этом газ **A** может обесцветить 160 мл подкисленного азотной кислотой раствора KMnO_4 с концентрацией 0.2 моль/л. Определите **A** и рассчитайте массу взятой навески фосфора.

Раствор, полученный после реакции фосфора с $\text{Ba}(\text{OH})_2$, был обработан холодной разбавленной серной кислотой. Это привело к выпадению осадка **B**, из раствора над которым затем были выделены бесцветные кристаллы кислоты **C**. Рассчитайте массу осадка **B**, определите кислоту **C** и приведите ее структурную формулу. Рассчитайте pH раствора, который образуется при добавлении 600 мл воды к кристаллам **C** ($K_{\text{дисс}}(\text{C}) = 5.9 \cdot 10^{-2}$). Какой объем подкисленного азотной кислотой раствора KMnO_4 с концентрацией 0.2 моль/л может быть обесцвечен этим раствором?

Напишите уравнения всех протекающих реакций. Считайте, что все они идут со 100%-ным выходом, побочных процессов не учитывайте.

Решение. Реакция белого фосфора с раствором гидроксида бария:



Газ **A** – фосфин PH_3 .



$$\nu(\text{KMnO}_4) = c \cdot V = 0.2 \cdot 0.16 = 0.032 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{PH}_3) = 0.032 \cdot 5 / 8 = 0.02 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{P}_4) = 0.02 \text{ моль,}$$

$$m(\text{P}_4) = 0.02 \cdot 124 = 2.48 \text{ г.}$$

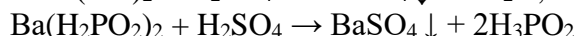
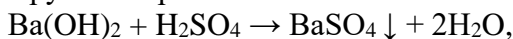
В исходном растворе было

$$\nu(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0.1 \cdot 0.35 = 0.035 \text{ моль,}$$

в реакцию с фосфором вступило

$$\nu(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 1.5 \cdot 0.02 = 0.03 \text{ моль.}$$

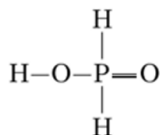
В растворе после реакции содержится избыточный $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и гипофосфит бария $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (0.03 моль), они реагируют с серной кислотой:



Осадок **В** – BaSO₄:

$$\nu(\text{BaSO}_4) = \nu(\text{Ba}(\text{OH})_2_{\text{исх}}) = 0.035 \text{ моль},$$
$$m(\text{BaSO}_4) = 8.155 \text{ г}.$$

Кислота **С** – фосфорноватистая кислота H₃PO₂:



Из раствора над осадком **В** было выделено $\nu(\text{H}_3\text{PO}_2) = 0.03 \cdot 2 = 0.06$ моль.

После добавления 600 мл воды к кристаллам H₃PO₂ был получен раствор с концентрацией

$$c(\text{H}_3\text{PO}_2) = 0.06 / 0.6 = 0.1 \text{ моль/л}.$$



$$K_{\text{дисс}} = [\text{H}^+]^2 / (c - [\text{H}^+]),$$

$$5.9 \cdot 10^{-2} = [\text{H}^+]^2 / (0.1 - [\text{H}^+]) \text{ (концентрацией } \text{H}^+ \text{ в знаменателе пренебрегать нельзя!)}$$

$$[\text{H}^+] = 0.0528 \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = 1.28.$$



$$\nu(\text{KMnO}_4) = 0.06 \cdot 4 / 5 = 0.048 \text{ моль},$$

$$V(\text{KMnO}_4 \text{ р-р}) = 0.24 \text{ л (240 мл)}.$$

Ответ: **А** – фосфин PH₃, **В** – BaSO₄, **С** – фосфорноватистая кислота H₃PO₂, 2.48 г P₄, 8.155 г BaSO₄, pH = 1.28; 240 мл.

Расчет массы навески белого фосфора – 6 баллов, расчет массы осадка BaSO₄ – 5 баллов, структурная формула кислоты – 2 балла, расчет pH раствора кислоты – 4 балла, объем раствора перманганата – 3 балла: 6 + 5 + 2 + 4 + 3 = 20 баллов.

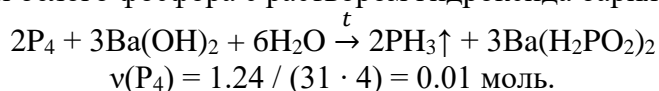
8.2. Навеску белого фосфора массой 1.24 г нагрели с избытком раствора Ba(OH)₂ с концентрацией 0.1 моль/л, при этом выделился газ **А**. Определите **А** и рассчитайте объем подкисленного азотной кислотой раствора KMnO₄ с концентрацией 0.1 моль/л, который этот газ может обесцветить.

Раствор, полученный после реакции фосфора с Ba(OH)₂, был обработан холодной разбавленной серной кислотой, при этом образовалось 4.66 г осадка **В**. Определите объем раствора Ba(OH)₂, использованного в реакции с фосфором.

Из раствора над осадком **В** были выделены бесцветные кристаллы кислоты **С**. Определите кислоту **С** и приведите ее структурную формулу. Рассчитайте pH раствора, который образуется при добавлении 400 мл воды к кристаллам **С** ($K_{\text{дисс}}(\text{С}) = 5.9 \cdot 10^{-2}$). Какой объем подкисленного азотной кислотой раствора KMnO₄ с концентрацией 0.2 моль/л может быть обесцвечен этим раствором?

Напишите уравнения всех протекающих реакций. Считайте, что все они идут со 100%-ным выходом, побочных процессов не учитывайте.

Решение. Реакция белого фосфора с раствором гидроксида бария:



Газ **А** – фосфин PH₃:



$$\nu(\text{PH}_3) = \nu(\text{P}_4) = 0.01 \text{ моль},$$

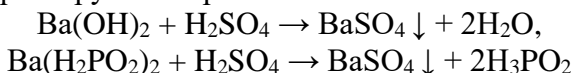
$$\nu(\text{KMnO}_4) = 0.01 \cdot 8 / 5 = 0.016 \text{ моль},$$

$$V(\text{KMnO}_4) = 0.16 \text{ л (160 мл)}.$$

В реакцию с фосфором вступило

$$v(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 1.5 \cdot 0.01 = 0.015 \text{ моль.}$$

В растворе после реакции содержится избыточный $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и гипофосфит бария $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (0.015 моль), они реагируют с серной кислотой:

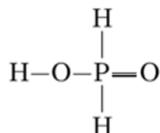


Осадок **В** – BaSO_4 :

$$v(\text{BaSO}_4) = 4.66 / 233 = 0.02 = v(\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ исх}),$$

$$V(\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ исх}) = 0.2 \text{ л (200 мл).}$$

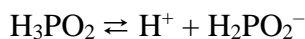
Кислота **С** – фосфорноватистая кислота H_3PO_2 .



Из раствора над осадком **В** было выделено $v(\text{H}_3\text{PO}_2) = 0.015 \cdot 2 = 0.03$ моль.

После добавления 400 мл воды к кристаллам H_3PO_2 был получен раствор с концентрацией

$$c(\text{H}_3\text{PO}_2) = 0.03 / 0.4 = 0.075 \text{ моль/л.}$$



$$K_{\text{дисс}} = [\text{H}^+]^2 / (c - [\text{H}^+]),$$

$$5.9 \cdot 10^{-2} = [\text{H}^+]^2 / (0.075 - [\text{H}^+]) \text{ (концентрацией } \text{H}^+ \text{ в знаменателе пренебрегать нельзя!)},$$

$$[\text{H}^+] = 0.0433 \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = 1.36.$$



$$v(\text{KMnO}_4) = 0.03 \cdot 4 / 5 = 0.024 \text{ моль,}$$

$$V(\text{KMnO}_4) = 0.12 \text{ л (120 мл).}$$

Ответ: **А** – фосфин PH_3 , **В** – BaSO_4 , **С** – фосфорноватистая кислота H_3PO_2 , $V_1(\text{KMnO}_4) = 160 \text{ мл}$, $V(\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ исх}) = 200 \text{ мл}$, $\text{pH} = 1.36$, $V_2(\text{KMnO}_4) = 120 \text{ мл}$.

Расчет объема раствора перманганата – 6 баллов, расчет исходного объема гидроксида бария – 5 баллов, структурная формула кислоты – 2 балла, расчет pH раствора кислоты – 4 балла, объем раствора перманганата – 3 балла: 6 + 5 + 2 + 4 + 3 = 20 баллов.

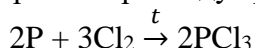
8.3. Красный фосфор массой 2.17 г прореагировал с хлором при нагревании. Образовавшаяся при этом смесь продуктов **А** и **В** ($M(\text{А}) < M(\text{В})$) была разделена на две равные части. Первая часть смеси полностью обесцветила 200 мл водного раствора KMnO_4 с концентрацией 0.04 моль/л. Определите **А**, **В** и их количества (в моль) в каждой половине смеси.

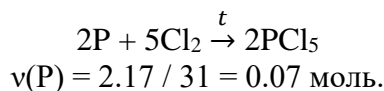
Ко второй половине смеси продуктов реакции фосфора с хлором добавили избыток красного фосфора, нагрели, а затем отогнали образовавшуюся жидкость и осторожно обработали ее охлажденной водой. Из полученного раствора были выделены бесцветные кристаллы кислоты **С**. Рассчитайте массу отогнанной жидкости, определите **С** и приведите структурную формулу этой кислоты.

Рассчитайте pH раствора, который образуется при добавлении к кристаллам **С** 450 мл воды (константа диссоциации **С** по первой ступени составляет $1.6 \cdot 10^{-2}$). Какой объем подкисленного азотной кислотой раствора KMnO_4 с концентрацией 0.04 моль/л может быть обесцвечен этим раствором?

Напишите уравнения всех протекающих реакций. Считайте, что все они идут со 100%-ным выходом, побочных процессов не учитывайте.

Решение. При нагревании фосфора с хлором идут реакции:





В смеси хлоридов вещества **A** – PCl_3 и **B** – PCl_5 , $\nu_{\text{общ}}(\text{хлоридов}) = 0.07 \text{ моль.}$

В первой половине смеси $\nu(\text{хлоридов}) = 0.07 / 2 = 0.035 \text{ моль.}$

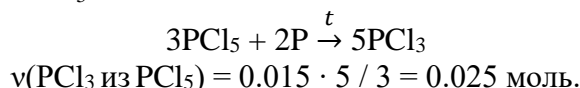


$$\nu(\text{KMnO}_4) = 0.04 \cdot 0.2 = 0.008 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{PCl}_3) = 0.008 \cdot 5 / 2 = 0.02 \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{PCl}_5) = 0.035 - 0.02 = 0.015 \text{ моль.}$$

Во второй половине смеси так же $\nu(\text{PCl}_3) = 0.02 \text{ моль, } \nu(\text{PCl}_5) = 0.015 \text{ моль.}$ В реакцию с фосфором вступает только PCl_5 :

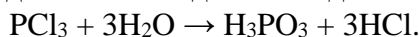


Всего в сумме было отогнано PCl_3

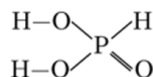
$$\nu(\text{PCl}_3) = 0.02 + 0.025 = 0.045 \text{ моль,}$$

$$m_{\text{общ}}(\text{PCl}_3) = 137.5 \cdot 0.045 = 6.1875 \text{ г } (\sim 6.19 \text{ г}).$$

Обработка отогнанной жидкости охлажденной водой:



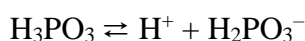
Кислота **C** – фосфористая кислота H_3PO_3 :



Из раствора было выделено фосфористой кислоты

$$\nu(\text{H}_3\text{PO}_3) = \nu(\text{PCl}_3) = 0.045 \text{ моль.}$$

После добавления к кристаллам H_3PO_3 450 мл воды был получен раствор с концентрацией $c(\text{H}_3\text{PO}_2) = 0.045 / 0.45 = 0.1 \text{ моль/л.}$



$$K^1_{\text{дисс}} = [\text{H}^+]^2 / (c - [\text{H}^+]),$$

$$1.6 \cdot 10^{-2} = [\text{H}^+]^2 / (0.1 - [\text{H}^+]) \text{ (пренебрегать концентрацией } \text{H}^+ \text{ в знаменателе нельзя!),}$$

$$[\text{H}^+] = 0.0328 \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = 1.48.$$



$$\nu(\text{KMnO}_4) = 0.045 \cdot 2 / 5 = 0.018 \text{ моль,}$$

$$V(\text{KMnO}_4) = 0.45 \text{ л (450 мл).}$$

Ответ: В каждой половине смеси – 0.02 моль PCl_3 (**A**), 0.015 моль PCl_5 (**B**), **C** – фосфористая кислота H_3PO_3 , $m_{\text{общ}}(\text{PCl}_3) = 6.19 \text{ г}$, $\text{pH} = 1.48$, $V(\text{KMnO}_4) = 450 \text{ мл.}$

Расчет количеств хлоридов фосфора после реакции красного фосфора с хлором – 6 баллов, определение кислоты и ее количества – 5 баллов, структурная формула кислоты – 2 балла, расчет pH раствора кислоты – 4 балла, объем раствора перманганата – 3 балла:

$$6 + 5 + 2 + 4 + 3 = 20 \text{ баллов.}$$

8.4. Белый фосфор массой 4.34 г прореагировал с хлором при нагревании. Образовавшаяся при этом смесь продуктов **A** и **B** ($M(\text{A}) < M(\text{B})$) была разделена на две равные части. Первая часть смеси полностью обесцветила 100 мл водного раствора KMnO_4 с концентрацией 0.16 моль/л. Определите **A**, **B** и их количества (в моль) в каждой половине смеси.

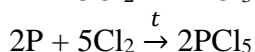
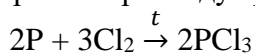
Ко второй половине смеси продуктов реакции фосфора с хлором добавили избыток красного фосфора, нагрели, а затем отогнали образовавшуюся жидкость и осторожно обработали ее охлажденной водой. Из полученного раствора были выделены бесцветные

кристаллы кислоты С. Рассчитайте массу отогнанной жидкости, определите кислоту С и приведите ее структурную формулу.

Рассчитайте pH раствора, который образуется при добавлении к кристаллам С 450 мл воды (константа диссоциации С по первой ступени составляет $1.6 \cdot 10^{-2}$). Какой объем подкисленного азотной кислотой раствора KMnO_4 с концентрацией 0.16 моль/л может быть обесцвечен этим раствором?

Напишите уравнения всех протекающих реакций. Считайте, что все они идут со 100%-ным выходом, побочных процессов не учитывайте.

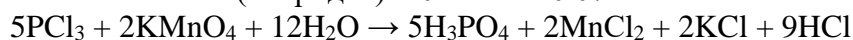
Решение. При нагревании фосфора с хлором идут реакции:



$$v(\text{P}) = 4.34 / 31 = 0.14 \text{ моль.}$$

В смеси хлоридов вещества А – PCl_3 и В – PCl_5 , $v_{\text{общ}}(\text{хлоридов}) = 0.14 \text{ моль.}$

В первой половине смеси $v(\text{хлоридов}) = 0.14 / 2 = 0.07 \text{ моль.}$

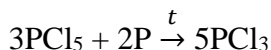


$$v(\text{KMnO}_4) = 0.16 \cdot 0.1 = 0.016 \text{ моль,}$$

$$v(\text{PCl}_3) = 0.016 \cdot 5 / 2 = 0.04 \text{ моль,}$$

$$v(\text{PCl}_5) = 0.07 - 0.04 = 0.03 \text{ моль.}$$

Во второй половине смеси так же $v(\text{PCl}_3) = 0.04 \text{ моль}$, $v(\text{PCl}_5) = 0.03 \text{ моль}$. В реакцию с фосфором вступает только PCl_5 .



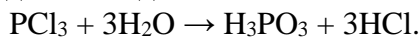
$$v(\text{PCl}_3 \text{ из } \text{PCl}_5) = 0.03 \cdot 5 / 3 = 0.05 \text{ моль.}$$

Всего в сумме было отогнано PCl_3

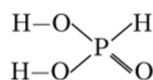
$$v(\text{PCl}_3) = 0.04 + 0.05 = 0.09 \text{ моль.}$$

$$m_{\text{общ}}(\text{PCl}_3) = 137.5 \cdot 0.09 = 12.375 \text{ г } (\sim 12.38 \text{ г}).$$

Обработка отогнанной жидкости водой:



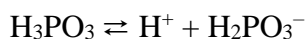
Кислота С – фосфористая кислота H_3PO_3 .



Из раствора было выделено фосфористой кислоты

$$v(\text{H}_3\text{PO}_3) = v(\text{PCl}_3) = 0.09 \text{ моль.}$$

После добавления к кристаллам H_3PO_3 450 мл воды был получен раствор с концентрацией $c(\text{H}_3\text{PO}_3) = 0.09 / 0.45 = 0.2 \text{ моль/л.}$



$$K^1_{\text{дисс}} = [\text{H}^+]^2 / (c - [\text{H}^+]),$$

$$1.6 \cdot 10^{-2} = [\text{H}^+]^2 / (0.2 - [\text{H}^+]) \text{ (пренебрегать концентрацией } \text{H}^+ \text{ в знаменателе нельзя!)}$$

$$[\text{H}^+] = 0.0563 \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = 1.31.$$



$$v(\text{KMnO}_4) = 0.09 \cdot 2 / 5 = 0.036 \text{ моль,}$$

$$V(\text{KMnO}_4) = 0.225 \text{ л } (225 \text{ мл}).$$

Ответ: в каждой половине смеси было 0.04 моль PCl_3 (А), 0.03 моль PCl_5 (В), С – фосфористая кислота H_3PO_3 , $m_{\text{общ}}(\text{PCl}_3) = 12.38 \text{ г}$, $\text{pH} = 1.31$, $V(\text{KMnO}_4) = 225 \text{ мл}$.

Расчет количеств хлоридов фосфора после реакции белого фосфора с хлором – 6 баллов, определение кислоты и ее количества – 5 баллов, структурная формула кислоты – 2 балла, расчет pH раствора кислоты – 4 балла, объем раствора перманганата – 3 балла:

$$6 + 5 + 2 + 4 + 3 = 20 \text{ баллов.}$$